



HAL
open science

Étude de la dynamique de photodissociation de molécules ionisées en couche interne par spectroscopie de moment

Moustafa Zmerli

► **To cite this version:**

Moustafa Zmerli. Étude de la dynamique de photodissociation de molécules ionisées en couche interne par spectroscopie de moment. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS430 . tel-02506343v1

HAL Id: tel-02506343

<https://theses.hal.science/tel-02506343v1>

Submitted on 6 Jul 2020 (v1), last revised 12 Mar 2020 (v2)

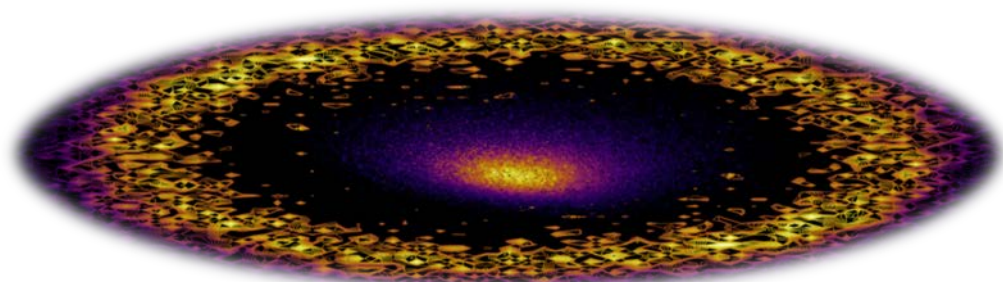
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale *de Chimie physique et de chimie analytique de Paris centre*
Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement / Relaxation de molécules excitées
en couche interne

Etude de la dynamique de photodissociation de molécules ionisées en couche interne par spectroscopie de moment



Par **Moustafa ZMERLI**

Thèse de doctorat de Chimie Physique

Dirigée par Marc Simon et Renaud Guillemin

Présentée et soutenue publiquement le 24/09/2019

Devant un jury composé de :

Marie Jardat	Professeur	Sorbonne Université	Président
Patrick Rousseau	Maître de conférences	Université de Caen	Rapporteur
Niloufar Shafizadeh	Directeur de recherche	Université Paris-Sud	Rapporteur
John Bozek	Chercheur	Synchrotron SOLEIL	Examineur
Marc Simon	Directeur de recherche	CNRS	Directeur de thèse
Renaud Guillemin	Chargé de recherche	CNRS	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Matière et rayonnement à Sorbonne Université. Je tiens tout d'abord à remercier Alain Dubois son ex-directeur et Richard Taieb son actuel directeur pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Le travail présenté dans ce manuscrit n'aurait pu être accompli sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes. Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury pour leur lecture attentive de ma thèse, leur présence et leurs remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance. Merci à Niloufar Shafizadeh et Patrick Rousseau d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi que John Bozek et Marie Jardat d'être les examinateurs lors de la soutenance.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse Marc Simon pour sa confiance, la vision globale de mon projet, ainsi que pour les nombreuses opportunités scientifiques et collaborations nationales et internationales auxquelles j'ai pu accéder.

Un grand merci à mon encadrant Renaud Guillemin avec qui j'ai beaucoup appris et qui m'a apporté un soutien considérable au cours de mon travail. Sa rigueur scientifique, ses encouragements et son sens de la pédagogie m'ont été fortement utiles tout au long de la thèse.

Je suis reconnaissant à Thierry pour le temps qu'il a passé avec moi à préparer CELIMENE que ce soit au laboratoire ou à SOLEIL.

Immense merci à l'ensemble des membres de notre équipe, Loïc, Iyas, Oksana, Maria Novella et Tatiana, pour leurs conseils précieux et pour les nombreuses discussions scientifiques.

Je veux également remercier l'ensemble du personnel du LCPMR (permanents, doctorants et postdocs) pour les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier l'équipe de la ligne de lumière GALAXIES du synchrotron SOLEIL : Jean-Pascal RUEFF, Denis Céolin, James Ablett et Dominique Prieur pour leurs aides lors de nos expériences à GALAXIES.

Je remercie du fond du cœur ma famille de m'avoir toujours soutenue et encouragée et plus particulièrement mes parents. Je leur en suis extrêmement reconnaissant.

Pour finir, je tiens à remercier ma compagne qui a fait preuve de patience et m'a épaulé quand j'en avais besoin.

Table des matières

Introduction générale.....	11
1. Introduction.....	16
1.1 Cadre général.....	16
1.2 Absorption d'un photon.....	17
1.2.1 Ionisation directe en couche interne.....	17
1.2.2 Section efficace d'absorption.....	18
1.3 Processus de relaxation.....	19
1.3.1 La fluorescence X.....	20
1.3.2 Le déclin Auger.....	20
1.3.3 La cascade Auger.....	23
1.4 Dissociation moléculaire.....	24
1.4.1 Compétition entre le mouvement des noyaux et la relaxation.....	27
1.5 Effets de l'interaction Post-collisionnelle.....	28
1.6 Références.....	30
2. Approche expérimentale.....	34
2.1 La spectroscopie du moment.....	34
2.1.1 Introduction : l'intérêt de la spectroscopie du moment.....	34
2.1.1 Positionnement de cette technique.....	35
2.2 Schéma du dispositif CELIMENE.....	36
2.2.1 Description et configuration générale.....	36
2.2.2 Double spectromètre du moment.....	37
2.2.3 Détecteurs sensibles en temps et en position.....	41
2.3 Mesure et traitement des données.....	46
2.3.1 Acquisitions des données.....	46
2.3.2 Traitement d'information et filtrage.....	50
2.4 Jet supersonique.....	53
2.4.1 Principe de détente supersonique.....	53
2.4.2 La réalisation du jet supersonique dans la chambre d'expansion.....	54
2.5 Sources de lumières.....	56
2.5.1 Synchrotron SOLEIL de troisième génération.....	56
2.5.2 Ligne de lumière GALAXIES.....	58
2.5.3 Quelques Problèmes techniques à haute énergie.....	60
2.6 Références.....	63

3. Transfert du moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger après l'ionisation de l'argon en couche 1s.....	67
3.1 Référentiels d'étude	68
3.1.1 Photoémission dans le référentiel du laboratoire	68
3.2 Interaction post-collisionnelle	70
3.2.1 Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire.....	72
3.2.2 Calcul théorique	73
3.2.3 Discussion des résultats	76
3.3 Conclusion	81
3.4 Références:	82
4. Dynamique de fragmentation de CS₂ ionisé en couche profonde.....	85
4.1 Dynamique de fragmentation à trois corps.....	85
4.2 Localisation et délocalisation d'un trou créé en couche interne.....	86
4.3 Triples coïncidences (ion-ion-ion).....	88
4.4 Energies cinétiques	89
4.5 Répartition des quantités de mouvement et des énergies cinétiques	91
4.5.1 Diagramme de Dalitz	92
4.5.2 Dissociation concertée et séquentielle selon le diagramme de Dalitz :	95
4.5.3 Diagramme de Newton	98
4.5.4 Dissociation concertée et séquentielle selon diagramme de Newton :	99
4.6 Séparation de fragmentation pour la voie (C ⁺ , S ²⁺ et S ⁺)	103
4.6.1 Distribution de l'énergie cinétique en fonction de l'angle θ	103
4.6.2 Informations géométriques et facteur de corrélation	108
4.7 Conclusion	114
4.8 Références	115
5. Dynamique de dissociation de CH₃I en couche 2p et 2s de l'iode	118
5.1 Ionisation en couche interne	119
5.1.1 Spectre d'absorption en couche 2p et 2s de l'iode.....	120
5.1.2 Capture électronique	121
5.2 Fragmentation de la molécule.....	123
5.3 Identification des voies de fragmentation.....	123
5.3.1 Spectre de simples coïncidences PEPICO	123
5.3.2 Spectre de doubles coïncidences PEPICO	125
5.3.3 Spectre de triples coïncidences PEPIPICO	130
5.4 Dynamique de fragmentation à trois corps.....	132
5.5 Répartition des quantités de mouvement et des énergies cinétiques	132
5.5.1 Diagramme de Newton :	132
5.5.2 Diagramme de Dalitz	135

5.5.3 Dalitz théorique.....	137
5.6 Calcul de trajectoire à N particules.....	138
5.6.1 Hamiltonien de N particules	138
5.6.2 Algorithme de Verlet	139
5.6.3 Explosion coulombienne de l'iodométhane.....	141
5.6.4 Comparaison des énergies cinétiques	144
5.6.5 Angle d'éjection des protons	152
5.7 Conclusion	158
5.8 Références	159
6. Conclusions et perspectives	162
Annexe A	166

Liste des figures

1-1	Mécanisme de relaxation d'une lacune en couche interne.	20
1-2	Rendements des processus Auger et de relaxation par fluorescence X.	23
1-3	Les processus des cascades Auger	24
1-4	Schéma de la dissociation d'une molécule diatomique	26
2-1	Aperçu de la configuration expérimentale.	37
2-2	Une coupe de double spectromètre CELIMENE.....	38
2-3	Distribution du temps de vol des électrons mesurés	40
2-4	Simulations SimIon de la trajectoire des électrons	40
2-5	Schéma de principe de fonctionnement de deux MCPs en chevron.....	45
2-6	Méthodologie d'acquisition des données	48
2-7	Exemple d'un schéma temporel des signaux	48
2-8	Image bidimensionnelle des ions de l'argon.....	49
2-9	Une représentation 2D de l'impact des ions	51
2-10	Diagramme d'énergie cinétique corrélées.....	52
2-11	Dessins schématiques qui illustrent la forme de jet du gaz.....	54
2-12	Représente un schéma du principe de l'expansion supersonique.....	56
2-13	Schéma de principe de l'installation du synchrotron SOLEIL	58
2-14	Simulations des énergies fournîtes par l'onduleur U20.....	60
2-15	L'installation de CELIMENE dans le Hutch.	61
2-16	Le taux de transmission de Kapton.....	61
2-17	Une image montrant les traces du faisceau sur la fenêtre en Kapton.	62
3-1	Définition de la distribution angulaire des particules.	69
3-2	Spectres expérimentaux de l'énergie des photoélectrons.	71
3-3	Spectre de temps de vol de l'argon ionisé à $h\nu=3216\text{eV}$	72
3-4	Projections des composantes P_x et P_y du moment des photoélectrons.....	77
3-5	Distribution angulaire du photoélectron.	78
3-6	Valeurs de β et $\Delta\beta$ mesurées pour les photoélectrons.....	80
4-1	Illustration de la géométrie d'équilibre de CS_2	85
4-2	Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire.	88
4-3	Distribution des énergies cinétiques (DEC) des trois fragments $\text{C}^{\text{p}+}$, S^+ et $\text{S}^{\text{q}+}$	90
4-4	Diagramme de Dalitz énergétique avec un repère cartésien tridimensionnel.....	92
4-5	Diagramme de Dalitz (Définition des axes).....	94
4-6	Orientations caractéristiques des vecteurs moments dans Dalitz.	95
4-7	Diagramme de Dalitz de la fragmentation à trois corps de CS_2	97
4-8	Représentation de Dalitz, cas de fragmentation séquentielle.....	98

4-9	Définition du diagramme de Newton.....	99
4-10	Diagrammes de Newton des trois voies de dissociation de CS_2^{n+}	102
4-11	Angle entre S^+ et S^{2+} , en fonction de l'énergie cinétique libérée	105
4-12	Comparaison de la distribution de l'Angle θ en fonction KER.....	106
4-13	Distributions des énergies cinétiques des ions C^+ et S^+	107
4-14	L'évolution de l'énergie cinétique de l'ion S^{2+}	108
4-15	Newton où le vecteur moment de S^{2+} est choisi comme référence.....	109
4-16	Newton pour la voie (C^+ , S^{2+} et S^+).	111
5-1	Section efficace totale de photoabsorption de l'iode et du carbone.....	119
5-1	Spectre d'absorption de l'iodométhane.	120
5-3	Carte 2D correspondante aux photoélectrons.	124
5-4	Spectre de temps de vol de l'iodométhane.....	124
5-5	Représentation 2D des temps de vol de l'ion C^{2+} et I^{5+}	126
5-6	PIPICO enregistrée suite à 10 eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$	127
5-7	TOF _{i1} - TOF _{i2} à 10 eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$	130
5-8	Newton pour la fragmentation de la molécule CH_3I	133
5-9	Newton pour différentes états de charge (I^{n+} , C^{m+}).....	134
5-10	Dalitz pour I^+ , C^+ et H^+ à 10eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$	135
5-11	Dalitz pour (I^{n+} , C^{m+}) à 10eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$	136
5-12	Comparaison de Dalitz théoriques et expérimentales	138
5-13	Trajectoires en 3D associées aux fragments I^+ , C^+ et $3H^+$	143
5-14	Dépendance temporelle des énergies du système.	144
5-15	Distributions d'énergie cinétique des fragments ioniques.....	147
5-16	Somme de l'énergie cinétiques du couple I^{n+} et C^{m+}	149
5-17	Distributions d'énergie cinétique des protons.	151
5-18	$\alpha(H, I)$, $\alpha(C, I)$ et $\alpha(C, H)$ pour le couple (I^+ , C^+ et H^+).....	154
5-19	Angle entre le proton et l'iode	156
5-20	Différentes géométries des ions formés de CH_3I	157
5-21	$\alpha(IC, H)$	157
6-1	PIPICO de dimer d'argon à 10 eV au-dessus du seuil $Ar1s$	165

Liste des tableaux

1-1	Durée de vie des Auger en (fs).	29
2-1	Potentiels appliqués sur les lentilles	41
2-2	L'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL.....	59
4-1	L'abondance relative des voies de dissociation de CS ₂	89
5-1	L'abondance relative des voies de dissociation de CH ₃ I.....	129
5-2	L'abondance relative des voies de dissociation de CH ₃ I.....	132

“ The knowledge of anything, since all things
have causes, is not acquired or complete
unless it is known by its causes.”

— Avicenna —

« ابن سینا »

Introduction générale

L'énergie déposée dans une molécule par impact électronique ou ionique ou par absorption de photons conduit à la rupture des liaisons chimiques et à la fragmentation de la molécule en fragments neutres ou chargés lorsque les particules ont une haute énergie. L'étude de ces processus permet de mieux comprendre différents phénomènes physiques et chimiques fondamentaux, tels que l'ionisation [1], [2] et la photodissociation [3], [4]. Par exemple, les molécules de notre atmosphère se dissocient après absorption des photons du soleil et la couche d'ozone empêche les photons ultraviolets émis par le soleil d'atteindre la surface de la Terre [5]. Ceci est important pour la vie sur cette dernière, car ces photons peuvent facilement détruire des molécules biologiques. Un autre phénomène où l'absorption de photons est importante pour la vie est la génération d'oxygène par les plantes par photosynthèse après l'absorption de la lumière visible. Ces exemples illustrent la nécessité de comprendre correctement et éventuellement de contrôler la physique sous-jacente de l'interaction lumière-matière. Depuis la découverte d'une "nouvelle forme de rayonnement" par W.C. Rontgen à Wurzburg en 1895 [6], les rayons X ont eu un impact considérable sur la science et sont largement utilisés dans de nombreux domaines allant de la physique à la biologie et les applications médicales. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courte longueur d'onde, comparables aux distances interatomiques des molécules. Cette propriété les rend aptes à résoudre la structure atomique de molécules via, par exemple, des techniques de diffraction des rayons X ou l'EXAFS. Les rayons X permettent de sonder des éléments spécifiques et de cibler des couches électroniques. Ils permettent aussi de sonder l'environnement chimique et peuvent révéler des informations sur l'état de l'oxydation et les liaisons chimiques. Les techniques de spectroscopie de rayons X sont devenues des méthodes essentielles en physique atomique et moléculaire ainsi qu'en physique de l'état solide et permettent d'étudier une vaste gamme de phénomènes.

L'émergence de sources de rayonnement de plus en plus avancées au cours des dernières décennies, comme les centres synchrotrons, les lasers à électrons libres ou les lasers à génération d'harmoniques, a rendu accessibles les courtes longueurs d'onde et a ouvert par la suite de nombreuses possibilités de recherche et d'applications, et le développement se poursuit.

L'interaction des atomes et des molécules avec la lumière engendre des processus qui sont caractérisés par les échelles de temps très courtes, de l'ordre de la femtoseconde. Des réactions chimiques résultent de la rupture et de la formation des liaisons, un processus dynamique qui est généralement déclenché par des modifications de la structure électronique d'une molécule et suivi du réarrangement qui s'ensuit. L'étude de la dynamique associée aux noyaux appartient au domaine de la femtochimie, un domaine bien établi qui, depuis plus de vingt ans, est capable de capturer et même de contrôler le mouvement nucléaire dans des réactions chimiques et des processus intramoléculaires [7]. Le domaine a obtenu une reconnaissance importante en 1999, lorsque Ahmed Zewail a reçu le prix Nobel de chimie « pour ses études sur les états de transition de réactions chimiques utilisant la spectroscopie femtoseconde » [8].

La photodissociation de molécules peut être considérée comme l'inverse d'une réaction chimique entre les deux fragments. La dissociation nécessite l'absorption d'un ou plusieurs photons avec une énergie totale supérieure à l'énergie de dissociation de la liaison moléculaire. L'étude de la photoionisation d'atomes ou de molécules en couche électronique profonde par des rayons X est un sujet qui se développe rapidement.

Dans ce travail, la dynamique d'ionisation et de fragmentation de petits systèmes moléculaires irradiés par un seul photon X-tendre (de 2 keV à 12 keV) est étudiée. Les molécules multiplément ionisées se dissocient via une multitude de voies différentes, produisant plusieurs fragments ioniques qui portent des informations reflétant à la fois la géométrie moléculaire initiale et la dynamique de relaxation. Dans les systèmes polyatomiques, la relaxation électronique lors de l'ionisation en couche profonde, et le mouvement nucléaire au cours de la fragmentation photo-induite se déroulent tous les deux à des échelles de temps comparables (femtosecondes), ce qui entraîne une dynamique complexe et corrélée entre des nombreuses particules. Dans cette étude, ces fragments sont détectés en coïncidence à l'aide d'un double spectromètre de moment 3D, capable d'analyser les électrons et les ions produits en coïncidence dans un événement de dissociation, déterminant ainsi l'état de charge final de l'ensemble du système, ainsi que les états de charge, les énergies cinétiques et les angles d'émission d'ions individuels.

Cette thèse est structurée de la manière suivante : Dans le premier chapitre, les principes fondamentaux de la photoionisation en couche interne et des processus de relaxation sont décrits pour les systèmes atomiques et moléculaires, en particulier le rôle de l'environnement moléculaire et l'interaction entre les particules chargées. Le deuxième chapitre décrit le principe de

spectroscopie de moment, de la configuration expérimentale et de la technique d'acquisition des données. Cela est suivi par une description des propriétés et des principes de fonctionnement de base du Synchrotron SOLEIL et de la ligne de lumière GALAXIES utilisée pour effectuer les mesures. Dans le troisième chapitre, les résultats expérimentaux portant sur le transfert du moment angulaire entre les électrons après l'ionisation de l'argon sont présentés. Ensuite, les études cinématiquement complètes de la dynamique de fragmentation moléculaire à trois corps de disulfure de carbone et de l'iodométhane sont expliquées dans les chapitres (4) et (5) respectivement. Enfin, le chapitre (6) résume les résultats obtenus et offre une perspective sur les expériences futures dans un domaine récent en pleine évolution.

Référence

- [1] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*. Saint Louis: Elsevier Science, 2014.
- [2] P. Agostini and G. Petite, “Multiphoton Transitions in the Ionization Continuum of Atoms,” in *Multiphoton Processes*, P. Lambropoulos and S. J. Smith, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, pp. 13–22.
- [3] R. Schinke, *Photodissociation dynamics: spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*, 1. paperback edition. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [4] H. Sato, “Photodissociation of Simple Molecules in the Gas Phase,” *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 9, pp. 2687–2726, Sep. 2001.
- [5] Y. L. Yung and W. B. DeMore, *Photochemistry of planetary atmospheres*. New York: Oxford University Press, 1999.
- [6] W. C. Röntgen, “Ueber eine neue Art von Strahlen,” *Ann. Phys.*, vol. 300, no. 1, pp. 12–17, 1898.
- [7] A. H. Zewail, “Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond †,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no. 24, pp. 5660–5694, Jun. 2000.
- [8] A. H. Zewail, “Laser Femtochemistry,” *Science*, vol. 242, no. 4886, pp. 1645–1653, Dec. 1988.

Chapitre 1

1. Introduction

L'objet de cette thèse est l'étude de la dynamique de dissociation de petites molécules en phase gazeuse induite par photoionisation en couche interne. Dans ce chapitre d'introduction, nous allons décrire les processus physiques de base dont la compréhension sera nécessaire à l'exposé de nos travaux : la photoionisation, la relaxation électronique, la dissociation moléculaire, ainsi que des processus d'interaction entre particules chargées tels que l'interaction post-collisionnelle et la répulsion coulombienne.

1.1 Cadre général

L'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière peut entraîner l'éjection d'un ou de plusieurs électrons liés dans le continuum, laissant la cible dans un état ionisé. On parle de photoionisation. Cela peut être causé par l'absorption d'un seul photon avec suffisamment d'énergie, ou par plusieurs photons dans le cas des sources intenses (lasers, FEL, etc.). La photoionisation est le processus dominant dans l'interaction de la lumière avec la matière dans le domaine d'énergie des rayons X. Ce n'est qu'aux énergies de photon élevées ≈ 100 keV et plus, que la diffusion Compton domine sur la photoionisation. Les études de photoionisation

sont devenues de nos jours un puissant outil de recherche en physique et chimie, que ce soit pour l'étude de la matière diluée ou condensée en raison du caractère sélectif, c'est-à-dire la sensibilité aux éléments chimiques constituant la matière, de la photoionisation et donc les possibilités qu'elle offre en terme de spectroscopie. Dans les molécules, la photoionisation conduit souvent à la fragmentation du système car elle dépeuple les couches de valence responsables des liaisons chimiques. Le processus est ainsi appelé photofragmentation ou photodissociation. Les électrons et les ions formés emportent des informations sur l'état du système, telles que la composition chimique, la structure électronique, les liaisons chimiques, ainsi que sur la dynamique des processus mis en jeu. Par conséquent, l'ionisation induite par l'absorption d'un photon a fait l'objet d'études approfondies utilisant des sources diverses. Un outil couramment utilisé de nos jours est le rayonnement synchrotron qui présente l'avantage d'être ajustable sur une large plage d'énergie et de délivrer de hautes intensités de rayonnement. Ainsi de très nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont pu être menées à partir de mesures réalisées grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron. Les processus fondamentaux déclenchés par l'absorption d'un photon dans le domaine des rayons X par des systèmes atomiques seront décrits dans les sections (1.2 et 1.3). Il est suivi d'une discussion sur les effets moléculaires, en particulier la fragmentation de molécules induite par les rayons X, dans la section (1.4).

1.2 Absorption d'un photon

1.2.1 Ionisation directe en couche interne

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe un photon d'énergie $\hbar\omega$, le système électronique peut subir une transition résonante entre le niveau initial E_i et le niveau final E_f si la condition $E_i - E_f = \hbar\omega$ est remplie. La raie spectrale correspondant à la transition discrète possède une largeur ΔE , reliée à la durée de vie Δt de l'état final par le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$. Si l'énergie des photons dépasse le potentiel d'ionisation E_i , un électron peut être émis dans le continuum avec l'excès d'énergie cinétique $E_c = \hbar\omega - E_i$ (figure 1-1 (a)). Le système atomique ou moléculaire est alors laissé dans un état ionisé qui peut être excité si l'électron éjecté provient d'une couche interne.



Pour donner un ordre de grandeur : concernant l'énergie des photons nécessaire pour ioniser un atome ou une molécule, les électrons de valence possédant une énergie de liaison d'une dizaine d'eV, ils sont les plus faciles à libérer dans le continuum. Cela rend l'ionisation de valence accessible avec, par exemple, des lasers ordinaire ultra-violets (UV).

Avec les photons d'énergie supérieure, l'ionisation des électrons en couche interne devient possible. L'énergie de photon requise pour exciter, par exemple, les électrons de la couche 1s du carbone est de 285 eV, pour l'argon elle est de 3200 eV, et pour le xénon de près de 35 000 eV.

1.2.2 Section efficace d'absorption

La probabilité de photoionisation d'un atome ou d'une molécule est donnée par la section efficace totale de photoionisation $\sigma(\omega)$, les sections efficaces de photoionisation partielle $\sigma_i(\omega)$ et les paramètres d'anisotropie angulaire $\beta_i(\omega)$, où i désigne l'électron ionisé dans une certaine sous-couche de l'atome [1]. L'anisotropie angulaire β est d'une importance cruciale pour de nombreuses études sur l'ionisation dans les systèmes atomiques et moléculaires. β est expliqué en détail dans chapitre (3), car elle joue un rôle important dans l'interprétation des résultats liés à l'effet post-collisionnel.

La probabilité de transition W_{if} de l'état initial vers l'état final est obtenue par la règle d'or de Fermi [2] :

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad 1-2$$

Où Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde de l'état initial et final et E_i et E_f sont valeurs propres associées à Ψ_i et Ψ_f respectivement. H est l'hamiltonien perturbatif.

Pour décrire l'interaction entre un atome et le champ électrique du rayonnement on utilise la jauge de Coulomb et H est donné par :

$$H = -\frac{q}{m_e} \vec{p} \cdot \vec{A} \propto \vec{\epsilon} \cdot \frac{\vec{p}}{m_e} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad 1-3$$

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

D'après la théorie des perturbations dépendant du temps, le terme $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})$ peut s'écrire en série de Taylor :

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

Lorsque la dimension de l'atome est considérée comme petite devant λ : $r \ll \frac{\lambda}{2\pi} \rightarrow \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) \sim 1$, il s'agit de l'approximation dipolaire. La section efficace partielle est alors donnée par :

$$\sigma_i(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega c} |\langle \Psi_f | \vec{r} | \Psi_i \rangle|^2 \quad 1-4$$

La section efficace totale est la somme des sections partielles $\sigma(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega)$. Elle est définie comme le nombre d'électrons ionisés par unité de temps divisé par le nombre de photons incidents par unité de temps et par unité de surface et a donc la dimension d'une longueur au carré - généralement indiquée en cm^2 ou en barn ($1\text{cm}^2 = 10^{24}$ barn).

1.3 Processus de relaxation

Après l'ionisation directe par des rayons X au-dessus du seuil, l'atome se trouve dans un état très excité avec une lacune en couche interne. Il existe une variété de processus de relaxation. Dans ces processus, le trou de la couche interne est comblé par un électron d'une couche externe et la différence d'énergie de liaison est dissipée principalement par le biais de deux mécanismes différents et concurrents : la fluorescence X et le déclin Auger.

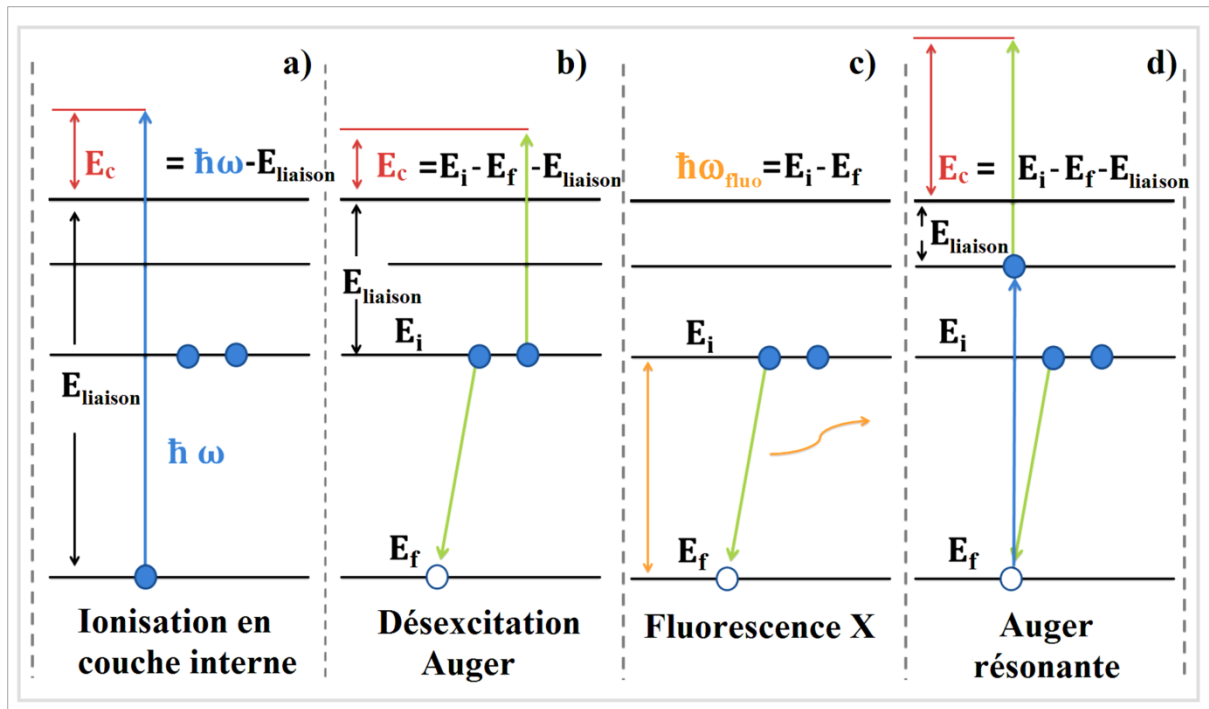
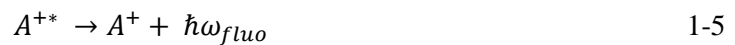


Figure 1-1 Mécanisme de relaxation d'une lacune en couche interne. **a)** Ionisation en couche interne. **b)** Désexcitation Auger. **c)** Fluorescence X. **d)** Processus Auger résonant.

1.3.1 La fluorescence X

C'est une désexcitation radiative qui peut se traduire par l'émission d'un photon X,



avec une énergie :

$$\hbar\omega = E_i - E_f, \quad 1-6$$

pendant qu'un électron d'une couche externe d'énergie E_i comble le trou de la couche interne au niveau d'énergie E_f (voir figure 1-1(c)). Pour ce processus de relaxation, les règles de sélection imposées par l'interaction dipolaire électrique s'appliquent. En outre, l'état de charge de l'atome reste le même, aucun autre électron n'étant éjecté dans le continuum.

1.3.2 Le déclin Auger

C'est un processus de relaxation non-radiative qui peut se traduire par l'émission d'un ou plusieurs électrons. Un électron de couche moins profonde comble la lacune initiale et un autre est éjecté dans le continuum en emportant avec lui l'excès d'énergie :



$$E_{cinétique} = E_{excès} = |E_i| - |E_f| - |E_{liaison}| \quad 1-8$$

Si l'excès d'énergie n'est pas seulement transformé en énergie cinétique d'électron Auger, mais également en partie en une excitation supplémentaire d'un électron de la couche externe, on parle alors de transition Auger-satellite. Dans un processus double Auger, l'excès d'énergie suffit à libérer deux électrons simultanément. La désexcitation Auger fait augmenter l'état de charge ionique d'une unité, pour le processus Auger simple et les satellites Auger, ou de deux unités dans le cas d'une émission double Auger. Le déclin Auger qui se produit par des transitions intra-couches est appelé Coster-Kronig.

On note également que si la lacune de la couche interne est créée par une excitation résonante au lieu d'une photoionisation au-dessus du seuil, la relaxation Auger suivante est appelée désexcitation Auger résonante et on forme dans ce cas un ion simplement chargé (figure 1-1(d)). La méthode traditionnellement utilisée pour nommer ces transitions consiste à donner le symbole de la couche ionisée, suivie par celui de la couche d'origine de l'électron qui remplit le trou et de la couche où l'électron Auger est libéré. La figure 1-1(b) illustre la désexcitation Auger KLL.

Les règles de sélection de l'effet Auger sont gouvernées par l'élément de matrice Coulombien qui sont beaucoup moins strictes que pour les règles de sélection dipolaires qui s'appliquent à l'émission d'un photon. Parfois, le terme autoionisation est également utilisé dans le cas du processus Auger résonant.

Les taux de transition Auger peuvent être calculés dans la théorie des perturbations, en faisant intervenir l'opérateur de Coulomb qui décrit l'interaction coulombienne entre les électrons impliqués :

$$C_{if} = \frac{4\pi^2}{h} \left| \langle \Psi_f \left| \frac{e^2}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \Psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \quad 1-9$$

Où $\langle \Psi_f \left| \frac{e^2}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} \right| \Psi_i \rangle$ est l'élément la matrice de l'interaction coulombienne entre les deux états initial et final décrits par les fonctions d'onde à deux électrons Ψ_i et Ψ_f et $\rho(E_f)$ est la densité d'états finaux [3]. Dans cette description, l'ionisation et la relaxation électronique sont

considérées en deux étapes distinctes. Si cela est justifié dans la plupart des cas lors d'une ionisation directe au-dessus du seuil, ça ne l'est pas dans le cas d'une excitation résonnante où les deux processus doivent être traités en une seule étape pour rendre compte des effets tels que la dispersion en énergie [4], les interférences vibrationnelles [5], ou encore la durée de vie effective [6]. L'interaction post-collisionnelle est un exemple de processus qui intervient au-dessus du seuil et nécessite de considérer ionisation et relaxation de manière couplée.

Les deux mécanismes de relaxation radiative et non radiative sont dépendants du numéro atomique Z . La figure 1-2 montre la compétition entre les processus Auger et la fluorescence X. Dans le cas de la relaxation d'une lacune créée en couche K, la probabilité de fluorescence augmente en Z^4 pour les atomes lourds [7], [8]. On remarque que pour les atomes légers, la désexcitation Auger est le processus dominant. Cependant, lorsque le système est déjà ionisé à des états de charge plus élevés, la décroissance par fluorescence devient plus probable, tandis que la décroissance d'Auger est moins probable en raison du nombre limité de transitions possibles avec un nombre réduit d'électrons.

Les deux courbes se croisent pour $Z=32$, ce qui correspond au Germanium. Dans notre étude nous allons nous intéresser à l'ionisation en couche interne de trois éléments: l'argon ($Z=18$) et le soufre ($Z=16$) en couche K, où la probabilité d'avoir de fluorescence X est de l'ordre de 10% [9], et l'iode ($Z=53$) en couche L où le rendement de fluorescence est aussi de l'ordre de 10%. Dans notre étude, la relaxation Auger est donc le processus dominant.

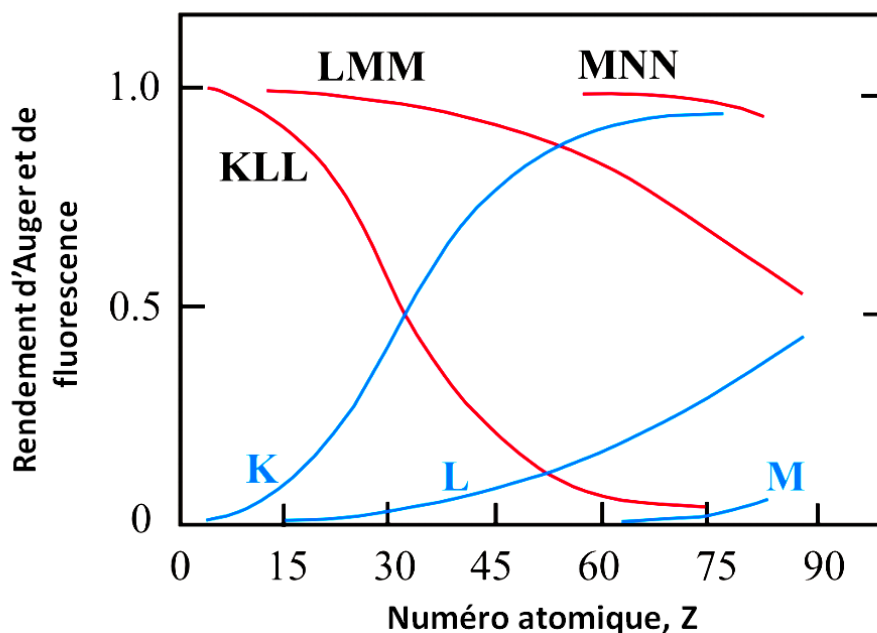


Figure 1-2 Rendements des processus Auger (rouge) et de relaxation par fluorescence X (bleu) en fonction du numéro atomique, Z, de l'élément pour la désexcitation d'une lacune en couche K, L et M [10].

1.3.3 La cascade Auger

L'excitation ou l'ionisation en couche profonde rend la relaxation d'un atome ou d'une molécule par une succession d'émission Auger très probable. La cascade Auger peut arriver dans les cas où une lacune initiale en couche interne est comblée par un électron provenant d'une autre couche interne moins profonde. Les nouvelles lacunes créées en couche interne peuvent donner lieu aux mêmes mécanismes de désexcitation que ceux décrits ci-dessus jusqu'à ce que le système soit totalement relaxé. Comme la relaxation Auger augmente la charge d'une unité, le nombre total de charges augmente à chaque étape. Les cascades Auger peuvent ainsi conduire à de hauts niveaux d'ionisation en quelques étapes seulement et produire des ions multiples chargés. Les cascades Auger dans un atome qui possède trois couches principales K, L et M, par exemple l'argon, peuvent être initiées par la création d'un trou en couche K ou L. Celles-ci peuvent être remplies par plusieurs désexcitations impliquant les électrons des autres couches moins profondes L et M (figure 1-3). L'absorption d'un seul photon dans une couche interne peut ainsi conduire à un ion fortement chargé par ces processus complexes qui font intervenir plusieurs voies de relaxation [11].

Lorsque l'énergie de transition au cours d'une cascade Auger n'est plus suffisante pour libérer un électron, la désexcitation Auger n'est plus possible sur le plan énergétique et l'état excité se relaxe de manière radiative par émission de photon de basse énergie.

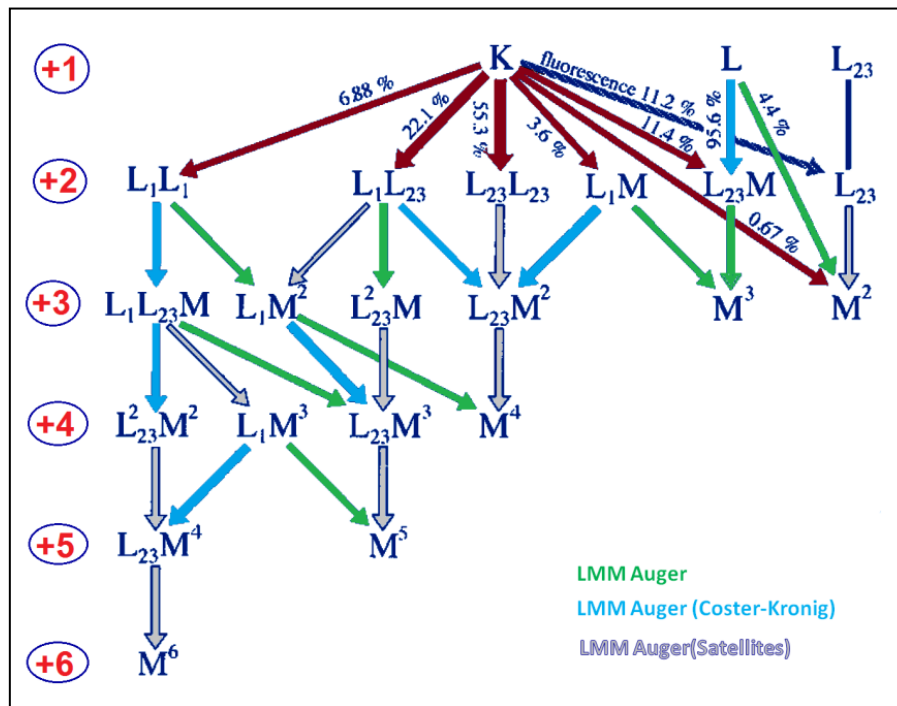


Figure 1-3 Schéma illustrant les processus des cascades Auger après relaxation d'un trou en couche K (1s), L_1 (2s) et $L_{2,3}$ ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) de l'argon. La charge totale est marquée en rouge pour chaque stade de relaxation. Figure extraite et adaptée de la référence [12].

1.4 Dissociation moléculaire

La photoionisation d'une molécule, en particulier en couches profondes, se déroule d'une façon similaire à l'ionisation d'un atome isolé. Les spectres de photoabsorption de rayons X des molécules montrent des résonances proches du seuil d'ionisation du cœur de ses composants atomiques [13]. Au sein d'une molécule, l'environnement chimique d'un atome influe sur l'énergie de liaison des électrons des couches internes et pour un même atome possédant des voisins différents, on observe ce qu'on appelle un déplacement chimique des seuils d'ionisation et des résonances associées. Ce décalage peut être observé dans les spectres d'absorption ou dans le spectre des photoélectrons émis par la même espèce atomique ayant des atomes voisins différents [14]. Une des conséquences de ce décalage est que l'énergie de photon peut être finement réglée pour cibler les couches internes d'un atome en particulier au

sein d'un édifice moléculaire [15], [16]. La photoabsorption est chimiquement sélective. Cette sélectivité peut entraîner une sélectivité dans la rupture des liaisons et dans les mécanismes de dissociation.

Des nombreuses études expérimentales ont été faites dans le but de déterminer l'existence de processus de dissociation sélectifs comme dans le $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ [17], les cloro-bromoalcanes [18], [19] et la formation de H_2^+ dans H_2O [20]. Cette sélectivité reste toutefois très restreinte car la relaxation redistribue les lacunes électroniques à travers tout l'édifice moléculaire. Les couches de valence responsables des liaisons chimiques ne sont pas localisées contrairement aux couches internes.

Les schémas de fragmentation dépendent généralement des états électroniques et, dans certains cas, du chemin d'ionisation. Dans le cas d'une ionisation multiple, les processus Auger en cascade sont responsables de l'éjection de nombreux électrons du système et des orbitales de valence. Cela entraîne la rupture des liaisons entre les constituants de la molécule. De plus, les charges positives multiples ainsi créées se repoussent électrostatiquement, ce qui aboutit à une dissociation, éventuellement à haute énergie cinétique, appelée explosion Coulombienne.

En raison des différentes échelles de temps des mouvements électroniques et nucléaires, on peut considérer que ce processus se déroule en deux étapes. Au cours de la première étape, l'ionisation entraîne la perte d'électrons dans un intervalle de temps de quelques femtosecondes. Ensuite, une dissociation se produit en formant diverses espèces ioniques dans une période de quelques centaines de femtosecondes. Cette approximation revient à négliger le mouvement nucléaire pendant tout le processus de relaxation électronique.

La figure 1-4 montre un exemple d'une molécule diatomique initialement ionisée MN, qui a perdu deux électrons. L'état final peut être soit un potentiel Coulombien pur avec deux ions impliqués ($\text{M}^+ + \text{N}^+$) « cas (a) », soit une dissociation avec une charge localisée sur l'un des fragments ($\text{M}^{2+} + \text{N}$) « cas (b) », ou un état dicationique non dissociatif « cas (c) ». Parfois, les courbes de potentiel $\text{M}^+ + \text{N}^+$ ne sont pas purement coulombiennes. L'énergie cinétique des fragments (indiquée à la figure 1-4) dépend de la forme de la courbe de potentiel et, pratiquement, il existe de nombreux états avec des surfaces de potentiel où les couplages électroniques, vibrationnels et rotationnels jouent un rôle important. Cela est particulièrement vrai lorsqu'on considère une fragmentation vers des ions simplement chargés. Dans certains cas, la

molécule très excitée ne se fragmente pas immédiatement mais subit des modifications géométriques dues au changement de configuration électronique. Les vibrations dans la molécule se produisent à une échelle de temps inférieure à la picoseconde et peuvent donc interférer avec les processus Auger qui se produisent à une échelle de temps à plusieurs dizaines de femtosecondes. En utilisant des sources de rayonnement de haute résolution comme les sources synchrotrons de troisième génération, il est possible de résoudre des structures vibrationnelles dans des spectres de photoabsorption et de photoélectrons [21]. Ceci est principalement dû au fait que la rotation est très lente à l'échelle de la picoseconde, et donc plus longue que tous les processus d'autoionisation. Par contre, quand l'excès d'énergie de photon est très élevé, quelques keV au-dessus du seuil, les effets rotationnels ne sont plus négligeables. Cela a été montré récemment par D. Céolin et al [22], qui ont observé une rotation moléculaire ultra-rapide induite par le recul sondée par l'effet Doppler rotationnel.

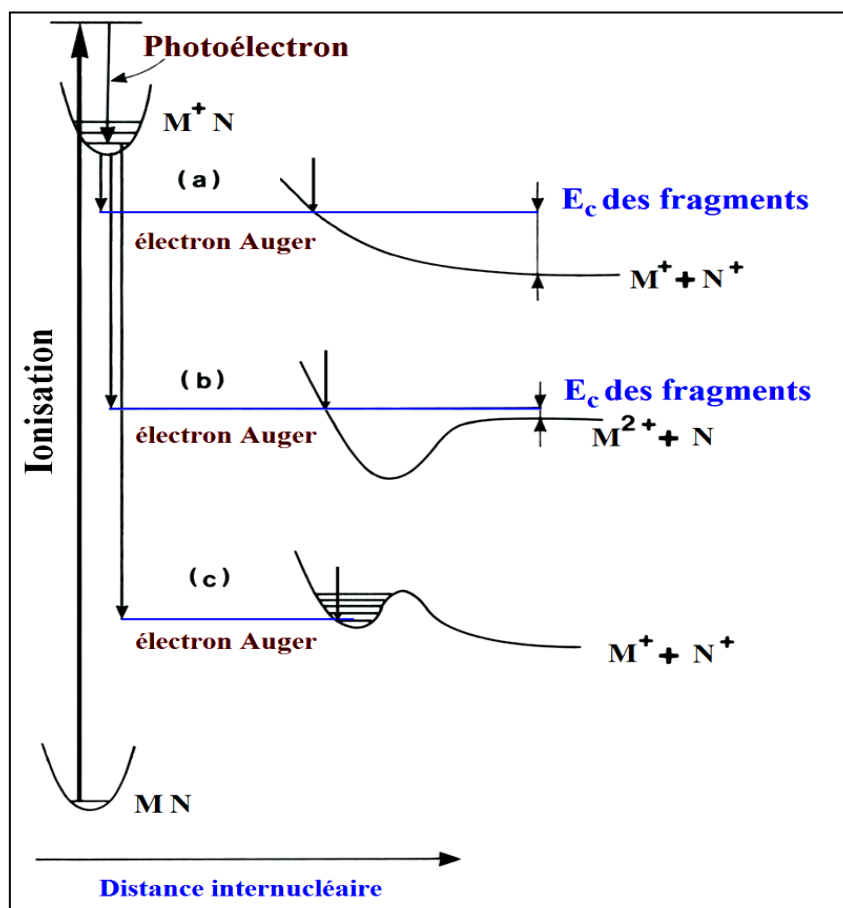


Figure 1-4 Schéma de la dissociation d'une molécule diatomique MN ionisée en couche interne qui subit une fragmentation après la désexcitation Auger: (a) explosion de Coulombienne pure; (b) dissociation avec une charge localisée sur une seule particule; (c) état non dissociatif. Figure modifiée [23].

1.4.1 Compétition entre le mouvement des noyaux et la relaxation

Lorsque l'énergie des photons est proche mais inférieure au seuil d'absorption, l'électron en couche interne n'est pas libéré dans le continuum mais il est promu vers une couche de valence ou une orbitale de Rydberg. On parle donc d'une excitation résonante. Les différences principales par rapport à une molécule ionisée en couche interne résident dans les effets qui se produisent avant la première désexcitation Auger résonant ou l'autoionisation. La molécule peut être soit dans un état lié, soit dans un état répulsif, ce qui peut être prédit en utilisant le modèle du cœur équivalent ou modèle « $Z + 1$ ». Cela permet à la molécule de changer de géométrie avant que l'éjection du premier électron. Dans l'approximation $Z + 1$, un atome excité en couche interne peut être considéré comme l'atome suivant dans le tableau périodique [24]. Un phénomène de dissociation ultrarapide a été mis en évidence au milieu des années 80 par P. Morin et I. Nenner [25], dans la molécule HBr après une excitation résonante de la couche 3d vers une orbitale non occupée : $4\sigma^*$ (LUMO). Cette orbitale où l'électron a été promu possède un caractère antiliant, ce qui mène la molécule dans un état dissociatif. Il y a compétition entre la relaxation Auger et l'élongation de la liaison chimique. Dans le cas de la molécule HBr, la molécule se dissocie avant que la désexcitation Auger commence. Cet effet a été observé sur d'autres systèmes moléculaires principalement dans le domaine des rayons X-mous : CH₃I, HI [26], CH₃Br [27], CH₃Cl, OCS [28] et H₂S [29], mais aussi à plus haute énergie dans le domaine des rayons x-tendres sur HCl [30]. L'observation du processus de fragmentation ultra-rapide est pour le moment restreinte à l'excitation résonante sous le seuil d'ionisation et il n'existe pas encore d'observation certaine de dissociation ultra-rapide au-dessus du seuil.

Dans le cadre de ce travail, les énergies des photons X sont choisies à plusieurs eV au-dessus du seuil correspondant à chaque couche interne de la molécule traitée. Les états électroniques formés après ionisation sont liés. Dans le cas le plus simple, la dynamique liée à une ionisation en couche interne peut être décrite comme des processus séquentiels, dans lesquels la désexcitation Auger se produit en premier, en produisant un ion parent multiplement chargé, qui se fragmente ensuite en raison de potentiels dissociatifs. Mais cette image simple peut être remise en question. Si on n'observe pas de dissociation ultra-rapide intervenant avant la relaxation Auger, il est toutefois possible que la molécule se déforme et commence à se fragmenter pendant un processus de relaxation Auger en cascade. Contrairement à la première étape de relaxation qui comble la lacune la plus profonde, une cascade s'étale dans le temps.

De plus, chaque étape produit des charges de plus en plus importantes qui se répartissent sur les différents atomes constituants qui se repoussent alors par répulsion coulombienne. On ne peut donc plus envisager la relaxation en cascade comme un processus purement statique du point de vue des noyaux mais comme un processus dynamique.

1.5 Effets de l'interaction Post-collisionnelle

La durée de vie des états électroniques ionisés ou excités détermine l'échelle de temps pendant laquelle se dérouleront les processus qui suivent la photoionisation du système atomique ou moléculaire. La photoionisation en couche interne a lieu à l'échelle de temps de la femtoseconde. En effet, la durée de vie d'une lacune créée en couche K est typiquement de l'ordre de quelques fs pour les éléments correspondant à la région des X-mous (le carbone par exemple) et de moins d'1 fs pour les couches plus profondes des éléments correspondant à la région des X durs ou tendres comme le xénon et l'iode. Un ensemble de durées de vie moyennes de quelques éléments utilisés dans ce travail est donné dans le tableau (1-1).

La relaxation du système ionisé en couche interne aboutit à l'émission des électrons dans le continuum : le photoélectron et un ou plusieurs électrons Auger. L'échelle de temps courte favorise l'interaction entre les différentes particules chargées (photoélectron, électron Auger, ion multiplement chargé) qui n'ont pas encore eu le temps de quitter le voisinage de l'atome ionisé. L'interaction coulombienne résultante entre ces particules s'appelle Interaction Post-Collisionnelle (PCI).

On peut distinguer deux cas extrêmes où cet effet a des contributions importantes :

Le premier suppose que le photoélectron et l'électron Auger sont émis avec des énergies similaires, à haute énergie de photon, et interagissent. L'indiscernabilité de ces deux électrons conduit à des interférences qui se traduisent par un déplacement en énergie cinétique et par une perturbation de la distribution angulaire. L'indiscernabilité produit une superposition d'états des deux électrons. Dans le deuxième cas, pour une énergie du photon proche du seuil d'ionisation, le photoélectron est émis avec une faible énergie et l'électron Auger est émis à son tour avec une grande énergie cinétique qui lui permet de rattraper le photoélectron et le dépasser. Le photoélectron suffisamment lent échange de l'énergie avec l'électron Auger rapide : le photoélectron perd de l'énergie, l'électron Auger en gagne. Le photoélectron conti-

nue à interagir avec le champ de l'ion qui a augmenté sa charge d'une unité et peut éventuellement être recapturé si l'échange d'énergie avec l'électron Auger est supérieur à son énergie cinétique initiale.

Ces deux cas ont été largement étudiés, depuis 30 ans, théoriquement [31]–[33] et expérimentalement [34]–[36] sur des atomes, et récemment sur des molécules [37].

Couche interne	K	L1	L2	L3	M1	M2	M3
Carbone	8.23						
Soufre	1.14	0.51	7.67	7.69			
Argon	1.11	0.37	5.75	5.6	5.2		
Iode	0.06	0.31	0.22	0.24	0.06	0.20	0.15
Xénon	0.06	0.33	0.22	0.23	0.06	0.19	0.14

Tableau 1-1 : Durée de vie des Auger en (fs) pour quelques éléments utilisés dans ce travail (référence [38]). Les durées de vie sont mesurées par la spectroscopie des électrons Auger (AES) où l'énergie du centre détermine les transitions Auger et la largeur est liée à la durée de vie par le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E(\text{eV}) \times \Delta t(\text{fs}) \geq 0.659$ (§ 1.2.1).

1.6 Références

- [1] Amusia, M. Y., *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, vol. (Chapter 1). Boston, MA: Springer US, 1996.
- [2] E. Fermi, “Quantum Theory of Radiation,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 4, no. 1, pp. 87–132, Jan. 1932.
- [3] W. Mehlhorn, “Atomic Auger spectroscopy: Historical perspective and recent highlights,” presented at the X-RAY AND INNER-SHELL PROCESSES: 18th International Conference, Chicago, Illinois (USA), 2000, pp. 33–56.
- [4] F. Gel'mukhanov and H. Ågren, “Raman, non-Raman, and anti-Raman dispersion in resonant x-ray scattering spectra of molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 54, no. 5, pp. 3960–3970, Nov. 1996.
- [5] S. Sundin *et al.*, “Collapse of Vibrational Structure in the Auger Resonant Raman Spectrum of CO by Frequency Detuning,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 8, pp. 1451–1454, Aug. 1997.
- [6] F. Gel'mukhanov, P. Salek, T. Privalov, and H. Ågren, “Duration of x-ray Raman scattering,” *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 1, pp. 380–389, Jan. 1999.
- [7] W. Bambynek *et al.*, “X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. 716–813, Oct. 1972.
- [8] R. Santra, “Concepts in x-ray physics,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 42, no. 16, pp. 169801–169801, Aug. 2009.
- [9] A. Kahoul, A. Abassi, B. Deghfel, and M. Nekkab, “K-shell fluorescence yields for elements with $6 \leq Z \leq 99$,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, no. 3, pp. 369–377, Mar. 2011.
- [10] D. Attwood and A. Sakdinawat, *X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2017.
- [11] J. C. Levin *et al.*, “Argon-photoion–Auger-electron coincidence measurements following K -shell excitation by synchrotron radiation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 8, pp. 988–991, Aug. 1990.
- [12] U. Alkemper, J. Doppelfeld, and F. von Busch, “L 23 – M M Auger spectrum of K -ionized argon: Decomposition by electron-ion and electron-electron coincidence techniques,” *Phys. Rev. A*, vol. 56, no. 4, pp. 2741–2749, Oct. 1997.
- [13] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, vol. (Chapter 2). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [14] K. Siegbahn, “Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 709–728, Jul. 1982.
- [15] W. Eberhardt *et al.*, “Site-Specific Fragmentation of Small Molecules Following Soft-X-Ray Excitation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 14, pp. 1038–1041, Apr. 1983.
- [16] A. V. Golovin *et al.*, “Observation of Site-Specific Electron Emission in the Decay of Superexcited O 2,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 23, pp. 4554–4557, Dec. 1997.

- [17] J. M. Chen, K. T. Lu, J. M. Lee, C. I. Ma, and Y. Y. Lee, "State Selective Enhanced Production of Excited Fragments and Ionic Fragments of Gaseous $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ and Solid-State Analogs following Core-Level Excitation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 24, p. 243002, Jun. 2004.
- [18] C. Miron, M. Simon, N. Leclercq, D. L. Hansen, and P. Morin, "Site-Selective Photochemistry of Core Excited Molecules: Role of the Internal Energy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 19, pp. 4104–4107, Nov. 1998.
- [19] K. Le Guen *et al.*, "Influence of formation path on the $\text{CH}_2\text{BrCl}_2^+$ dissociation dynamics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 8, p. 084302, Aug. 2005.
- [20] M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdell, and U. Becker, "Resonant photofragmentation of water at the oxygen *K* edge by high-resolution ion-yield spectroscopy," *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 1, pp. 300–306, Jan. 1999.
- [21] U. Hergenhahn, "Vibrational structure in inner shell photoionization of molecules," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 37, no. 12, pp. R89–R135, Jun. 2004.
- [22] D. Céolin *et al.*, "Recoil-induced ultrafast molecular rotation probed by dynamical rotational Doppler effect," *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 116, no. 11, pp. 4877–4882, Mar. 2019.
- [23] I. Nenner and P. Morin, "Electronic and Nuclear Relaxation Of Core-Excited Molecules," in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, vol. (Chapter 9), U. Becker and D. A. Shirley, Eds. Boston, MA: Springer US, 1996, pp. 291–354.
- [24] J. M. Hollander and W. L. Jolly, "X-ray photoelectron spectroscopy," *Acc. Chem. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 193–200, Jun. 1970.
- [25] P. Morin and I. Nenner, "Atomic Autoionization Following Very Fast Dissociation of Core-Excited HBr," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 18, pp. 1913–1916, May 1986.
- [26] P. Morin and I. Nenner, "Photoionization Decay of Core Excited Molecules," *Phys. Scr.*, vol. T17, pp. 171–176, Jan. 1987.
- [27] I. Nenner, P. Morin, P. Lablanquie, M. Simon, N. Levasseur, and P. Millire, "Photodissociation of core excited molecules," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 52, pp. 623–648, Jan. 1990.
- [28] M. Magnuson *et al.*, "Competition between decay and dissociation of core-excited carbonyl sulfide studied by x-ray scattering," *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 6, pp. 4281–4287, Jun. 1999.
- [29] H. Aksela, S. Aksela, A. Naves de Brito, G. M. Bancroft, and K. H. Tan, "Decay channels of core-excited H_2S studied by synchrotron-radiation-excited photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. A*, vol. 45, no. 11, pp. 7948–7952, Jun. 1992.
- [30] O. Travnikova *et al.*, "Hard-X-Ray-Induced Multistep Ultrafast Dissociation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, no. 21, p. 213001, May 2016.
- [31] K. Helenelund, S. Hedman, L. Asplund, U. Gelius, and K. Siegbahn, "An Improved Model for Post-Collision Interaction (PCI) and High Resolution Ar LMM Auger Spectra Revealing New PCI Effects," *Phys. Scr.*, vol. 27, no. 4, pp. 245–253, Apr. 1983.
- [32] D. Dill, A. F. Starace, and S. T. Manson, "Effects of anisotropic electron-ion interactions in atomic photoelectron angular distributions," *Phys. Rev. A*, vol. 11, no. 5, pp. 1596–1606, May 1975.

- [33] S. T. Manson and A. F. Starace, “Photoelectron angular distributions: energy dependence for s subshells,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 389–405, Apr. 1982.
- [34] F. Penent *et al.*, “Dynamics of electron emission in double photoionization processes near the krypton 3d threshold,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, no. 4, p. 045002, Feb. 2008.
- [35] K. Ueda *et al.*, “Threshold behaviour of the multiply-charged photoion yields near the Ar K edge,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 24, no. 3, pp. 605–613, Feb. 1991.
- [36] J. Palaudoux *et al.*, “Valence Auger decay following 3 s photoionization in potassium,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, no. 1, p. 012510, Jul. 2015.
- [37] L. Gerchikov and S. Sheinerman, “Post-collision-interaction distortion of low-energy photoelectron spectra associated with double Auger decay,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, no. 2, p. 022503, Aug. 2011.
- [38] J. L. Campbell and T. Papp, “WIDTHS OF THE ATOMIC K–N7 LEVELS,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 77, no. 1, pp. 1–56, Jan. 2001.

Chapitre 2

2. Approche expérimentale

Dans ce chapitre, nous allons voir en détails le principe de la spectroscopie du moment et les éléments qui constituent le dispositif expérimental utilisé pendant nos mesures. Nous allons décrire d'abord le système de détection utilisé. Ensuite, la production de la cible par un jet supersonique, enfin la source de lumière utilisée.

2.1 La spectroscopie du moment

2.1.1 Introduction : l'intérêt de la spectroscopie du moment

Cette partie décrit le principe de spectroscopie de moment étendu, dans le cadre de ce travail, à l'étude des effets dynamiques lors de la photoionisation en couche interne de molécules polyatomiques par rayonnement synchrotron.

L'absorption non résonante d'un photon de haute énergie (quelques keV) par une molécule amène à la formation d'un ion moléculaire avec une lacune en couche interne. La fragmentation de ce dernier peut se produire de diverses manières suite à la relaxation de la lacune. Pour explorer la dynamique mise en jeu, il est utile de détecter les ions et les électrons formés. Cela nécessite des expériences de coïncidences. L'identification des fragments ioniques nous permet de déterminer la population des états intermédiaires excités de l'ion (ou des ions) en mesurant son (leur) énergie cinétique. La connaissance du vecteur vitesse des particules formées nous permet de reconstruire leur trajectoire, ce qui nous donne des informations utiles sur la dynamique de dissociation. De plus, la corrélation des moments linéaires entre les ions formés nous permet d'identifier la nature, concertée ou séquentielle, du processus.

Ces observables peuvent être obtenues, avec une haute précision, en utilisant la spectroscopie de moment [1]. Nous pouvons également, grâce à cette technique, avoir une information sur l'angle d'éjection des ions et déterminer la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire et en utilisant une méthode de corrélations vectorielles.

2.1.1 Positionnement de cette technique

La Spectroscopie du moment (ou Momentum Spectroscopy) utilisée actuellement par plusieurs groupes de recherche est en constante évolution. Plusieurs améliorations récentes ont été faites pour augmenter la performance de ce type d'imagerie [2][3][4]. La technique est utilisée sur différents types de sources telles que : les centre de rayonnement synchrotron [5], les lasers à électron libre [6], les sources HHG [7] et la collision avec des électrons ou des ions [8]. Cette technique d'imagerie tridimensionnelle de haute résolution est basée sur la mesure du temps de vol et de la position d'impact sur le détecteur des particules chargées. Le concept de temps de vol a été mis en place dans les années 50. L'idée générale repose sur l'accélération des particules chargées par un champ électrostatique entraînant leur dispersion dans le temps en raison de leurs différentes masses et charges, et qui permet à la fin de produire un spectre de masse en fonction du temps. Le concept de base est de détecter simultanément les fragments chargés positivement (les ions) et négativement (les électrons) issus d'un même événement d'ionisation, afin de reconstruire leurs trajectoires à partir d'une image tridimensionnelle de leur vecteur vitesse. La distribution angulaire des fragments éjectés peut également être déterminée, ce qui nous donne des informations sur l'alignement de la molécule au cours et après les processus de relaxation.

Dans ce travail, nous nous intéressons à étudier la photoémission et la photofragmentation lors de la photoionisation en couche interne des molécules. Pour cela, nous avons utilisé un double spectromètre dédié aux mesures de coïncidences électrons-ions.

2.2 Schéma du dispositif CELIMENE

2.2.1 Description et configuration générale

Notre dispositif expérimental CELIMENE, Coïncidence Electron Ion Moment Energie, a été développé en 2010 au cours de la thèse de Cédric Bomme[5]. Il est basé sur la méthode de corrélation vectorielle mise au point à la fin des années 90 par différents groupes [1][9][10]. Cette technique permet de déterminer les corrélations du vecteur moment entre les particules chargées émises lors de la photoionisation d'espèces en phase gazeuse en mesurant les vecteurs de vitesse de chaque particule (ions et électrons) détectés en coïncidence.

Il se présente comme une enceinte sous vide, constituée de deux chambres principales notées A et B : une chambre d'expansion "A" où le jet moléculaire supersonique est préparé suivant une expansion adiabatique et une chambre d'analyse "B" contenant le double spectromètre (Figure 2-1). Les différentes composantes du montage du spectromètre sont décrites ci-dessous.

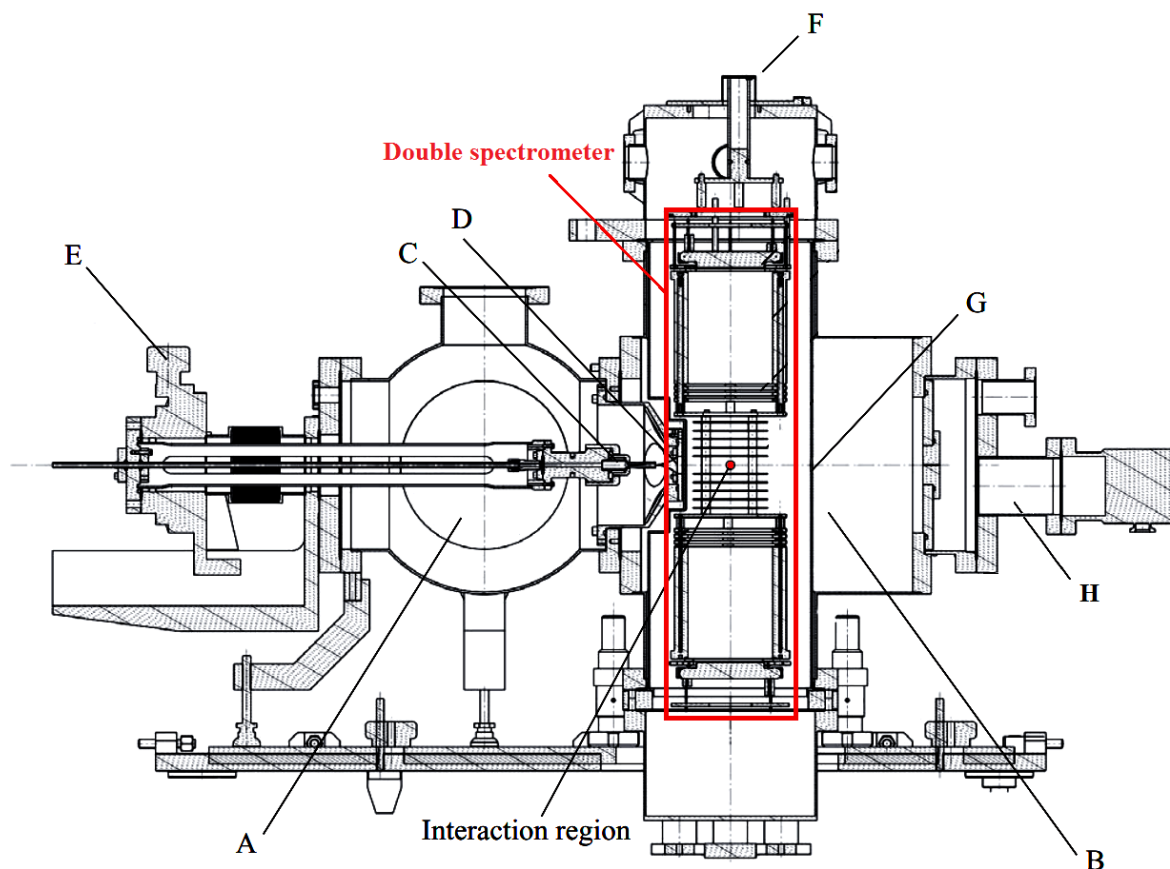


Figure 2-1 Aperçu de la configuration expérimentale. **A** : chambre d'expansion (10^{-4} mbar). **B** : chambre d'interaction (10^{-8} mbar). **C** : buse. **D** : écorceur. **E** : manipulateur-XYZ. **F** : manipulateur linéaire. **G** : blindage en μ -métal. **H** : dump pour le jet de gaz.

Le jet moléculaire, produit de façon continue dans la chambre d'expansion, pénètre dans la chambre d'analyse et croise le faisceau lumineux au centre de la zone d'interaction. Le volume d'interaction résultant est d'environ $0,1 \times 1 \times 3 \text{ mm}^3$. L'axe x est défini le long du jet supersonique, l'axe y est pris dans le sens opposé du faisceau et l'axe z est orienté vers la direction du champ d'extraction appliqué (Figure 2-2). Ces trois axes constituent le référentiel du laboratoire. Le manipulateur linéaire ('F', Fig. 2-1) permet de modifier la position verticale du spectromètre pour un alignement correct par rapport au volume d'interaction. Le μ -métal ('G', Fig. 2-1) constitue un blindage cylindrique pour atténuer le champ magnétique externe, terrestre ou résiduel causé par l'environnement instrumental, qui peut affecter le mouvement des électrons.

2.2.2 Double spectromètre du moment

Comme expliqué précédemment, l'étude de la dynamique de fragmentation moléculaire et la formation des fragments ioniques après l'ionisation par un photon nécessite généralement des expériences de coïncidence. Pour ces mesures, nous utilisons un double spectromètre alternatif au système COLTRIMS[1][11][12] (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy), purement électrostatique. Nous n'utilisons pas de champ magnétique. Dans ce type d'expérience, le temps de vol mis par un fragment pour arriver au détecteur est lié directement à son rapport masse sur charge ($T \approx (m/q)^{1/2}$). Il s'agit d'une technique de spectroscopie de masse dont la particularité est qu'elle est définie par le temps de vol.

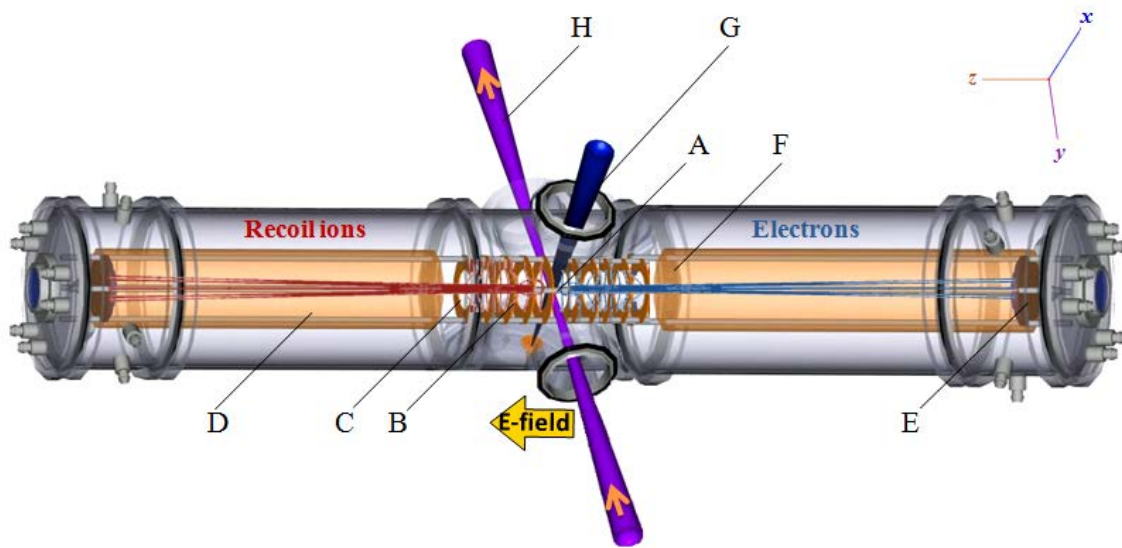


Figure 2-2 Une coupe de double spectromètre CELIMENE. **A** : zone d'interaction. **B** : lentilles d'extraction. **C** : lentilles de relocalisation. **D** : tube de vol. **E** : détecteur sensible en position (*MCP + DLD*). **F** : grille (90% de transmission). **G** : jet moléculaire. **H** : faisceau de lumière.

Les électrons et les ions sont produits dans la zone d'interaction. Ils sont accélérés dans le sens opposé après l'extraction grâce à un champ électrostatique uniforme créé par deux chaînes des lentilles électrostatiques ('H', Fig. 2-2) polarisées avec des tensions opposées : 7 lentilles d'extractions d'une longueur totale de 75 mm. Une grille à haute tension de 90% de transmission montée après la 7ème lentille empêche la pénétration du champ dans le tube de vol et définit les limites de la région d'extraction. Ensuite, ces particules accélérées traversent le tube de vol (150 mm de longueur) ('D', Fig. 2-2), sans champ, afin d'être dispersée dans le temps. Une deuxième grille est montée à l'extrémité du tube pour empêcher la pénétration du champ qui vient du détecteur placé à côté de tube de vol. Il est important de noter que le champ électrostatique d'extraction doit être suffisamment fort afin de collecter tous les fragments avec un angle solide de détection 4π stéradians. Les particules sont collectées à la sortie par des détecteurs Micro Chanel Plates (MCP) de 80 mm de diamètre et Delay Line Anode (DLD) ('E', Fig. 2-2), placés à 10 mm derrière la grille de sortie du tube de vol. A l'arrivée des particules sur le détecteur, elles entrent en collision avec les MCPs qui amplifie le signal d'un facteur 10^6 afin qu'il soit mesurable. La position d'impact de chaque particule est enregistrée à l'aide de lignes à retard commerciales [13]. Au final, la position d'impact des particules x et y et leur temps de vol T sont enregistrés.

Ce mode de fonctionnement simple du spectromètre s'appelle "McLaren", car il satisfait les conditions de Wiley McLaren [13]. On l'appelle aussi mode "sans focalisation". Dans ces

conditions, il suffit de combiner les deux observable, temps du vol et position, pour déduire les composantes du vecteur vitesse, en prenant en considération les équations classiques qui décrivent le mouvement des particules chargées dans un champ électrique. Les composantes V_x et V_y sont exprimées en fonction du temps de vol et des coordonnées (x,y) [14].

$$V_x = \frac{x-x_0}{T} \quad 2-1$$

$$V_y = \frac{y-y_0}{T} \quad 2-2$$

x_0 et y_0 sont les coordonnées des centres des distributions spatiales. Par contre V_z s'exprime en fonction de ΔT avec $\Delta T = T - T_0$, où T_0 est le temps de vol seuil des particules lorsque leur vitesse initiale V_z est nulle.

$$V_z = -\Delta T \times \frac{q}{m} \times V_{ext} \quad 2-3$$

m et q correspondent respectivement à la masse et la charge de la particule considérée et V_{ext} est le potentiel d'extraction appliqué. Nous pouvons aussi déduire les composantes du vecteur moment (P_x , P_y et P_z) [10][11][15]. La figure 2-3 montre en plus que les particules émises vers le détecteur auront un temps de vol plus court que T_0 , et que les celles émises dans le sens opposé du détecteur auront un temps de vol plus court.

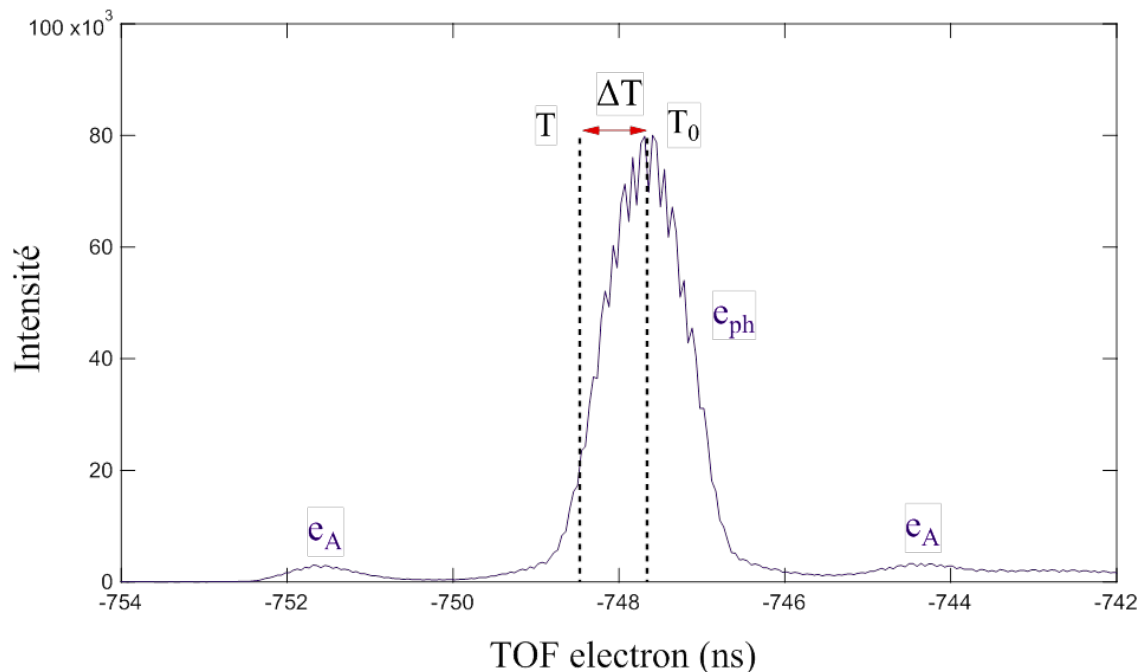


Figure 2-3 Distribution du temps de vol des électrons mesurés à 10eV au-dessus du seuil de couche 1s de l'argon.

La plupart du temps, on utilise le mode "avec focalisation". En pratique, on polarise deux lentilles de focalisation pour augmenter la collection des particules sans détériorer la résolution sur la mesure des composantes du vecteur vitesse V_x , V_y et V_z . En courbant la trajectoire des fragments, ces deux lentilles aident à préserver la collection complète de 4π avec un plus faible champ d'extraction. Le but est de créer un champ électrostatique inhomogène dans l'entrée de tube de vol sans dégrader le temps de vol [16]. Cet effet est discuté en détails par M. Lebech [15]. Contrairement à la technique "Velocity Map Imaging" [17] qui mesure uniquement la position d'impact, on doit ici trouver un compromis entre la dispersion temporelle et la résolution de l'image i.e. entre V_x , V_y et V_z . Cette focalisation est optimisée à l'aide d'un logiciel SimIon. À partir des simulations des trajectoires des particules dans le spectromètre on fixe les meilleures conditions d'utilisation de ce mode. La figure (2-4) ci-dessous présente un schéma de la géométrie complète de ce double spectromètre en mode focalisation.

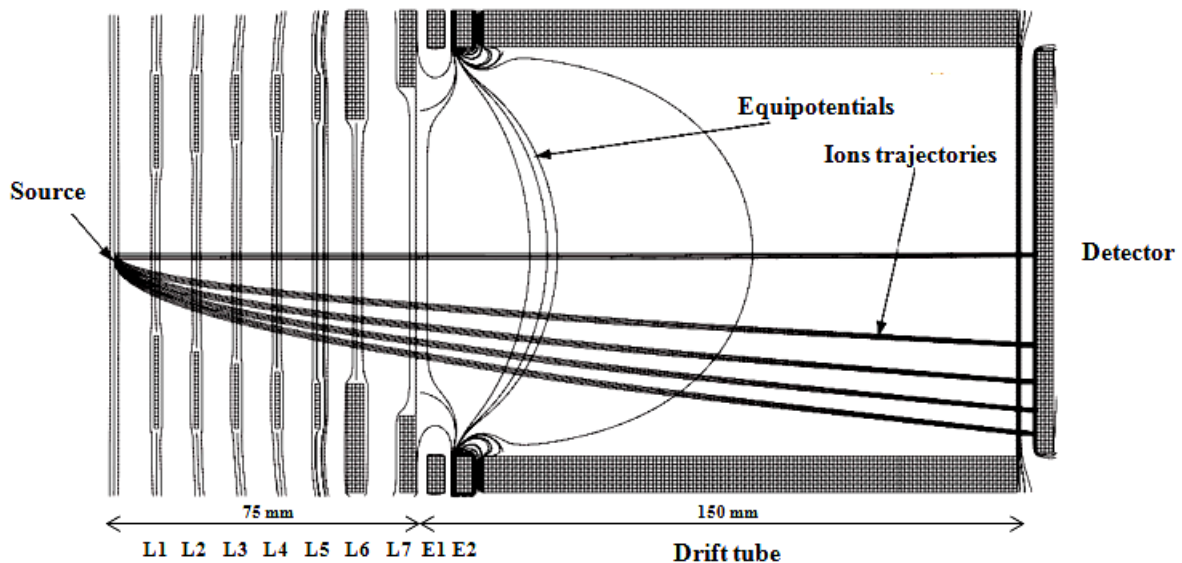


Figure 2-4 Simulations SimIon de la trajectoire des électrons avec un potentiel optimisé selon le mode "avec focalisation". La première série de **L1** à **L7** désigne les lentilles d'extraction. La deuxième série **E1** et **E2** est dédiée pour la refocalisation de la trajectoire des particules vers les MCPs.

Ce jeu d'optimisation modifie les potentiels appliqués :

En mode McLaren $V_{L7} = V_{E1} = V_{E2} = V_D = 7.5 \times V_{ext}$.

En mode focalisation $V_{L7} = 7.5 \times V_{ext}$, $V_{E1} = 22 \times V_{ext}$, $V_{E2} = 0$ et $V_D = 5.2 \times V_{ext}$.

Le tableau ci-dessous présente les différents voltages appliqués aux lentilles de double spectromètre CELIMENE pour un champ d'extraction 100V/cm [5].

	Eléments du spectromètre									
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	E1	E2	D
Z (mm)	10	20	30	40	50	60	75	78	85	92
Diamètre intérieur (mm)	40	49	54	59	64	64	80	100	100	100
Potentiel McL (v)	100	200	300	400	500	600	750	750	750	750
Potentiel Foc (v)	100	200	300	400	500	600	750	2200	0	520

Tableau 2-1 Potentiels appliqués sur les lentilles selon les deux modes : McLaren(McL) et focalisation(Foc). Pour un champ d'extraction $V_{ext} = 100V/cm$.

L'existence d'un champ électrique non uniforme dans le tube de vol modifie l'expression des composantes du vecteur vitesse obtenues à partir des observables x, y et T :

$$V_x = k \frac{x}{T(R)} \quad 2-4$$

$$V_y = k \frac{y}{T(R)} \quad 2-5$$

$$V_z = -\Delta T(R) \times \frac{q}{m} \times V_{ext} \quad 2-6$$

Où k est le facteur de focalisation "bending factor", $\Delta T(R) = T(R) - T_0$, R est le rayon des positions d'impact sur le détecteur et T_0 est le centre de la distribution des temps de vol mesurés. Cet ensemble d'équations inclue la correction sur le temps de vol en fonction du rayon d'impact, due au changement de la forme du champ électrostatique dans le tube de vol. Donc les particules se déplacent à différentes distances de l'axe central du spectromètre en raison de l'inhomogénéité du champ.

2.2.3 Détecteurs sensibles en temps et en position

La technique d'imagerie en 3D du vecteur moment s'appuie sur la détection du temps de vol et de la position d'impact des particules. Pour atteindre cet objectif, CELIMENE est équipé de

détecteurs sensibles en position développés par Roentdek[18]. Ils sont composés de deux parties:

- Deux galettes à micro-canaux (MCP) jouant le rôle d'amplificateurs électroniques et de détection du temps de vol.
- Une anode de lignes à retard (DLR) jouant le rôle de détection de position et du temps de vol.

Les informations obtenues sur le temps d'arrivée des fragments (temps de vol) via les MCPs associées à la reconstruction spatiale en 2D (x, y) par les lignes à retard permet de reconstruire une image 3D du vecteur vitesse.

2.2.3.1 Les galettes à micro-canaux (MCP) :

Les deux MCPs d'épaisseur 1.5 mm ont un diamètre actif de 75mm. Elles sont espacées de 0.25mm l'une de l'autre et montées en chevron [19]. Elles sont placées devant l'anode de ligne à retard de façon perpendiculaire. Les deux faces des MCP sont recouvertes d'une couche métallique fine pour former des électrodes, ces revêtements étant généralement à base de nickel (comme dans les revêtements Nichrome ou Inconel)[20] (figure 2-5: a). Chaque MCP est constituée de nombreux canaux qui sont essentiellement des multiplicateurs d'électron dont le rôle est d'augmenter l'amplitude du signal électronique. Ces canaux ont généralement une inclinaison de quelques degrés (8 degrés) pour assurer la collision des fragments avec la paroi. Ils ont typiquement entre 10 et 100 μm de diamètre. Un électron ou un ion, d'énergie suffisante, qui entre dans un des canaux de MCP provoque, par impact, l'émission d'électrons secondaires (figure 2-5: a). Ces derniers sont accélérés vers la deuxième MCP par un champ électrique dû à la haute différence de potentiel de $\sim 2400\text{V}$ appliqué entre la face avant de la première MCP et la face arrière de la deuxième. Ils percutent à leur tour la paroi des micro-canaux de la deuxième MCP et déclenchent l'émission d'autres électrons. Ce phénomène se répète en cascade et aboutit à la formation d'un nuage de dizaines de milliers d'électrons par effet avalanche. L'amplification globale atteint une impulsion de près de $\sim 10^6$ à 10^7 électrons en sortie des MCPs. Le but de cette amplification est de créer un signal électrique mesurable qui nous permet, grâce à sa haute résolution temporelle (10ps) et spatial ($\sim 100 \mu\text{m}$), de réaliser des mesures de coïncidences. Ce signal servira de START ou

de STOP dans la chaîne d'acquisition, selon les modes de traitement que nous discuterons dans la partie suivante. À la fin de ce processus d'avalanche, en sortie des galettes, la gerbe d'électrons est détectée par une anode constituée de lignes à retard.

2.2.3.2 Delay line anode (DLD-80):

La capacité d'impact multiple est très importante pour faire des expériences de coïncidences. Un "multi-hit" est un événement dans lequel plusieurs particules chargées arrivent sur les MCPs. Pour l'étude de la fragmentation moléculaire dans laquelle plusieurs ions sont produits, il est donc essentiel de disposer d'un système pouvant mesurer plusieurs impacts d'ions séparés par un temps très court.

Les DLD sont utilisés pour déterminer la position où une particule frappe le détecteur. Les électrons secondaires émis à l'arrière du MCP sont collectés sur un arrangement de deux réseaux orthogonaux de fil conducteur « lignes à retard », une ligne collectrice et une ligne de référence. Distancées l'une de l'autre par moins de 0.5mm, elles sont isolées électriquement. Chaque ligne à retard possède une longueur fixe d'à-peu-près 10 mètres et de diamètre de 0.05mm. Leur rôle est de collecter les impulsions d'électrons provenant du MCP[21].

Les réseaux de fil doivent avoir +250V par rapport à l'arrière de MCP, et la différence de potentiel entre les deux fils doit se situer entre 20V et 50V. Cette différence de potentiel entre les deux fils signal et référence permet, par soustraction entre les signaux électroniques mesurés sur les deux fils, de réduire l'impédance des signaux haute fréquence et d'éliminer le bruit électronique.

La gerbe d'électrons sortant de la galette et collectée par les lignes à retard se propage jusqu'à l'extrémité de chaque fil (figure 2-5: b). Le temps mort entre l'enregistrement de deux événements successifs est d'environ 50 ns. Cette différence est due à la collection des signaux positions par la ligne à retard qui a une longueur de ~40 ns.

La position (X, Y) du point d'impact d'un fragment détecté est liée à la différence de temps d'arrivée du signal aux extrémités pour chaque ligne à retard, indépendamment pour les deux dimensions :

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_0 + kx \cdot \frac{v}{2} (T_{X2} - T_{X1}) \\ y_0 + ky \cdot \frac{v}{2} (T_{Y2} - T_{Y1}) \end{bmatrix} \quad 2-7$$

Où x_0 et y_0 sont les coordonnées de la position du centre de MCP, kx et ky sont deux constantes de corrélation est environ égales à ~ 1 mais pas nécessairement identiques, v est la vitesse de propagation, T_{x1} , T_{x2} , T_{y1} et T_{y2} sont les quatre temps de parcours correspondants et X et Y sont les coordonnées d'impact d'une particule (ion ou électron). La somme du temps de parcours ($T_{X1} + T_{X2}$) ou ($T_{Y1} + T_{Y2}$) doit être constante, car c'est le temps de parcours total pour une ligne à retard de 10m. Elle est d'environ 40 ns.

Le temps de vol des fragments peut être obtenu directement à l'arrière des MCP, comme indiquée dans le paragraphe précédent, ou bien en calculant le temps moyen des quatre signaux de position :

$$T = \frac{1}{4} (X_1 + X_2 + Y_1 + Y_2) \quad 2-8$$

Donc les trois coordonnées cartésiennes (x , y et t) sont l'ensemble de données contenant les informations cinétiques des particules à partir desquelles le vecteur moment linéaire peut être dérivé.

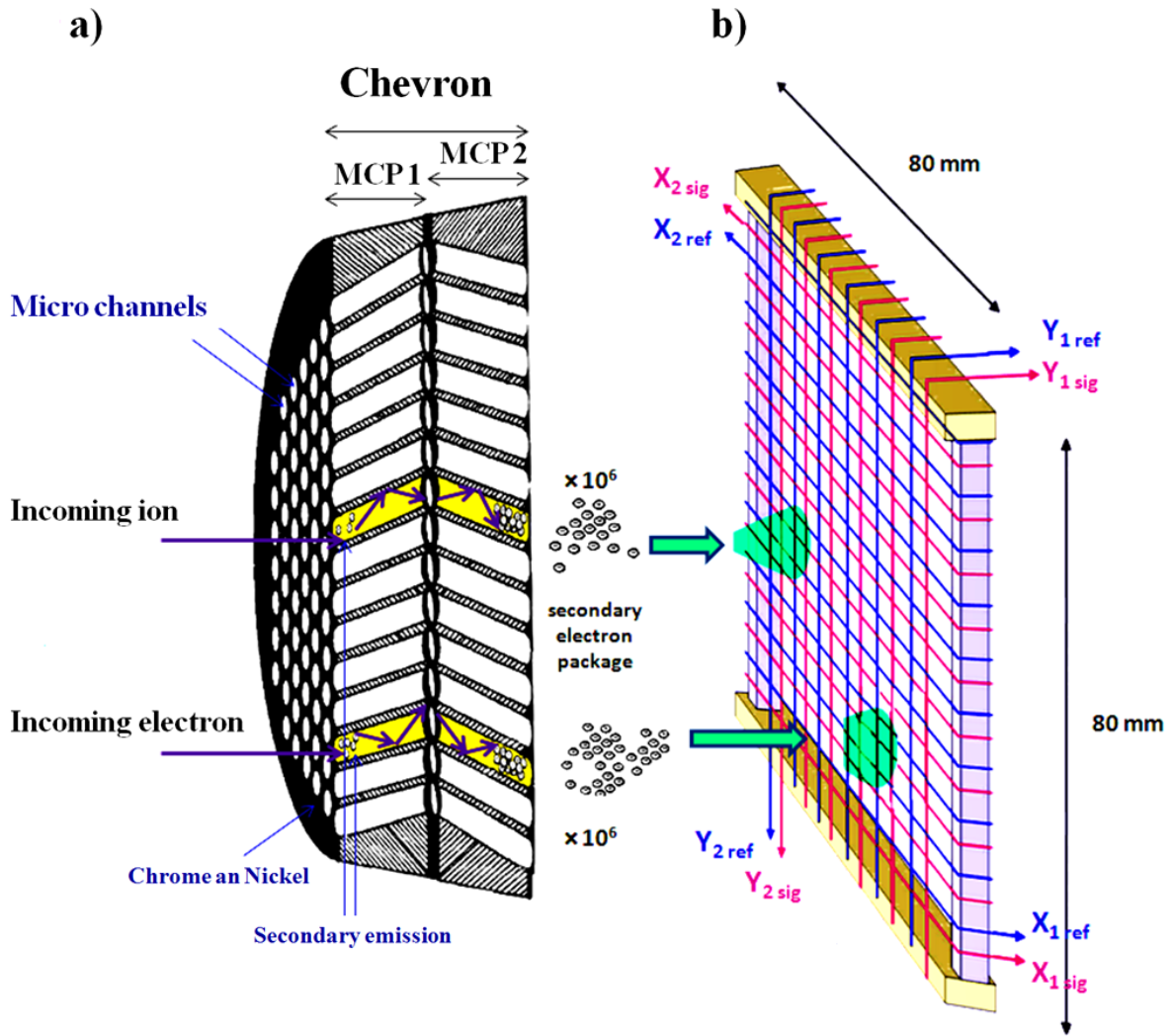


Figure 2-5 a) Schéma de principe de fonctionnement de deux MCPs placées en chevron. b) Schéma de principe de l'anode de ligne à retard. Une arrivée d'ions sur les plaques multicanaux sera amplifiée dans un nuage d'électrons qui est collecté par les deux bobines de fils orthogonaux. Dans chaque ligne à retard, le paquet d'électrons induit deux impulsions de courant qui se propagent aux deux extrémités des fils. La différence de temps d'arrivée des deux impulsions donne la position et leur moyenne donne le temps de vol.

2.3 Mesure et traitement des données

2.3.1 Acquisitions des données

Nous décrivons dans ce paragraphe les différentes étapes d'acquisition suivies par les événements sortants des MCP et des DLD. Le système utilisé pour effectuer l'acquisition a été développé par l'entreprise Roentdek[22].

Tous les signaux mesurés par notre système sont temporels, ils doivent être traités correctement pour éviter de collecter trop de données non corrélées ou des fausses coïncidences. L'acquisition des données est basée sur la comparaison des temps d'arrivée des signaux par rapport à une référence temporelle qu'on choisit selon le cas échéant. La figure 2-6 montre une vue schématique de la configuration électronique et la chronologie de l'enregistrement permettant l'acquisition des données. Les différents signaux multi-hits qui proviennent du détecteur sensible en temps et en position sont séparés en deux catégories :

- Signal galette: $T_{MCP}^{e/i}$.
- Quatre signaux de position provenant de la ligne à retard : $T_{X1sig/ref}^{e/i}$, $T_{X2sig/ref}^{e/i}$, $T_{Y1sig/ref}^{e/i}$ et $T_{Y2sig/ref}^{e/i}$.

Ces cinq signaux doivent être mis en forme pour être transformés en signaux logiques. Le module multivoies "ATR19 [22]" est spécialement conçu à cet effet. Il combine deux systèmes :

- Un préamplificateur (amplifie le signal faible jusqu'à $\times 200$)
- Un discriminateur à fraction constante "CFD" (discrimine les vrais signaux du bruit en réglant correctement le seuil). Il permet de faire la mise en forme des signaux à partir d'un certain seuil, afin qu'il les transforme en signaux NIM négatifs avec des propriétés de synchronisation presque indépendantes de la hauteur d'impulsion des signaux.

Nous pouvons obtenir les sorties analogiques des signaux amplifiés après l'ATR, avant l'étape CFD, pour contrôler le niveau de bruit et la qualité du signal de la ligne à retard.

Les signaux NIM rapides sont directement acheminés vers un convertisseur temps-numérique multi-canaux "TDC" (Time to Digital Converter) dont le rôle est de comparer les temps d'arrivée des signaux amplifiés. La carte TDC utilisée est un système TDC8HP (5 ns de temps mort entre deux hits sur chaque canal) développé par RoentDek. Il est basé sur la puce CERN HPTDC, offrant une résolution temporelle de 25 ps sur 8 canaux : Un canal est utilisé

pour déclencher le TDC, deux canaux pour les mesures TOF à partir des signaux du MCP, et quatre canaux sont réservés pour l'analyse de la position d'impact. Comme les voies d'enregistrement du TDC sont limitées, les signaux positions NIM $T_{X1}^{e/i}$, $T_{X2}^{e/i}$, $T_{Y1}^{e/i}$ et $T_{Y2}^{e/i}$ sont combinés par des voies logiques (OR) afin d'occuper que quatre voies.

Lorsqu'un électron est détecté par les MCP, une fenêtre temporelle est générée sous la forme d'un signal NIM (GATE1). La largeur temporelle de cette porte est réglée à 150 ns en mode 8 paquets du synchrotron ou 1100 ns en mode 1 paquet. Le déclenchement de l'enregistrement des signaux dépend effectivement du mode de répétition (nombre des paquets) de la source de lumière utilisée. En effet, l'arrivée du signal Bunch Marker (BM) pendant la fenêtre temporelle des électrons permet d'activer la deuxième porte (GATE 2) dont la largeur est fixée par le temps d'arrivée de l'ion le plus lent. Et cela dépend du champ d'extraction et du rapport m/q de l'ion. Le rôle de cette porte est d'envoyer un signal inhibiteur des DFC via un VETO sur GATE1. Lorsque le trigger détecte un bon événement (au moins un ion est arrivé dans la fenêtre temporelle), il déclenche la lecture du module TDC. Une fois que la fenêtre temporelle des ions est fermée indiquant la fin de la réaction, ce trigger active la réinitialisation du TDC et la suppression du signal inhibiteur des DFC limitant le nombre de déclenchements intempestifs par paquets consécutifs, et ainsi les fausses coïncidences.

On définit un $T_0 = 0$ ns, au moment où le signal de Bunch Marker est arrivé. Donc les autres signaux sont mesurés par rapport au signal BM. Les signaux électrons sont détectés avant, ils auront donc des temps de vol négatifs par rapport à T_0 (de même pour leurs positions). Tandis que les temps de vol des ions détectés après le BM sont toujours positifs, ainsi que leurs signaux de position (figure 2-7). Cette configuration nous permet de différencier les signaux des électrons et des ions qu'on a mixés sur les quatre voies disponibles du TDC.

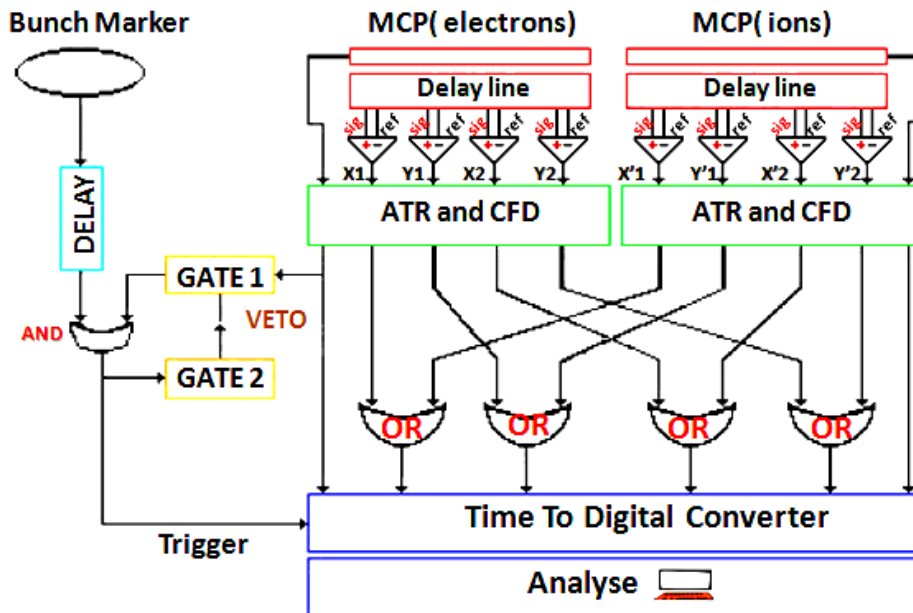


Figure 2-6 Méthodologie d'acquisition des données : montage électronique du système de détection multi-impact sensible à la position et au temps.

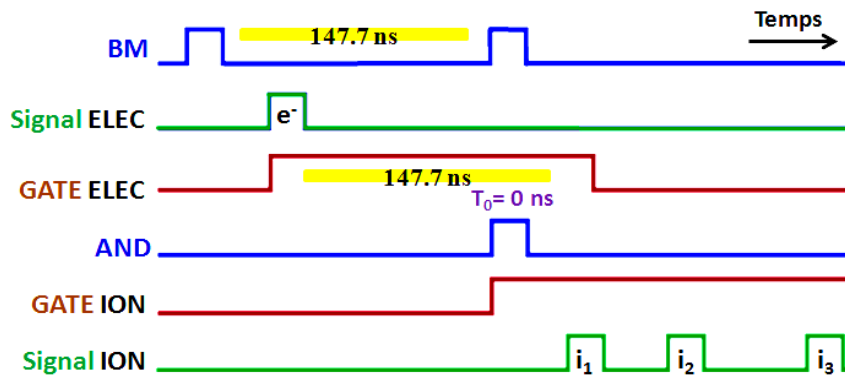


Figure 2-7 Exemple d'un schéma temporel des signaux provenant d'un événement coïncident utilisant le mode 8 paquets du synchrotron SOLEIL.

La résolution spatio-temporelle du dispositif expérimental est limitée par plusieurs aspects liés aux conditions expérimentales et instrumentales :

- L'amplitude du champ électrique d'extraction, qui doit être ajustée de manière à collecter les ions et les photoélectrons à 4π . La conception d'un double spectromètre im-

pose un champ d'extraction unique pour les électrons et les ions. L'application d'un champ fort permet de bien collecter un grand nombre de particules énergétiques. Mais elle s'accompagne d'une mauvaise résolution temporelle sur le TOF des électrons.

- Le volume source dans la zone d'interaction (dx, dy, dz) et la dispersion des vitesses des molécules parentes dans le jet (dv_x, dv_y, dv_z) affectent la résolution de la position d'impact des électrons et des ions sur le détecteur. Ce volume source résulte de l'interaction entre les deux faisceaux, la cible et le projectile. De plus, les deux grilles métalliques (avec $19 \mu\text{m}$ de largeur du fil et de pas de $344 \mu\text{m}$) placées devant chaque détecteur provoque une autre perte de la résolution spatiale. La figure 2-8 montre l'image de la position de l'ion d'argon (x_i, y_i). La résolution spatiale du détecteur avec le grille est estimé de $\approx 100 \mu\text{m}$.
- La résolution du système électronique (amplificateur, CFD, TDC...) et la taille du faisceau de lumière. La résolution temporelle « Δt » dépend de deux facteurs, la résolution du système électronique soit « Δt_{elec} » et la largeur du faisceau « Δt_{pulse} », avec :

$$\Delta t = \sqrt{(\Delta t_{pulse})^2 + (\Delta t_{elec})^2} \quad 2-9$$

La résolution du dispositif électronique est estimée de 160 ps , donc pour une résolution de 50 ps du faisceau la résolution électronique vaut $\approx 167 \text{ ps}$.

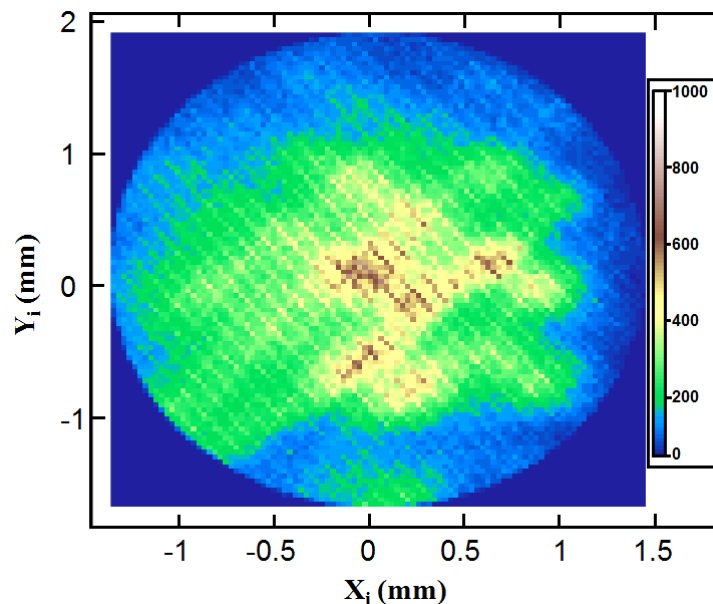


Figure 2-8 Image bidimensionnelle des ions de l'argon produits lors de la photoionisation en couche 1s, en présence d'une grille de pas de $344 \mu\text{m}$.

2.3.2 Traitement d'information et filtrage

L'exploitation directe et la collection des données à partir du TDC sont réalisées par le logiciel d'acquisition CoboldPC de RoentDek. Il est essentiel de collecter des nombreuses données, généralement plusieurs millions d'événements. L'analyse des données est faite par le logiciel "Igor". Le code d'analyse est développé par Renaud Guillemin qui a repris les principes du programme d'analyse développé dans le groupe de Danielle Dowek à Orsay.

Tous les signaux détectés sont temporels quel que soit leur type (signal de position ou du temps de vol). Ces données sont enregistrées sous la forme de tableaux multidimensionnels événement par événement. Plusieurs filtres sont appliqués afin d'analyser et trier les données :

- Un filtre est utilisé pour éliminer tous les signaux séparés de moins de 200 ns, qui sont généralement dû à la sur-oscillation (ou ringing effect) le long du câble. Par la suite, les signaux sur les différents canaux sont triés afin de reconstruire les événements réels. Pour une détection complète des particules, la somme de tous les signaux de position est une constante correspondant à la longueur des lignes à retard.
- Un second filtre est ensuite utilisé pour sélectionner les fragments en coïncidence selon leur temps de vol, tout en utilisant le rapport masse sur charge de chaque particule ($\sqrt{m/q}$). On définit deux bornes (supérieure et inférieure) qui correspondent au temps de vol des fragments sélectionnés puis on choisit le temps de vol des électrons associé à la voie de dissociation choisie. Les coïncidences enfin sont classées en trois catégories : coïncidences entre un électron et 1-ion, 2-ions ou 3-ions).
- Un troisième filtre consiste à déterminer le point d'origine du détecteur et à sélectionner la partie du jet qui contient les atomes froids (jet supersonique) et les séparer du gaz résiduel. La figure 2-9 montre une représentation 3D du jet détecté par les MCPs.

Une fois que seuls les événements de coïncidence physiquement significatifs sont triés et classés suivant leur temps de vol, les énergies cinétiques, les vecteurs moments et les distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire sont déduits.

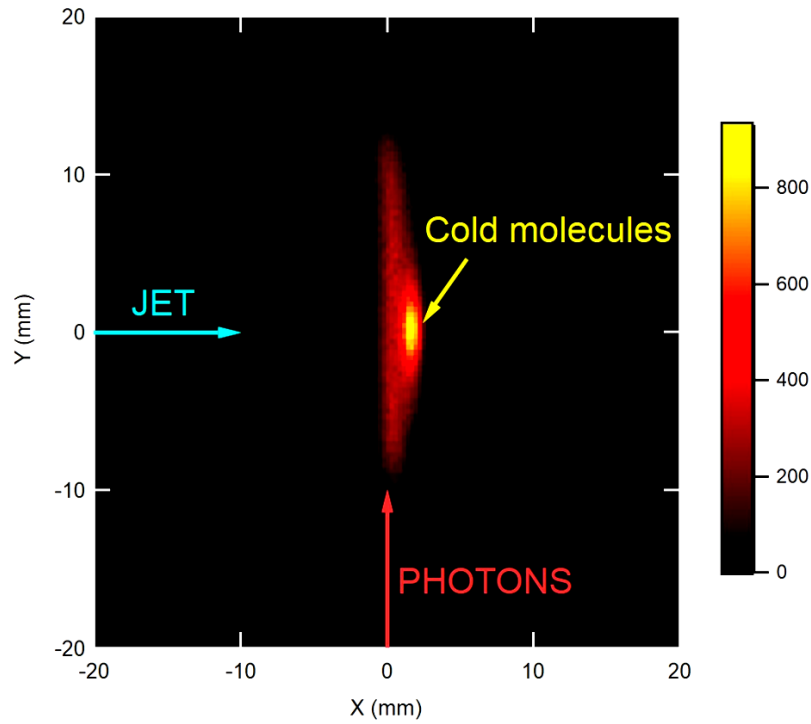


Figure 2-9 une représentation 2D de l'impact des ions provenant de l'ionisation de CS_2 à $\sim 2.5\text{keV}$ sur le détecteur[5]. Le champ d'extraction est 140 V / cm , la pression d'entrée est 400 mbar . La vitesse du jet est mesurée à $500 \pm 25\text{ m/s}$. La température du jet après expansion adiabatique est estimée à environ 20 K . Le fond résulte de l'ionisation des atomes résiduels le long du faisceau de photon, tandis que l'îlot étroit correspond aux ions créés par l'interaction des molécules supersoniques froides provenant du jet (suivant l'axe X) avec le faisceau de photons (suivant l'axe Y). Ces derniers sont bien séparés du gaz résiduel en raison de la vitesse des molécules dans le jet.

2.3.2.1 Vecteur moment et énergie cinétique

Après l'application des filtres convenables pour trier les données, l'énergie cinétique et les vecteurs moments (P_x , P_y et P_z) d'électrons et de fragments ioniques peuvent être déterminés à partir des composantes du vecteur vitesse (V_x , V_y et V_z) comme expliqué dans les équations 1-4, 1-5 et 1-6 respectivement.

$$E_C = \frac{1}{2} m_i (V_{xi}^2 + V_{yi}^2 + V_{zi}^2) \quad 2-10$$

$$P_{(x,y,z)i} = m_i \times V_{(x,y,z)i} \quad 2-11$$

La figure ci-dessous montre une distribution en 2D de l'énergie cinétique libérée emportée par le photoélectron et l'ion Ar^{4+} .

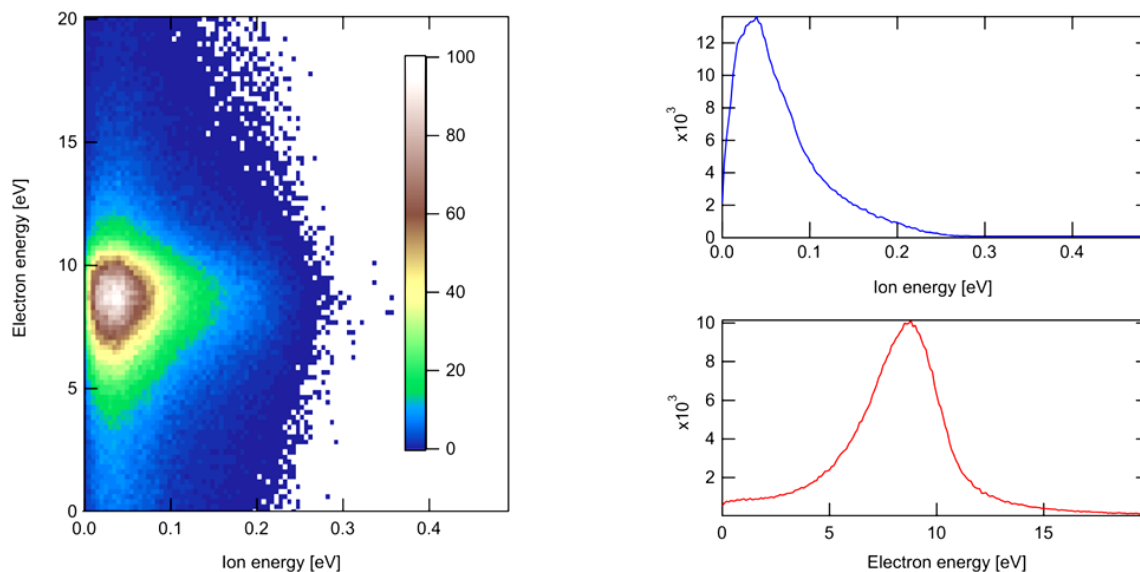


Figure 2-10 Diagramme d'énergie cinétique corrélées et spectre des énergies de l'ion Ar^{4+} et son photoélectron, lors de l'ionisation à 9 eV au-dessus du seuil de 1s de l'argon.

Suite à l'absorption d'un photon par un atome ou une molécule, une partie de l'énergie absorbée est transférée au photoélectron sous forme d'énergie cinétique, une deuxième partie est transférée aux fragments ioniques sous forme d'énergie vibrationnelle et/ou rotationnelle, et une troisième partie est transférée au cortège électronique. Il se produit un réarrangement des électrons (processus de relaxation) correspondant à des mécanismes d'ionisation ou d'excitation. On peut écrire ce bilan énergétique sous la forme :

$$h\nu = E_i + KER + E_{e_{ph}} \quad 2-12$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, KER (Kinetic Energy Release) est la somme des énergies cinétiques emportées par les fragments ioniques, E_i est l'énergie d'ionisation/excitation et $E_{e_{ph}}$ est l'énergie cinétique du photoélectron.

La conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie permet de déterminer les informations cinétiques manquantes dans le cas de la formation d'un fragment neutre non détecté par le spectromètre :

$$h\nu = E_i + E_{A^+} + E_B + E_{e_{ph}} \quad 2-13$$

Ou encore,

$$h\nu - E_i = \left(1 + \frac{m_{A^+}}{m_B}\right) E_{A^+} + E_{eph} \quad 2-14$$

Où E_{A^+} , E_B , m_{A^+} et m_B sont les énergies cinétiques et les masses des fragments ionique et neutre respectivement.

La mesure de la quantité du mouvement et de l'énergie cinétique libérée des fragments possède un rôle important dans la caractérisation de la dynamique de dissociation des molécules polyatomiques complexes.

Nous allons utiliser ces deux observables dans l'exploration de la fragmentation du disulfure de carbone dans le chapitre (4) et de l'iodométhane dans le chapitre (5).

2.4 Jet supersonique

Pour étudier la dynamique de dissociation moléculaire à très haute résolution, il nous faut un jet moléculaire qui possède les caractéristiques suivantes :

- Une distribution de vitesse et une extension spatiale du jet très étroite. Afin de minimiser le volume source dans la zone d'interaction.
- Une densité très élevée pour augmenter le taux de comptage et diminuer le temps d'acquisition.
- Une température suffisamment basse. Permettant d'inhiber les chocs thermiques et de rendre négligeable l'interaction entre les molécules.
- Une source capable de produire à la fois des molécules et des clusters. Ainsi le jet du gaz supersonique nous permet d'obtenir un ensemble d'atomes, de molécules et de clusters dans un état bien défini, voyageant dans un espace libre avec une distribution de vitesse étroite.

2.4.1 Principe de détente supersonique

La production du jet supersonique repose simplement sur l'écoulement d'un gaz suivant une détente adiabatique depuis une enceinte sous vide de pression P_0 vers une autre de pression

plus faible, à travers un trou de diamètre L . Un des paramètres important qui permet de d'identifier la nature du jet (effusif ou supersonique) est le nombre de Knudsen (K).

$$K = \frac{\lambda}{d} \quad 2-15$$

λ est le libre parcours moyen des particules constituant le gaz et d est le diamètre du trou de l'enceinte par laquelle le gaz s'échappe. Dans le cas où $K \gg 1$, les particules traversent la fente sans collision inter-particule. Il s'agit donc d'un jet effusif qui est caractérisé par une large dispersion en vitesse longitudinale. Quand $K \ll 1$, le libre parcours moyen est beaucoup plus petit que la dimension de la fente, ce qui entraîne une diminution de la température du gaz en générant un jet supersonique de vitesse longitudinale très étroite par rapport au jet effusif (Fig. 2-11 (a)).

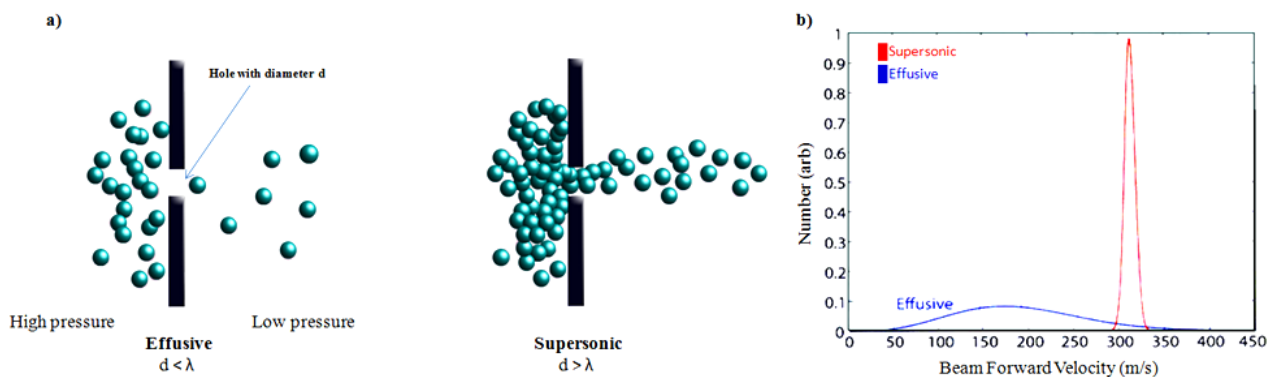


Figure 2-11 a) et b) Dessins schématiques qui illustrent la forme de jet du gaz (effusif large et clair-semé) en comparant avec la forme du jet supersonique (étroite et intense). λ est le libre parcours moyen du gaz utilisé, d et le diamètre de la buse. c) Distribution schématique de la vitesse suivant le référentiel du laboratoire pour les deux sources du faisceau effusif et supersonique. Cette figure montre que le jet supersonique possède une vitesse d'écoulement moyenne élevée et une distribution étroite par rapport à celle effusive.

2.4.2 La réalisation du jet supersonique dans la chambre d'expansion

Le jet moléculaire supersonique dense et froid est produit suivant une détente adiabatique dans la chambre d'expansion ('A', Fig. 2-1) par un skimmer conçu de type Campargue [23]). Cette chambre est équipée par deux pompes turbo-moléculaires avec une vitesse d'extraction qui atteint 1600 l/s afin de garder une pression de 10^{-4} en présence du gaz dans le jet et 10^{-8} en absence du gaz. Le jet est produit par une forte pression P_0 à travers une petite buse conique

(Fig. 2-12) d'ouverture $100\mu\text{m}$ jusqu'à un étage à basse pression. La position de la buse est facilement ajustable grâce à un manipulateur XYZ ('E', Fig. 2-1) ce qui aide à avoir les meilleures performances pour différentes espèces de gaz. La buse a une forme de cône qui réduit la rétrodiffusion qui pourrait nuire au flux supersonique. Au cours de cette expansion adiabatique, la quantité de mouvement désordonnée initialement sera transformée en quantité de mouvement dirigée le long de l'axe de la buse. Le jet de gaz supersonique bordé par un front de choc est formé. Le faisceau moléculaire peut avoir une certaine divergence qui peut être ajustée en faisant varier la distance entre la buse et l'écorceur (Fig. 2-12). Le jet de gaz qui s'écoule au premier stade sera extrait par un écorceur (skimmer avec une ouverture = $700\mu\text{m}$) pointu placé de manière appropriée dans la « zone de silence ». Son rôle est de sélectionner la partie la plus monocinétique (partie centrale) et d'éliminer les gaz de la zone de silence, créant ainsi un jet de gaz très directionnel et à grande vitesse. Il permet aussi de maintenir un bon vide dans la chambre d'interaction ($P < 10^{-6}$ mbar en présence du jet) en séparant les deux chambres A et B. Pour obtenir des propriétés de jet de gaz raisonnables, le produit de $P_0 \times d$ doit être supérieur à $1 \text{ mbar} \cdot \text{cm}$ (où d est le diamètre de la buse) [24]. En pratique, les performances des jets de gaz sont principalement déterminées par la vitesse de pompage du premier stade et la distance entre l'écorceur et la zone d'interaction (90mm dans notre cas). Le jet moléculaire produit de façon continu pénètre dans la chambre d'analyse et croise le faisceau lumineux au centre de la zone d'interaction. Le recouvrement entre le faisceau et le jet a été estimé à $1 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ d'environ.

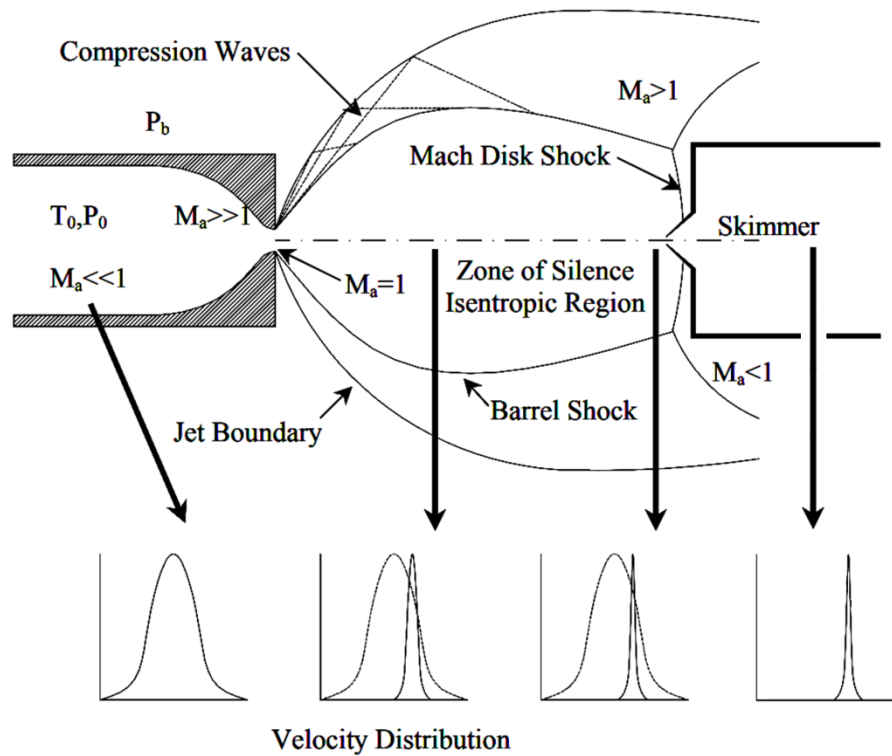


Figure 2-12 est extraite de l'article d'Ono et al[25]. Elle représente un schéma détaillé du principe de l'expansion supersonique type Campargue (Free-Jet) et la distribution de vitesse associée pour chacun des trois états : le gaz initial à l'état de stagnation (i.e. à une faible vitesse et à T_0 et P_0), le jet détendu dans la zone de silence (à $P_0 - P_b$) et le jet juste à l'entrée du skimmer avec une vitesse sonique ($M_a=1$).

2.5 Sources de lumières

2.5.1 Synchrotron SOLEIL de troisième génération

Dans cette partie nous allons décrire la source de lumière utilisée dans le cadre de ce travail : le Synchrotron SOLEIL de 3^{ème} génération « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE », situé à L'Orme et Merisiers sur le plateau de Saclay. C'est un anneau de stockage d'électrons qui produit du rayonnement synchrotron. Il est opérationnel depuis 2006 et dispose de 29 lignes de lumière qui fonctionnent dans une large gamme de longueurs d'onde, du THz aux rayons X durs.

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement lumineux émis par des électrons ultra-relativistes (à une vitesse proche de celle de la lumière dans le vide). La génération des rayonnements synchrotrons à SOLEIL se fait en plusieurs étapes schématisées dans la figure 2-13 [26]. Les électrons sont émis et regroupés en paquets par un canon à électrons. Ils sont accélérés une première fois, dans un accélérateur linéaire LINAC de 16 mètres, jusqu'à atteindre 100MeV. Puis de nouveau dans un accélérateur circulaire, le BOOSTER, jusqu'à atteindre 2.75 GeV (L'énergie de fonctionnement du SOLEIL). A ce niveau d'énergie, les électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage, d'une circonférence de 354m. Cet anneau est constitué de sections droites et d'éléments magnétiques positionnés tout au long de lui: les dipôles ou aimants de courbure qui permettent de définir la trajectoire des électrons, les quadripôles et les sextupôles qui sont responsable de la stabilité et l'émittance du faisceau, et les onduleurs qui servent à amplifier le faisceau en cumulant l'effet des déviations. A chaque tour les électrons perdent de l'énergie sous forme d'émission lumineuse (rayonnement synchrotron) ou par collisions entre eux. En passant par des cavités radiofréquences ces électrons sont réaccélérés ce qui permet de compenser l'énergie perdue. Ces rayonnements synchrotrons produits par les aimants de courbure et les onduleurs sont captés par des systèmes optiques pour être collectés par des lignes de lumière placées tout au long de l'anneau.

Il existe trois modes d'opération, à structure temporelle (tableau 2-2), définis suivant le nombre de paquets d'électrons qui circulent dans l'anneau : Le mode à "un paquet", "8 paquets" (utilisé le plus fréquemment comme le flux de photons est plus important que 1-bunch) et "multi-paquets" qui ont une période de 1.18 μ m, 147ns et 2.8ns respectivement. En réalité, on n'utilise pas le mode multi-bunch car la période de 2.8ns est trop courte pour réaliser des mesures de coïncidences (électrons-ions), vu que l'électron a besoin de quelques dizaines de nanosecondes pour arriver au détecteur.

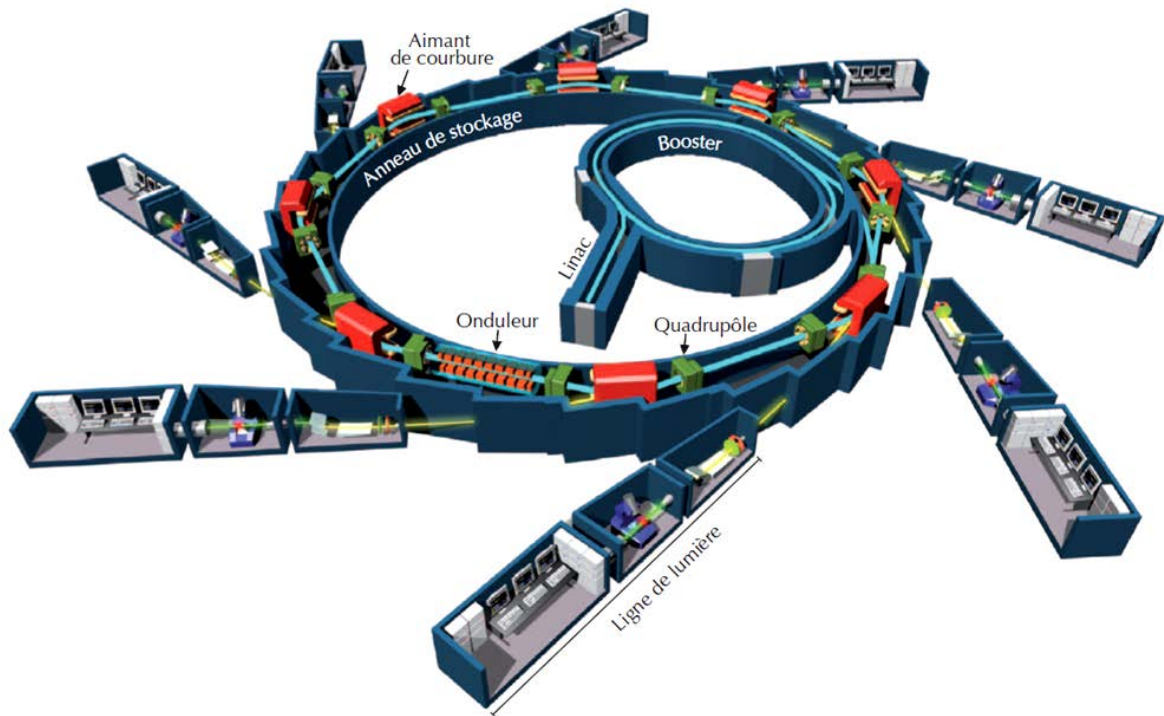


Figure 2-13 Schéma de principe de l'installation du synchrotron SOLEIL [26]

2.5.2 Ligne de lumière GALAXIES

GALAXIES (Great beAmLine for Advanced X-ray Inelastic scattering and Electron Spectroscopy) est une ligne de lumière micro-focalisée opérant dans le domaine des X-tendres. Elle fournit des photons X, linéairement polarisés, dans la gamme d'énergie qui s'étend de 2.3 à 12keV avec une très haute résolution. Elle a été construite dans le but d'étudier la photoémission et la diffusion inélastique résonante dans les deux stations expérimentales HAXPES et RIXS. Cette ligne est équipée d'un onduleur électromagnétique U20 de 98 périodes magnétiques (20mm chacune), placé sous vide qui permet grâce aux neuf harmoniques impaires de fournir cette plage d'énergie. En raison d'un trou d'énergie dans l'onduleur d'à peu-près ≈ 200 eV entre l'harmoniques 1 et 3, les mesures sont difficiles autour de ~ 3.9 keV [27](figure 2-14). Une lame quart d'onde peut changer la polarisation du faisceau incident qui possède initialement une polarisation linéaire horizontale. L'énergie incidente est sélectionnée par un monochromateur à double cristal Si111 (DCM) avec une résolution $\Delta E/E = 1.4 \times 10^{-4}$

(FWHM). Un monochromateur à 4 cristaux de haute résolution (HRM) non dispersif supplémentaire sera prochainement inséré afin de réduire encore la largeur de bande passante d'énergie. Ce monochromateur héberge différents cristaux qui peuvent maintenir une résolution de l'ordre de 100 meV pour une énergie < 8keV et de 1eV pour une énergie > 8keV. Les détails sont décrits par Ablett et al[28] [29]. Le faisceau est focalisé par un miroir de focalisation torique revêtu de palladium (M2A), qui donne un spot d'une taille inférieure à 30 (V) x 80 (H) μm^2 . CELIMENE a été placé dans la station RIXS. Cette station est équipée d'un second miroir torique à revêtement de Pd avec des miroirs de focalisation verticaux (VFM) et horizontaux (HFM) type Kirkpatrick-Baez (KB) qui diminue la taille du spot jusqu'à $\sim 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ au point focal. Pour des raisons d'encombrement, on ne peut pas placer CELIMENE au point focal, ce qui entraîne une perte de résolution de quelques dizaines de μm .

Synchrotron SOLEIL

Circonférence (m)	354
Energie (GeV)	2.75
Emittance verticale (mrad)	37×10^{-12}
Emittance horizontale (mrad)	3.7×10^{-9} mrad
Période	1.18 μm (1-bunch), 147 ns(8bucnh), 2.8 ns(multibunch)
Courant stocké (mA)	20 (1-bunch), 90 (8-bucnh), 500 (multi-bunch)
Longueur des paquets (ps)	30

Ligne GALAXIES

Domaine d'énergie (keV)	2.3 -12
Résolution : ΔE	entre 100 meV et 1 eV à 8 keV
Taille du spot (μm^2)	20 (V) x 80 (H) en mode standard
Flux de photons (ph/s)	1.5×10^{12} (foc. standard)
Polarisation	Linéaire (H), Avec lame 1/4 d'onde : linéaire (V) et circulaire

Tableau 2-2 Représente les caractéristiques principales de l'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL et de la ligne GALAXIES opérant dans les X-Tendres.

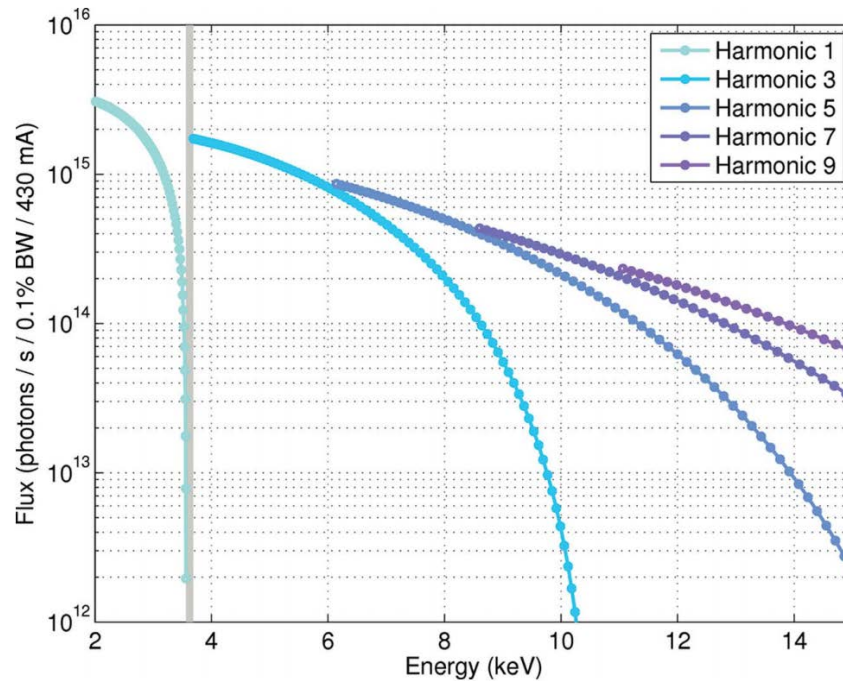


Figure 2-14 Représente des simulations SPECTRA des énergies fournîtes par l'onduleur U20. La zone ombrée indique le "trou" d'énergie entre le premier et le troisième harmonique.

2.5.3 Quelques Problèmes techniques à haute énergie

CELIMENE est reliée à l'entrée du faisceau par un tube de 1m60 de longueur, dont l'extrémité est fermée par une fenêtre en Kapton ($C_{22}H_{10}N_2O_5$) de 50 microns d'épaisseur pour assurer un bon vide (figure 2-15). Le choix et l'épaisseur du matériau composant cette fenêtre dépendent de deux paramètres importants : pouvoir supporter la différence de pression entre l'intérieur de la gamelle (10^{-6} à 10^{-9} mbar) et la pression atmosphérique d'une part, et assurer le passage du flux de photons requis pour nos mesures d'autre part. La figure 2-16 présente le taux de transmission des photons X par un Kapton d'épaisseur 50 μm , dans la gamme d'énergies de photon qui varie de 1 à 10keV. Au-dessus de 5keV la fenêtre n'absorbe que 20% du faisceau. Dans ce cas, le taux de transfert radiatif est faible alors il n'y a pas de risque pour que le faisceau perce la fenêtre. En revanche, pour les énergies plus faibles le coefficient d'absorption est important, ce qui gêne certaines mesures (50% d'absorption à 3.2keV proche du seuil d'ionisation de couche 1s de l'argon. Pour résoudre ce problème, on a déplacé le support de tube de façon continue et automatique, pour réduire l'échauffement thermique et le risque de percer la fenêtre. Et comme la taille du faisceau fait quelques dizaines de μm^2 , on a balayé le support sur une surface de $4 \times 6\text{mm}^2$ avec une durée de 60s et un

pas de 300 μm entre chaque point (figure 1-17). Cela est suffisant pour protéger la fenêtre, tout en conservant le volume source dans la zone d'interaction.

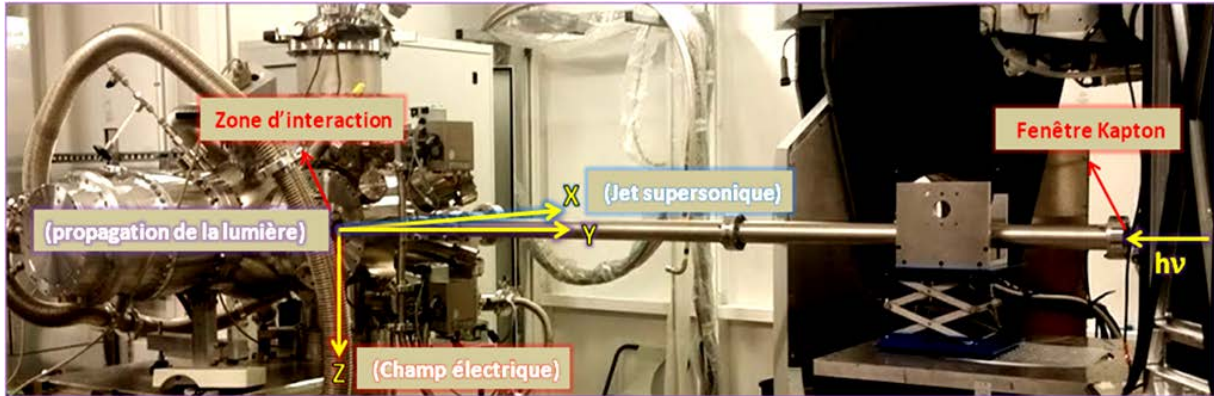


Figure 2-15 L'installation de CELIMENE dans le Hutch.

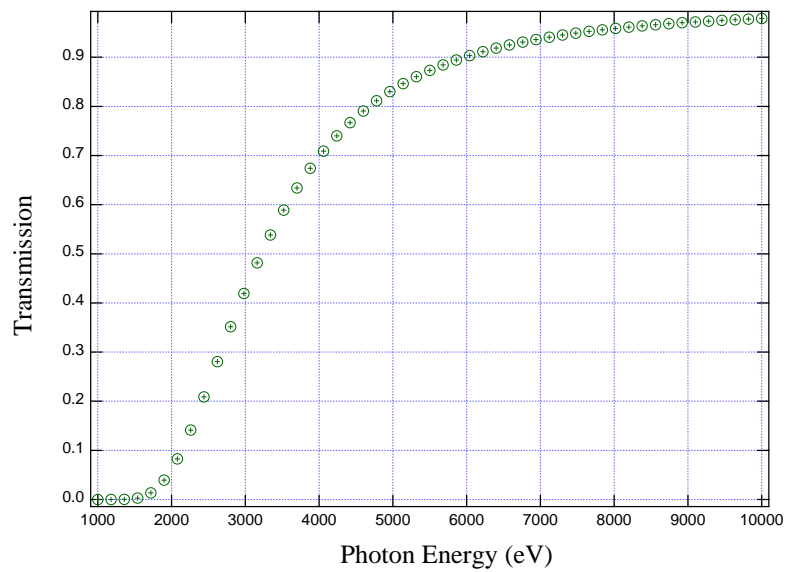


Figure 2-16 Le taux de transmission de Kapton (polyimide $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$) de densité égale à 1.43 et d'épaisseur 50 microns, en fonction de l'énergie de photons.

Les données sont extraites de : http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html

a)

```
• Import numpy as np
• Import time

• y0= - 4.7504 + 3
• x0= - 5.7547 + 2

• for boucle in range(4):
  for ypos in np.arange(-3,3,0.3):
    ◦ %amove sample_ys y0+ypos
    ◦ print ("y", y0+ypos)
    ◦ n = %ct 1
    ◦ time.sleep(60)
  for xpos in np.arange(-3,3,0.3):
    ◦ %amove sample_xs x0+xpos
    ◦ print ("x", x0+xpos)
    ◦ time.sleep(60)
    ◦ n = %ct 1
```

b)

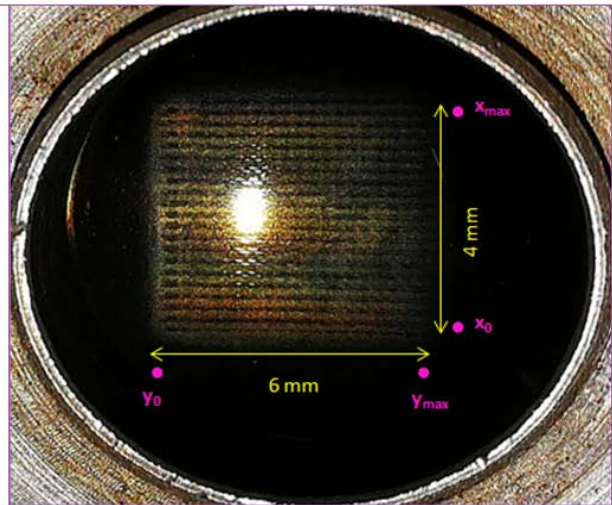


Figure 2-17 a) les commandes et les paramètres pour modifier la position du support portant le tube.
b) Une image montrant les traces du faisceau sur la fenêtre en Kapton. Le pas entre deux points est d'environ 300 μm .

2.6 Références

- [1] R. Dörner *et al.*, “Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics,” *Physics Reports*, vol. 330, no. 2–3, pp. 95–192, Jun. 2000.
- [2] K. Ueda and J. H. D. Eland, “Molecular photodissociation studied by VUV and soft x-ray radiation,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 38, no. 9, pp. S839–S859, May 2005.
- [3] D. Céolin, C. Miron, M. Simon, and P. Morin, “Auger electron–ion coincidence studies to probe molecular dynamics,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 141, no. 2–3, pp. 171–181, Dec. 2004.
- [4] A. Lafosse *et al.*, “Vector correlations in dissociative photoionization of O₂ in the 20–28 eV range. II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 18, pp. 8368–8384, Nov. 2002.
- [5] C. Bomme *et al.*, “Double momentum spectrometer for ion–electron vector correlations in dissociative photoionization,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 10, p. 103104, Oct. 2013.
- [6] N. Berrah *et al.*, “Non-linear processes in the interaction of atoms and molecules with intense EUV and X-ray fields from SASE free electron lasers (FELs),” *Journal of Modern Optics*, vol. 57, no. 12, pp. 1015–1040, Jul. 2010.
- [7] X. Zhou, P. Ranitovic, C. W. Hogle, J. H. D. Eland, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, “Probing and controlling non-Born–Oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions,” *Nature Phys*, vol. 8, no. 3, pp. 232–237, Mar. 2012.
- [8] R. Moshhammer, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking, “A 4π recoil-ion electron momentum analyzer: a high-resolution ‘microscope’ for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 108, no. 4, pp. 425–445, Mar. 1996.
- [9] A. V. Golovin *et al.*, “Observation of Site-Specific Electron Emission in the Decay of Superexcited O₂,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 23, pp. 4554–4557, Dec. 1997.
- [10] A. Lafosse *et al.*, “Vector correlations in dissociative photoionization of O₂ in the 20–28 eV range. I. Electron-ion kinetic energy correlations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 15, pp. 6605–6617, Apr. 2001.
- [11] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Böcking, “Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, no. 9, pp. 1463–1545, Sep. 2003.
- [12] H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, and J. Ullrich, “COLTRIMS,” *Europhysics News*, vol. 33, no. 6, pp. 210–211, Nov. 2002.
- [13] W. C. Wiley and I. H. McLaren, “Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 26, no. 12, pp. 1150–1157, Dec. 1955.

- [14] M. Lebech *et al.*, “Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 21, pp. 9653–9663, Jun. 2003.
- [15] M. Lebech, J. C. Houver, and D. Dowek, “Ion–electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 4, pp. 1866–1874, Apr. 2002.
- [16] J. L. Dehmer and D. Dill, “Photoion angular distributions in dissociative photoionization of H₂ at 304 Å,” *Physical Review A*, vol. 18, no. 1, pp. 164–171, Jul. 1978.
- [17] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, “Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 9, pp. 3477–3484, Sep. 1997.
- [18] O. Jagutzki *et al.*, “A broad-application microchannel-plate detector system for advanced particle or photon detection tasks: large area imaging, precise multi-hit timing information and high detection rate,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 477, no. 1–3, pp. 244–249, Jan. 2002.
- [19] M. Audier, J. C. Delmotte, and J. P. Boutot, “Multiplicateur à galette de microcanaux : amélioration des performances de gain et de dynamique de détection,” *Revue de Physique Appliquée*, vol. 13, no. 4, pp. 188–194, 1978.
- [20] L. Hoendervanger *et al.*, “Influence of Gold Coating and Interplate Voltage on the Performance of Chevron Micro-Channel Plates for the Time and Space Resolved Single Particle Detection,” p. 22.
- [21] I. Ali *et al.*, “Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 149, no. 4, pp. 490–500, Mar. 1999.
- [22] “Technical report, <https://www.roentdek.com/>.”
- [23] R. Campargue, “Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 20, pp. 4466–4474, Sep. 1984.
- [24] M. Lundqvist, P. Baltzer, D. Edvardsson, L. Karlsson, and B. Wannberg, “Novel Time of Flight Instrument for Doppler Free Kinetic Energy Release Spectroscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 75, no. 6, pp. 1058–1061, Aug. 1995.
- [25] L. K. Ono, T. Majima, Y. Hamamoto, K. Norizawa, K. Yoshida, and A. Itoh, “Preliminary Study of Gas Cluster Ion Beam Source,” p. 5.
- [26] M.-E. Couprie, J.-C. Denard, L. Farvacque, G. Le Bec, A. Nadji, and J.-L. Revol, “Le rayonnement synchrotron, une source de lumière dédiée à la recherche,” *Reflets de la physique*, no. 34–35, pp. 18–23, Jun. 2013.
- [27] J.-P. Rueff *et al.*, “The GALAXIES beamline at the SOLEIL synchrotron: inelastic X-ray scattering and photoelectron spectroscopy in the hard X-ray range,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 22, no. 1, pp. 175–179, Jan. 2015.

- [28] J. M. Ablett *et al.*, “The GALAXIES inelastic hard X-ray scattering end-station at Synchrotron SOLEIL,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 26, no. 1, pp. 263–271, Jan. 2019.
- [29] J. M. Ablett *et al.*, “New Design Concept for a High-Resolution In-Vacuum 4-Bounce Hard X-Ray Monochromator at the GALAXIES Beamline at the SOLEIL Synchrotron,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 425, no. 5, p. 052007, Mar. 2013.

Chapitre 3

3. Transfert du moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger après l'ionisation de l'argon en couche 1s

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés de la photoémission des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire, et nous allons montrer l'utilité de cette observation comme une sonde très sensible aux effets post-collisionnels (PCI).

La photoionisation en couche interne conduit à l'émission du photoélectron qui peut être suivie par l'éjection d'un ou plusieurs électrons Auger. Ce processus mène à la formation d'ions multiplement chargés. Après la création d'un trou en couche interne le photoélectron ressent le champ électrostatique de l'ion. Le PCI prend en considération cet effet ainsi que l'interaction possible entre le photoélectron et les électrons Auger. Etant intrinsèquement liés à la durée de vie des lacunes, l'étude de ces effets est importante dans l'investigation de la dynamique de relaxation aux temps courts. Ce phénomène a été étudié depuis des dizaines d'années, et notamment sur l'atome de l'argon, principalement dans le cas de l'interaction du photoélectron avec l'ion [1]–[3].

3.1 Référentiels d'étude

3.1.1 Photoémission dans le référentiel du laboratoire

On définit le référentiel du laboratoire suivant trois axes (X, Y et Z) qui constituent un repère de l'émission des photoélectrons et des ions formés.

L'axe X est défini le long du vecteur polarisation pour une polarisation linéaire, qui dans notre expérience correspond aussi à la direction du jet supersonique, l'axe Y est pris parallèlement à l'axe de propagation des photons et l'axe Z est orienté selon la direction du champ d'extraction appliqué. Les directions d'émission des ions et des photoélectrons sont caractérisées par les composantes ($V_{xe/i}$, $V_{ye/i}$ et $V_{ze/i}$) des vecteurs vitesses. En coordonnées sphériques, on définit l'angle polaire $\theta_{e/i}$ qui caractérise la direction d'émission des ions et des photoélectrons par rapport à l'axe de polarisation de la lumière suivant X, et l'angle azimutal $\varphi_{e/i}$. La figure 3-1, représente le référentiel utilisé pour décrire l'émission des particules, induite par un faisceau polarisé horizontalement, dans le référentiel du laboratoire.

Les angles θ et φ sont reliés aux composantes du vecteur vitesse par les expressions :

$$\theta_{e/i} = \arccos \left(\frac{V_{xe/i}}{\sqrt{V_{xe/i}^2 + V_{ye/i}^2 + V_{ze/i}^2}} \right) \quad 3-1$$

$$\varphi_{e/i} = \arctan (V_{ze/i}/V_{ye/i}) \quad 3-2$$

Les distributions angulaires des particules émises, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, dans le référentiel du laboratoire, et pour une polarisation linéaire, s'écrivent[4]:

$$I(\theta_{e/i}) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta_{e/i}) = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{4\pi} [1 + \beta_{e/i} P_2 \cos(\theta)] \quad 3-3$$

Où σ_{tot} est la section efficace totale, P_2 est le polynôme de Legendre du second ordre : $P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$, θ est l'angle entre l'axe de polarisation du photon incident et la direction d'émission du photoélectron (ions) sortant, et β est le paramètre d'asymétrie caractéristique du processus considéré qui décrit la dépendance angulaire dans le référentiel du laboratoire. On note que cette expression ne dépend pas de l'angle azimutal φ . La section efficace différentielle $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ doit avoir une valeur positive ce qui impose $-1 < \beta < 2$:

- Pour $\beta=2$: $I(\theta_e) = \cos^2\theta_e$, la distribution est anisotrope. L'émission des photoélectrons est orientée préférentiellement parallèlement à l'axe de polarisation.
- Pour $\beta=-1$: $I(\theta_e) = \sin^2\theta_e$, la distribution est anisotrope. L'émission est orientée préférentiellement perpendiculairement à l'axe de polarisation.
- Pour $\beta=0$: $I(\theta_e) = \sigma_{tot}/4\pi$, la distribution est isotrope et la contribution des émissions parallèles et perpendiculaires sont égales.

Quand le paramètre d'anisotropie est positif, la composante parallèle est dominante et l'émission des photoélectrons sera favorisée le long de l'axe de polarisation du faisceau et inversement pour $\beta < 0$.

On note aussi que P_2 s'annule pour une valeur de θ qui égale à 54.7° , appelé angle magique. A cet angle, les résultats des mesures sont indépendants de β (paramètre d'anisotropie) et sont directement proportionnels à la section efficace totale (σ_{tot}).

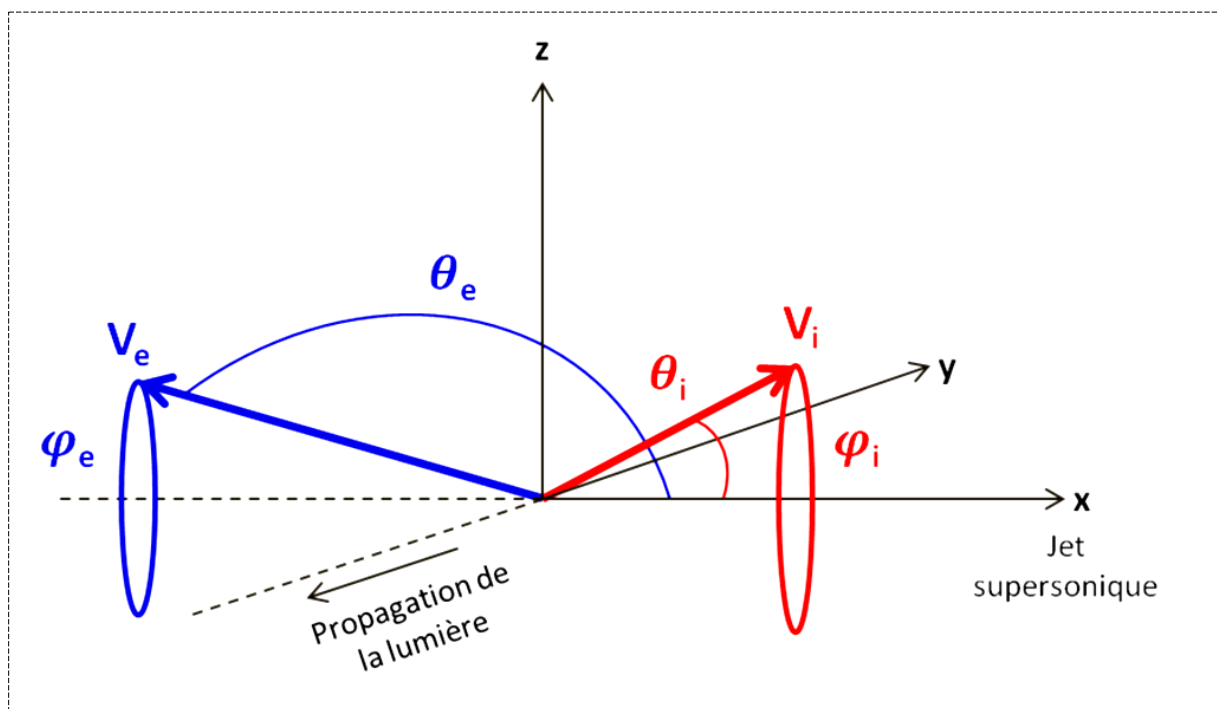


Figure 3-1 Définition de la distribution angulaire des particules (ions ou électrons) par rapport à l'axe de polarisation (axe X), dans le référentiel du laboratoire.

3.2 Interaction post-collisionnelle

L'ionisation des atomes et des molécules isolées ayant un grand nombre d'électrons en couches profondes implique des processus de relaxation complexes, tels que la relaxation radiative et non radiative durant lesquelles plusieurs électrons peuvent être éjectés. L'interaction post-collisionnelle ou Post-Collision Interaction (PCI) est l'un des phénomènes importants très informatifs sur cette dynamique. Sa description physique est la suivante : pendant la désexcitation non radiative (Auger), l'interaction coulombienne entre le photoélectron sortant, l'électron Auger et l'ion atomique ou moléculaire se manifeste sous la forme d'un décalage et d'une distorsion dans le spectre en énergie du photoélectron et de l'électron Auger. Le PCI a reçu une attention considérable au cours des dernières décennies [5][6]. En effet, la distorsion dans la distribution de l'énergie due au PCI implique un échange d'énergie entre l'électron Auger, le photoélectron et l'ion résiduel. Plusieurs études récentes ont été rapportées sur la variation et la distorsion du pic causé par le PCI (voir, par exemple, [7], [8], [13–17]). En particulier, l'étude précédente de notre équipe sur le PCI dans les spectres de photoélectrons de l'argon associé aux différents états de charge ionique créés après l'excitation en couche interne, a été réalisée en utilisant la technique de coïncidences électrons-ions.

Cette étude a permis de comprendre la dynamique complexe de cascade Auger suite à l'ionisation en couche profonde et d'estimer la durée de vie des différents états intermédiaires[7]. Bien que l'aspect énergétique du PCI soit bien compris, beaucoup moins d'études se sont intéressées jusqu' alors à d'autres aspects, notamment son influence possible sur la distribution angulaire des électrons émis. En général, on peut s'attendre à ce que les électrons émis puissent échanger non seulement de l'énergie, mais également du moment angulaire au cours du PCI. Un tel échange pourrait modifier la distribution angulaire des électrons. On considère la photoionisation proche du seuil d'un niveau atomique profond suivi d'une simple désexcitation Auger. Les théories PCI standards disponibles (voir par exemple [14], [15]) prédisent que la distorsion en énergie est due principalement à l'interaction du photoélectron lent avec le champ ionique, qui varie avec l'émission d'un électron Auger rapide (figure 3-2). L'interaction entre les photoélectrons et les électrons Auger est négligée. Par conséquent, dans cette approche, la distribution angulaire du photoélectron est déterminée uniquement par la nature du niveau ionisé et la polarisation de la lumière.

Pour les rayonnements ionisants polarisés linéairement, la section efficace différentielle est présentée par l'équation 3-3, [16] avec: $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{(4\pi)} [1 + \beta P_2(\cos\theta)]$.

En cas de photoémission de la couche ns^2 , l'électron émis ne peut avoir qu'une valeur de moment angulaire, $l = 1$, et $\beta = 2$ pour toutes les énergies du photoélectron émis, si le processus est considéré dans le cadre de l'approximation standard non relativiste à un électron[17]. Les écarts possibles par rapport à cette valeur dus à l'interaction électron Auger – photoélectron ne sont pas pris en compte dans les théories standard du PCI proches du seuil [14], [15], [18]–[20]. Cependant, un tel effet devrait en principe être présent.

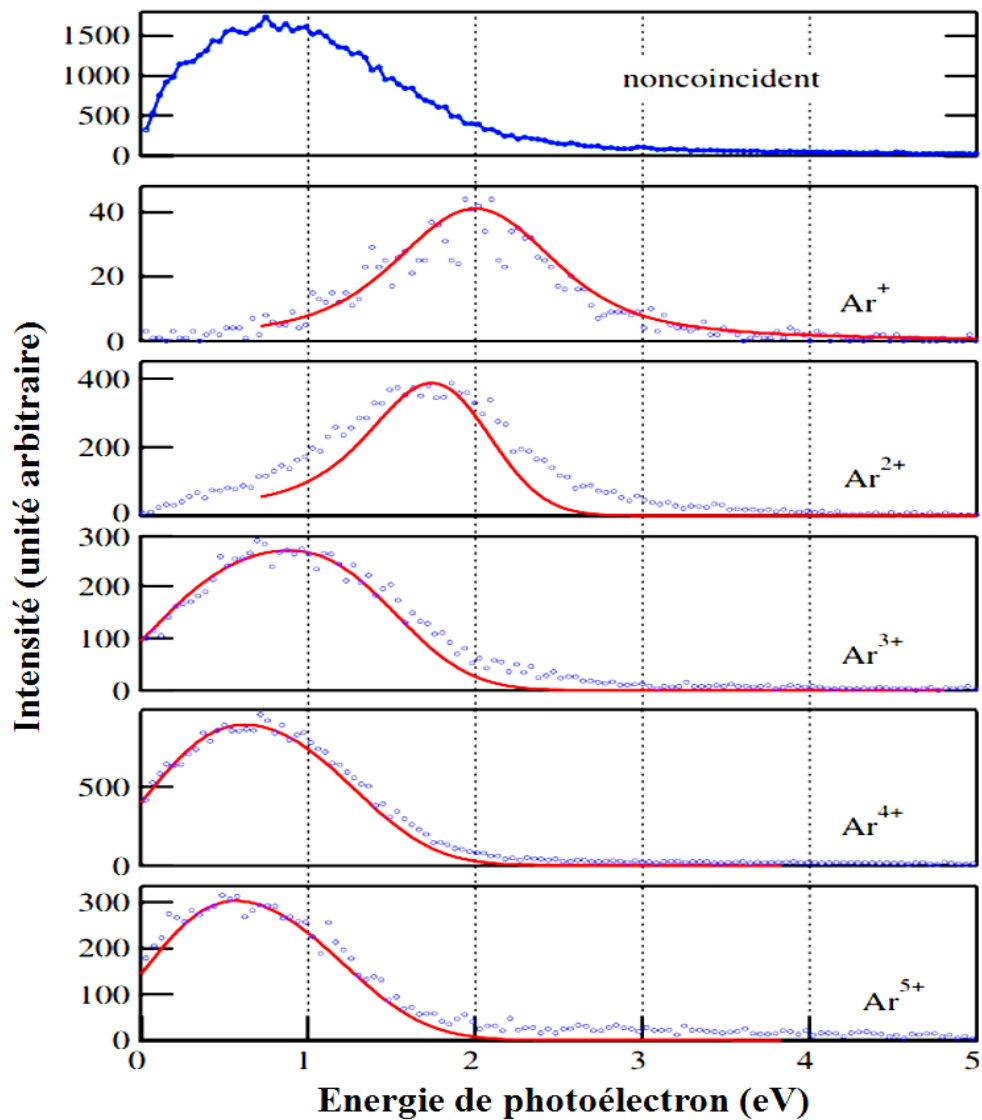


Figure 3-2 Spectres expérimentaux (cercles en bleu), et théoriques (ligne en rouge) de l'énergie des photoélectrons mesurés en coïncidence avec les ions Ar^{n+} ($n=1-5$) obtenus à 2 eV au-dessus du seuil de $Ar1s$ [7].

3.2.1 Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire

Dans ce travail, nous rapportons des données expérimentales de coïncidences électrons-ions obtenues à la suite de la photoionisation de la couche 1s de l'argon. Des photoélectrons lents avec une énergie cinétique de quelques eV ont été mesurés en coïncidence avec les ions Ar^+ et Ar^{2+} . L'énergie du monochromateur a été calibrée sur la position de la transition résonante $1s \rightarrow 4p$ à 3203,5 eV et les mesures ont été effectuées à des énergies de photons de 2 eV, 4 eV et 10 eV au-dessus du seuil d'ionisation de la couche $\text{Ar}1s$ (3206.26 eV [21]).

La figure 3-3, montre le spectre du temps de vol des ions Ar^{n+} ($n=1-7$) formés après l'ionisation à 10 eV au-dessus du seuil de 1s de l'argon. Les événements d'ionisation associés à la formation d' Ar^+ ou Ar^{2+} sont sélectionnés en filtrant tous les événements enregistrés par le temps de vol de l'ion.

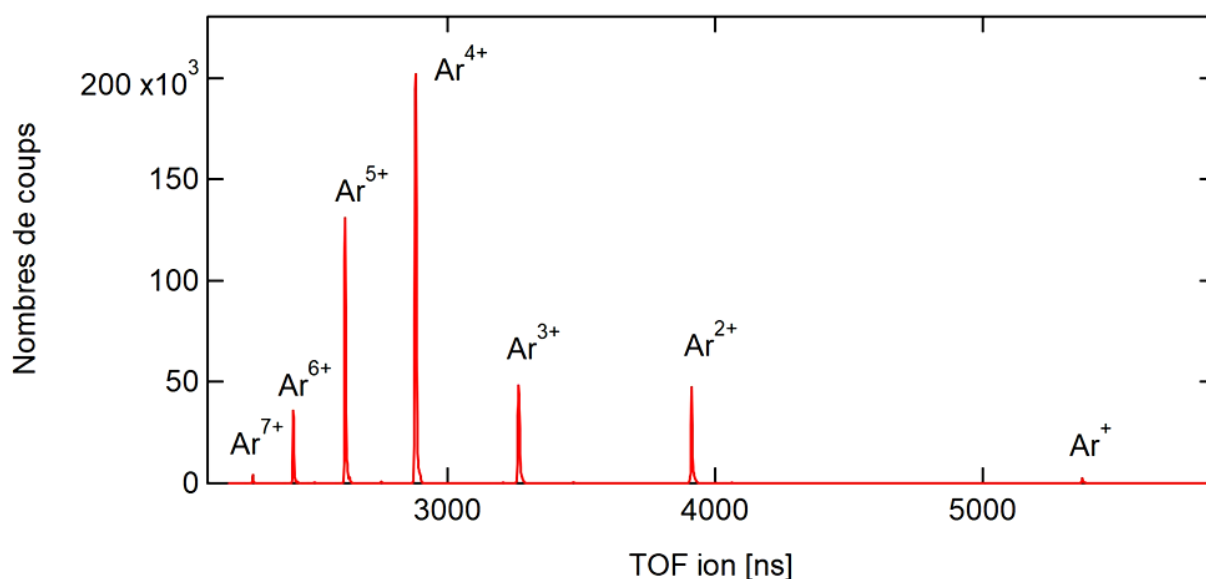
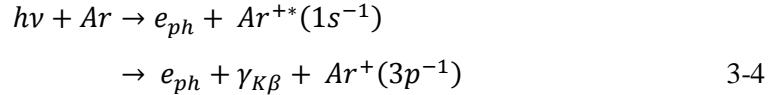


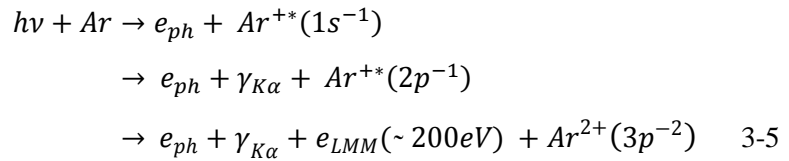
Figure 3-3 Spectre de temps de vol de l'argon ionisé à $h\nu=3216\text{eV}$ (10eV au-dessus de couche $\text{Ar}1s$) montrant les ions formés en coïncidences avec les photoélectrons.

À partir des distributions de moment du photoélectron mesurées, le paramètre de distribution angulaire β a été obtenu. Pour cela, le vecteur vitesse de chaque photoélectron mesuré en coïncidence est calculé à partir de la position d'impact sur le détecteur et du temps de vol mesuré. L'angle θ par rapport à la polarisation (axe x) est calculé grâce à l'équation 3.1 et un histogramme de la distribution des angles est construit. Cette distribution est ensuite ajustée

par l'équation 3.3 pour trouver β . Le résultat principal montre que β est exactement égal à 2 pour les photoélectrons mesurés en coïncidence avec l'ion simplement chargé Ar^+ , comme prévu pour la photoionisation à partir d'un niveau ns^2 , mais il présente un écart significatif par rapport à 2 pour Ar^{2+} . La raison en est que pour Ar^+ , il n'y a pas d'émission d'électrons Auger, mais une relaxation radiative par émission $K\beta$ et donc pas de perturbation sur le photoélectron sortant.



Dans des publications antérieures [22], [23], il a été montré que Ar^{2+} est principalement produit par la désexcitation radiative $K\alpha$ suivie par l'émission d'un électron Auger LMM, de sorte que l'électron rapide Auger peut rattraper le photoélectron et influencer sa distribution angulaire.



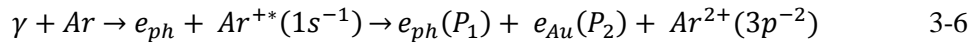
Des ions hautement chargés jusqu'à Ar^{7+} se forment après une ionisation 1s[22]. Seul Ar^{2+} offre la possibilité d'observer l'effet du PCI entre un photoélectron et un seul électron Auger. Tous les états de charge plus élevés impliquent l'émission de plusieurs électrons Auger, soit par relaxation Auger en cascade, soit par double désexcitation Auger directe. Dans le cas d'une émission directe de deux électrons Auger, l'énergie est partagée entre les deux électrons sortants et la répartition de l'énergie se présente en forme de U [24]. Le côté basse énergie de cette distribution apparaît comme un continuum sous le pic des photoélectrons et ajoute une composante isotrope à la distribution angulaire des électrons. Des mesures de coïncidence entre les photoélectrons et les ions Ar^{2+} filtrent ces électrons Auger lents.

3.2.2 Calcul théorique

Ces résultats expérimentaux obtenus récemment sont expliqués sur la base de calculs réalisés par nos collaborateurs, qui montrent une valeur β significativement inférieure à 2 pour le cas d' Ar^{2+} . Nos collaborateurs Sergei Sheinerman et Leonid Gerchikov ont développé une théorie quantique à plusieurs corps [25], [26] au-delà des approches PCI proches du seuil habituelles

[14], [15], [18]–[20], afin de prendre en compte l'échange de moment angulaire dû à l'interaction du photoélectron avec l'électron Auger et l'ion résiduel. Plusieurs mécanismes d'échange de moment angulaire entre le photoélectron et l'ion résiduel ont été considérés, par exemple un réarrangement des couches extérieures de l'ion, corrélation électronique entre les couches, la diffusion du photoélectron sur le champ anisotrope de l'ion résiduel. Le mécanisme le plus efficace s'est révélé être la précession du moment cinétique du photoélectron dans le champ de l'ion résiduel. Cependant, le décalage du paramètre β dû à ce mécanisme est plus petit de plusieurs ordres de grandeur que l'écart β observé. La faiblesse de l'échange de moment angulaire photoélectron-ion s'explique par le long délai entre la photoionisation de la couche $1s$ et l'émission Auger. Par conséquent, le transfert du moment angulaire commence lorsque le photoélectron est déjà situé loin de l'ion, ce qui réduit fortement son efficacité. Ainsi, l'interaction entre le photoélectron et l'électron Auger constitue la principale contribution au transfert du moment angulaire. Ceci diffère de la distorsion de la distribution d'énergie induit par le PCI, où, pour une ionisation proche du seuil, le facteur principal est l'interaction photoélectron-ion et le rôle des électrons Auger rapide est négligeable.

Le processus de photoionisation considéré est représenté par le schéma en deux étapes :



Dans la première étape, la photoabsorption produit un ion métastable Ar^+ avec une lacune profonde $1s^{-1}$ et un photoélectron e_{ph} dans un état intermédiaire avec un moment cinétique $l = 1$ et une énergie complexe $\varepsilon_0 + i\Gamma/2$, où ε_0 est l'excès d'énergie de photon au-dessus du seuil, Γ est la largeur de la lacune créée dans la couche interne. La partie imaginaire de l'énergie provient de la désexcitation interne de la lacune. La deuxième étape de l'équation (3-5) représente le processus de désexcitation conduisant au photoélectron à l'état final $e_{ph}(P_1)$, à l'électron Auger $e_{Au}(P_2)$ et à l'ion doublement chargé Ar^{2+} .

L'échange du moment angulaire entre le photoélectron lent et l'électron Auger rapide a été évalué en utilisant l'approche théorique développée dans la référence [25]. Nous ne détaillerons pas ici les détails des calculs théoriques qui sortent du cadre de mes travaux de thèse, mais allons donner le compte rendu des résultats principaux. Nous sommes intéressés par les processus PCI résultant des ions Ar^{2+} via la désexcitation Auger. La voie principale menant à la création des ions Ar^{2+} inclut la relaxation radiative de la lacune interne $1s^{-1} \rightarrow 2p^{-1} + \gamma$

suivie de la désexcitation Auger $2p^{-1} \rightarrow 3p^{-2} + e_A$ avec émission de l'électron Auger rapide ($E_{Au} \cong 200$ eV) [27]. Les largeurs des lacunes des couches 1s et 2p sont égales à 690 meV et 118 meV respectivement [7]. La première relaxation radiative $1s^{-1} \rightarrow 2p^{-1} + \gamma$ de la lacune interne survient après un long délai $\tau_{1s} = 1 / \Gamma_{1s}$ lorsque le photoélectron s'est déjà éloigné de l'ion. Bien que la relaxation radiative donne lieu à une certaine asymétrie du champ ionique, son influence sur le photoélectron sortant est trop faible pour expliquer la distorsion de la distribution angulaire observée en raison de la grande distance entre Ar^{+*} et e_{ph} [25] et peut donc être négligée. L'impact considérable sur le mouvement de l'électron sortant, le shakeoff, n'a lieu qu'au moment de la désexcitation Auger. De nouveau, comme il a été montré dans [25], la partie asymétrique de l'interaction entre le photoélectron et l'ion résiduel Ar^{2+} ne pouvait pas fournir un transfert considérable de moment angulaire en raison de la grande distance inter-particulaire. La principale contribution au transfert du moment angulaire provient de l'interaction entre les photoélectrons et les Auger. C'est pourquoi, en décrivant ce processus, nous pouvons simplifier les processus de désexcitation de deux étapes à une simple désexcitation Auger avec un temps de désexcitation effectif $\tau_{eff} = \tau_{1s} + \tau_{2p}$ et la largeur effective d'autoionisation correspondante $\Gamma_{eff} = \Gamma_{1s} \Gamma_{2p} / (\Gamma_{1s} + \Gamma_{2p})$ [7], [25]. Dans notre cas, cela donne $\Gamma_{eff} = 101$ meV.

Ce canal est en concurrence avec divers canaux de désexcitation plus faibles, par exemple la désexcitation Auger directe de la lacune en couche interne 1s, $1s^{-1} \rightarrow 3p^{-2} + e_A$ où l'énergie de l'électron Auger $E_A \cong 3150$ eV [27]. De plus, la désexcitation Auger de la lacune $2p^{-1}$ dans Ar^+ , résultant de la désexcitation radiative de la lacune en couche interne $1s^{-1}$, peut conduire à une autre configuration électronique finale de l'ion Ar^{2+} , à savoir $3s^{-1}3p^{-1}$ et $3s^{-2}$. Chaque voie donne des contributions indépendantes à la section efficace d'ionisation. Cependant, l'intensité des processus Auger concurrentiels est trop petite [27] pour déformer la distribution angulaire de la photoémission. Dans le cas de la désexcitation Auger directe, la contribution au paramètre d'asymétrie β est également négligeable. Un électron Auger résultant d'une désexcitation Auger directe est beaucoup plus rapide qu'un électron Auger émis dans un processus en cascade. Son énergie $E_A \approx 3150$ eV comparée avec $E_A \approx 200$ eV dans le cas de relaxation en cascade [27], l'efficacité de l'échange de moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger est inversement proportionnelle au carré de leur vitesse relative v . C'est pourquoi, en évaluant le paramètre d'asymétrie β , nous nous limitons au processus principal de désexcitation (3-5).

3.2.3 Discussion des résultats

Dans la figure 3-4 a), nous montrons les projections des composantes P_x et P_y de moment du photoélectron, mesurées à trois valeurs différentes de l'excès d'énergie au-dessus du seuil (2, 4 et 10 eV). Seule la moitié positive de la projection le long de l'axe des x est indiquée pour réduire la taille de la figure, parce que la moitié négative est simplement l'image symétrique.

Dans la figure 3-4 b), nous montrons les distributions d'énergie cinétique correspondantes.

La distribution de l'énergie cinétique montre clairement une distorsion de la forme de ligne symétrique et un écart du maximum de la distribution, dû au PCI à une faible énergie de photons au-dessus du seuil, ce qui est en accord avec les observations faites précédemment [7]. La distorsion de la distribution de l'énergie du photoélectron, due au PCI, est plus forte à 2 eV au-dessus du seuil, modérée à 4 eV au-dessus du seuil et elle devient négligeable sous la résolution expérimentale à 10 eV au-dessus du seuil. Cette observation illustre la dépendance en énergie des photons du PCI.

La figure 3-5, représente la distribution angulaire de photoélectrons pour une énergie cinétique de 2 eV, obtenue en coïncidence avec l'ion Ar^+ (en haut) et l'ion Ar^{2+} (en bas). L'axe horizontal coïncide avec la direction du vecteur de polarisation du rayonnement synchrotron. Sur le côté gauche des deux couples d'image a) et b), la projection des composantes P_x et P_y de la quantité de mouvement est montrée, et sur le côté droit, l'histogramme du nombre d'électrons détectés en fonction de l'angle d'émission par rapport au vecteur de polarisation.

Une différence significative est observée entre les deux images a) et b). En fait, concernant l'émission du photoélectron qui est en coïncidence avec Ar^+ , la distribution correspond à celle attendue en $P_2(\cos \theta)$. Par contre pour la distribution du photoélectron en coïncidence avec Ar^{2+} , un évident écart est présenté par rapport au premier.

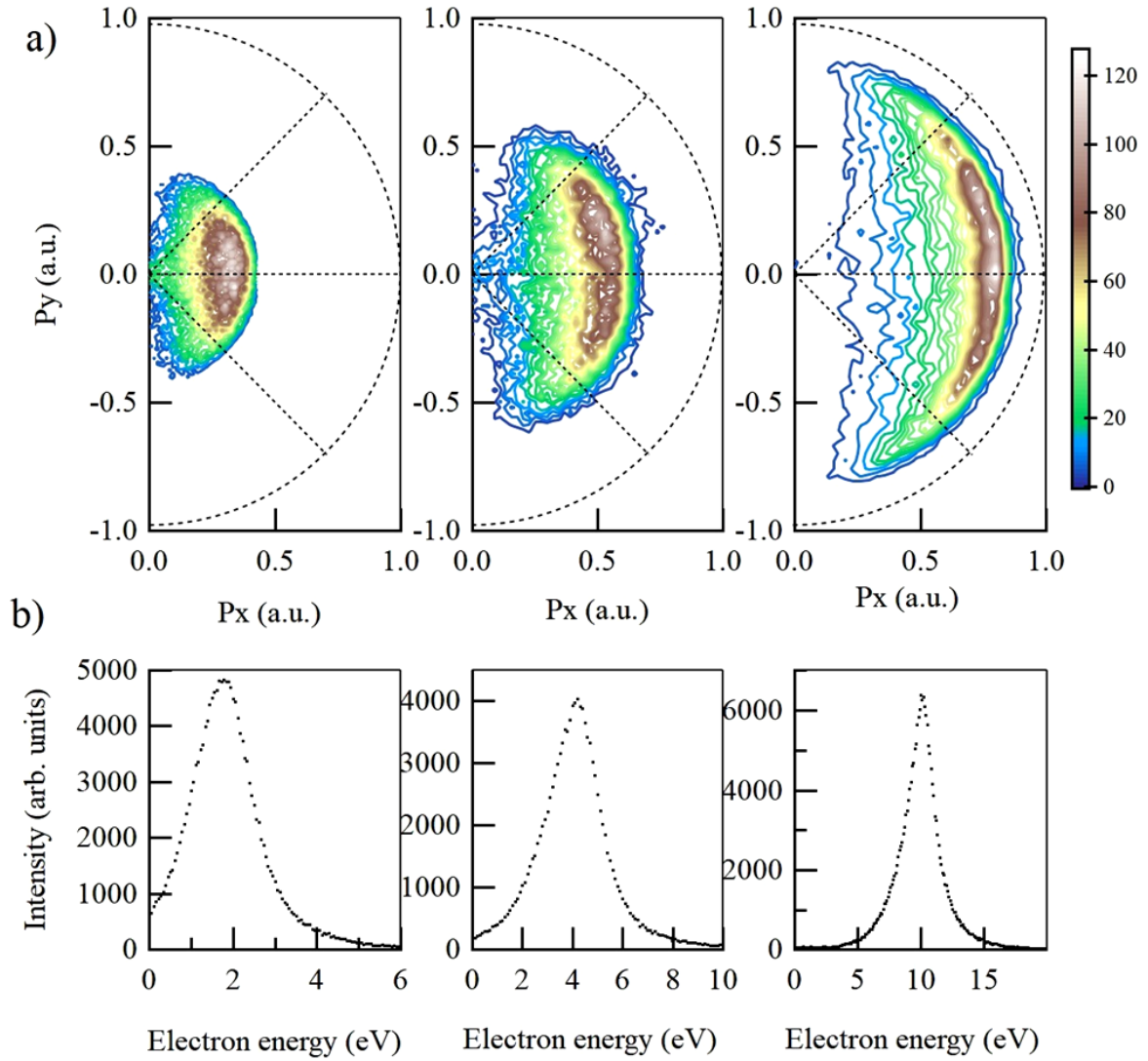


Figure 3-4 a) Projections des composantes P_x et P_y du moment des photoélectrons. À gauche, +2 eV d'énergie au-dessus du seuil. Au centre ; +4 eV, et à droite ; +10 eV d'excès d'énergie. Seule la moitié positive de la projection le long de l'axe x est indiquée pour réduire la taille de la figure. La moitié négative est simplement l'image symétrique. **b)** Distributions d'énergie cinétique correspondantes.

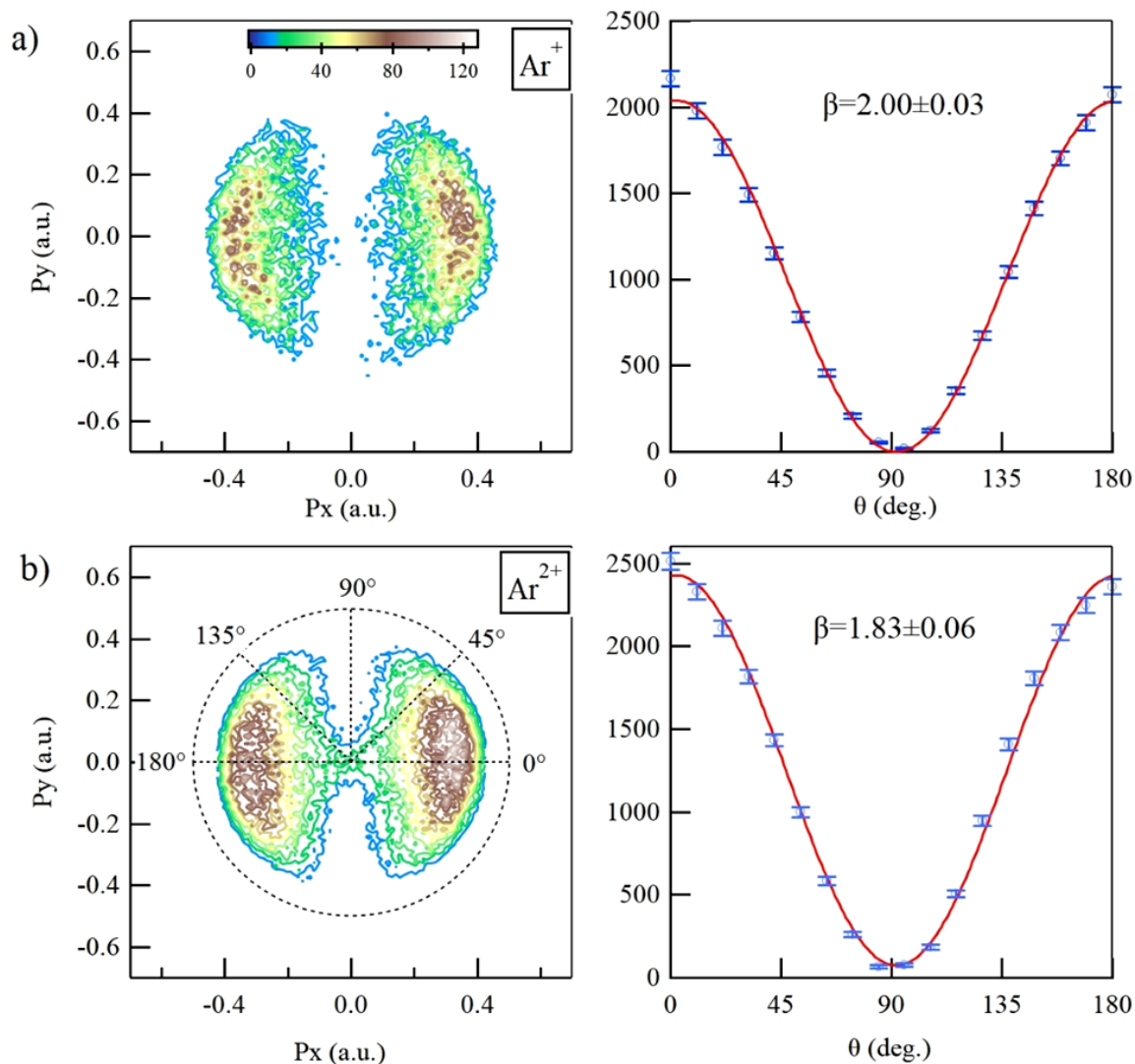


Figure 3-5 **a)** Distribution angulaire du photoélectron mesurée en coïncidence avec l'ion simplement chargé Ar^+ , pour un excès d'énergie de photon $\Delta E = 2$ eV. À gauche : projection des composantes P_x et P_y de la quantité de mouvement. À droite : nombre d'électrons en fonction de l'angle d'émission par rapport au vecteur de polarisation et ajusté à l'aide de la formule de distribution angulaire dipolaire bien connue (voir texte). **b)** idem pour le photoélectron mesuré en coïncidence avec l'ion doublement chargé Ar^{2+} .

Dans la figure 3-6, en haut, le paramètre de distribution angulaire β expérimental est présenté pour trois valeurs d'énergie cinétique de photoélectron, 2, 4 et 10 eV, en coïncidence avec Ar^+ ou Ar^{2+} . Les données expérimentales montrent une valeur β égale à 2 pour toutes les énergies cinétiques mesurées dans le cas de coïncidence photoélectron- Ar^+ . Ce résultat peut être immédiatement interprété sur la base de cette considération: pour les ions simplement chargés Ar^+ , il n'y a pas d'émission d'électrons Auger, et donc pas de perturbation sur le photoélectron. Pour les mesures de coïncidences photoélectron- Ar^{2+} , la situation est

clairement différente: un écart significatif par rapport à la valeur attendue $\beta = 2$ est observé, ce qui peut être attribué à l'échange électronique entre photoélectron et l'électron Auger.

Dans la figure 3-6, en bas, l'écart expérimental et calculé de β par rapport à 2 est présenté, avec : $\Delta\beta = 2 - \beta$.

Nos calculs du paramètre d'asymétrie β , moyennés sur le profil de la ligne, donnent les valeurs suivantes pour l'écart: $\Delta\beta = 0,174$ pour l'excès d'énergie = 2 eV, $\Delta\beta = 0,191$ pour 4 eV et $\Delta\beta = 0,228$ pour 10 eV d'excès d'énergie. La compatibilité avec les données expérimentales est satisfaisante dans les limites de l'erreur statistique pour les excès d'énergie faibles, où les valeurs expérimentales indiquent: $\Delta\beta = 0,17 \pm 0,06$ à 2 eV et $\Delta\beta = 0,13 \pm 0,09$ à 4 eV. Cependant, les données expérimentales et les valeurs calculées sont en désaccord pour un excès d'énergie de 10 eV où l'expérience montre $\Delta\beta = 0,01 \pm 0,04$. De plus, la tendance générale en fonction de l'excès d'énergie est opposée, $\Delta\beta$ subit une décroissance rapide jusqu'à atteindre zéro selon notre observation expérimentale, alors qu'elle continue de monter selon la théorie [26]. Ce comportement constaté dans les résultats du calcul est lié à la diminution de la vitesse relative de l'électron « v » sous l'augmentation de l'excès d'énergie du photon, ce qui rend l'interaction entre l'électron Auger et le photoélectron plus efficace.

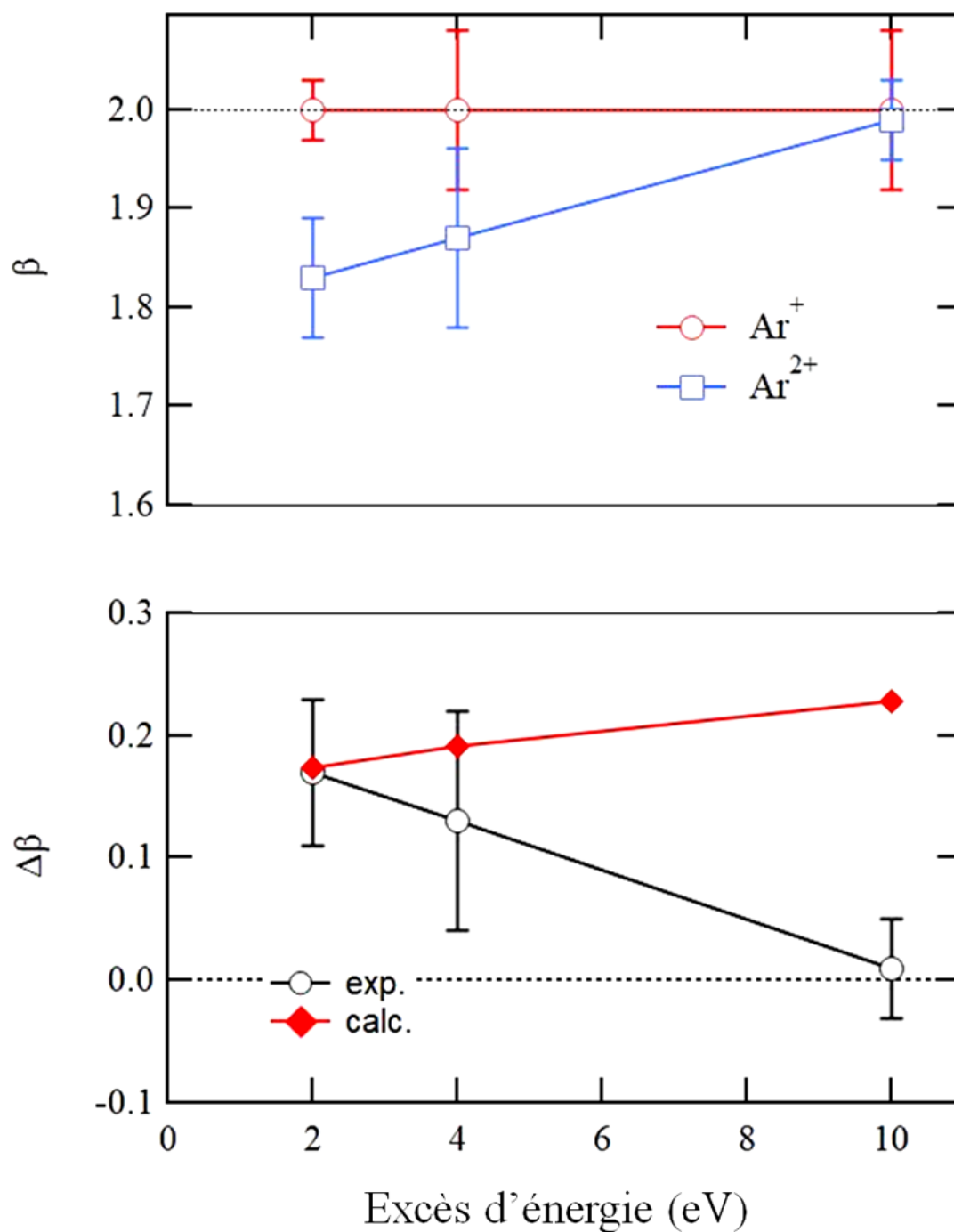


Figure 3-6 En haut: valeurs de β mesurées pour les photoélectrons en coïncidence avec Ar^+ et Ar^{2+} à 2, 4 et 10 eV d'excès d'énergie de photons. En bas : valeurs expérimentales pour $\Delta\beta$, l'écart de β par rapport à 2 en fonction de l'excès d'énergie.

3.3 Conclusion

En conclusion, nous démontrons ici que pour l'argon ionisé en couche interne, le modèle PCI « standard » qui prend en compte uniquement l'interaction entre ions résiduels et le photoélectron n'est pas suffisante pour décrire les détails de l'émission du photoélectron. Par conséquent, nous l'avons étendu pour inclure non pas seulement l'échange d'énergie, mais également l'échange du moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger grâce à nos mesures en coïncidence qui permettent d'obtenir les distributions angulaires du photoélectron en fonction de l'état de charge final de l'ion et aux travaux théoriques de nos collaborateurs Sergei Sheinerman et Leonid Gerchikov .

Sur la base de nos nouveaux résultats expérimentaux et du modèle théorique développé, l'existence effective et le mécanisme principal du transfert de moment angulaire dû au PCI entre le photoélectron et l'électron Auger, dont ses effets sont apparents sur le paramètre d'asymétrie β , suite à l'ionisation de l'argon en couche profonde 1s près du seuil de photoionisation.

La divergence entre les tendances théoriques et expérimentales en fonction de l'énergie de photon devra faire l'objet d'études supplémentaires.

3.4 Références:

- [1] K. Ueda *et al.*, “Threshold behaviour of the multiply-charged photoion yields near the Ar K edge,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 24, no. 3, pp. 605–613, Feb. 1991.
- [2] W. Eberhardt, S. Bernstorff, H. W. Jochims, S. B. Whitfield, and B. Crasemann, “Photoelectron recapture through post-collision interaction,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 7, pp. 3808–3811, Oct. 1988.
- [3] J. A. R. Samson, W. C. Stolte, Z. X. He, J. N. Cutler, and D. Hansen, “Postcollision interactions in the Auger decay of the Ar L shell,” *Phys. Rev. A*, vol. 54, no. 3, pp. 2099–2106, Sep. 1996.
- [4] J. L. Dehmer and D. Dill, “Photoion angular distributions in dissociative photoionization of H₂ at 304 Å,” *Physical Review A*, vol. 18, no. 1, pp. 164–171, Jul. 1978.
- [5] M. U. Kuchiev and S. A. Sheinerman, “Post-collision interaction in atomic processes,” *Sov. Phys. Usp.*, vol. 32, no. 7, pp. 569–587, Jul. 1989.
- [6] V. Schmidt, “Photoionization of atoms using synchrotron radiation,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 55, no. 9, pp. 1483–1659, Sep. 1992.
- [7] R. Guillemin *et al.*, “Ultrafast Dynamics in Postcollision Interaction after Multiple Auger Decays in Argon 1 s Photoionization,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 1, p. 013001, Jul. 2012.
- [8] R. Guillemin *et al.*, “Postcollision interaction effects in K L L Auger spectra following argon 1 s photoionization,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, no. 1, p. 012503, Jul. 2015.
- [9] F. Penent *et al.*, “Dynamics of electron emission in double photoionization processes near the krypton 3d threshold,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, no. 4, p. 045002, Feb. 2008.
- [10] A. K. Kazansky and N. M. Kabachnik, “Nonstationary theory for short-pulse near-threshold photoionization of inner atomic shells,” *Phys. Rev. A*, vol. 72, no. 5, p. 052714, Nov. 2005.
- [11] L. Gerchikov and S. Sheinerman, “Post-collision-interaction distortion of low-energy photoelectron spectra associated with double Auger decay,” *Phys. Rev. A*, vol. 84, no. 2, p. 022503, Aug. 2011.
- [12] S. Sheinerman *et al.*, “Influence of double Auger decay on low-energy 3 d photoelectrons of krypton,” *Phys. Rev. A*, vol. 86, no. 2, p. 022515, Aug. 2012.
- [13] J. Palaudoux *et al.*, “Valence Auger decay following 3 s photoionization in potassium,” *Phys. Rev. A*, vol. 92, no. 1, p. 012510, Jul. 2015.
- [14] M. Ya. Amus’ya, M. Yu. Kuchiev, and S. A. Sheinerman, “Near-threshold effects in the ionization of atoms (the postcollision interaction),” 1979.
- [15] K. Helenelund, S. Hedman, L. Asplund, U. Gelius, and K. Siegbahn, “An Improved Model for Post-Collision Interaction (PCI) and High Resolution Ar LMM Auger Spectra Revealing New PCI Effects,” *Phys. Scr.*, vol. 27, no. 4, pp. 245–253, Apr. 1983.
- [16] D. Dill, A. F. Starace, and S. T. Manson, “Effects of anisotropic electron-ion interactions in atomic photoelectron angular distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 11, no. 5, pp. 1596–1606, May 1975.

- [17] S. T. Manson and A. F. Starace, "Photoelectron angular distributions: energy dependence for s subshells," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 389–405, Apr. 1982.
- [18] G. B. Armen *et al.*, "Threshold Excitation of Short-Lived Atomic Inner-Shell Hole States with Synchrotron Radiation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 11, pp. 1142–1145, Mar. 1985.
- [19] M. Y. Kuchiev and S. A. Sheinerman, "The post collision interaction in the inner-shell photoionisation of Ar and Xe," *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 18, no. 16, pp. L551–L556, Aug. 1985.
- [20] M. Yu. Kuchiev and S. A. Sheinerman, "The calculation of the photoionization cross section allowing for the post collision interaction," *Computer Physics Communications*, vol. 39, no. 2, pp. 155–160, Feb. 1986.
- [21] C. Bomme *et al.*, "Double momentum spectrometer for ion-electron vector correlations in dissociative photoionization," *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 10, p. 103104, Oct. 2013.
- [22] R. Guillemin *et al.*, "Interplay of complex decay processes after argon 1 s ionization," *Phys. Rev. A*, vol. 97, no. 1, p. 013418, Jan. 2018.
- [23] R. Guillemin *et al.*, "Complex decay patterns in atomic core photoionization disentangled by ion-recoil measurements," *Phys. Rev. A*, vol. 84, no. 6, p. 063425, Dec. 2011.
- [24] L. Journal *et al.*, "Resonant double Auger decay in carbon K -shell excitation of CO," *Phys. Rev. A*, vol. 77, no. 4, p. 042710, Apr. 2008.
- [25] L. Gerchikov, R. Guillemin, M. Simon, and S. Sheinerman, "Angular-momentum transfer due to postcollision interaction in atomic inner n s 2 -shell photoionization," *Phys. Rev. A*, vol. 95, no. 6, p. 063425, Jun. 2017.
- [26] L. Gerchikov and S. Sheinerman, "Energy dependence of angular momentum transfer in post-collision interaction. Classical view," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 51, no. 6, p. 065201, Mar. 2018.
- [27] U. Alkemper, J. Doppelfeld, and F. von Busch, "L 23 – M M Auger spectrum of K -ionized argon: Decomposition by electron-ion and electron-electron coincidence techniques," *Phys. Rev. A*, vol. 56, no. 4, pp. 2741–2749, Oct. 1997.

Chapitre 4

4. Dynamique de fragmentation de CS₂ ionisé en couche profonde

4.1 Dynamique de fragmentation à trois corps

L'explosion Coulombienne d'une molécule polyatomique implique la rupture des différentes liaisons qui relient ses constituants. Avec les techniques de coïncidence et de spectroscopie de moment, il est devenu possible d'étudier finement la dynamique de fragmentation. Dans ce contexte, de nombreuses études sur des molécules triatomiques ont été réalisées montrant la modification de la géométrie moléculaire à travers des processus d'explosion coulombienne, telle que H₂O [1], CO₂ [2] et NO₂ [3]. Dans ce chapitre nous allons traiter du disulfure de carbone de formule CS₂, une molécule triatomique avec une géométrie linéaire dans son état fondamental comme indiqué sur l'illustration 4-1. Elle contient deux atomes de soufre entourant un atome de carbone.

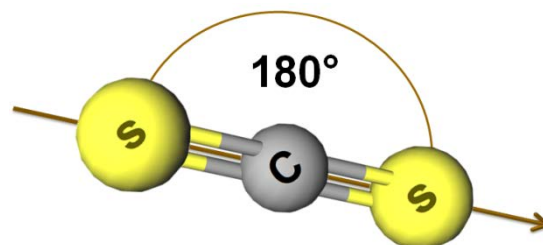


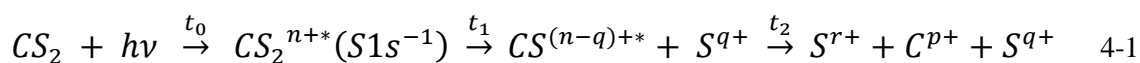
Figure 4-1 Illustration de la géométrie d'équilibre de CS₂.

En 2001, cette molécule a été étudiée par Hasegawa et al [4], utilisant une technique d'imagerie par coïncidences ioniques doubles et triples. Le but a consisté à déterminer le vecteur moment des fragments ioniques après l'ionisation en champs laser femtoseconde (800 nm). Il a été confirmé que la structure géométrique de CS₂ subit une déformation pendant la dissociation.

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur le cas de la fragmentation à trois corps, où les deux liaisons C—S sont rompues. Toutes les mesures de coïncidences décrites dans cette partie proviennent de la photoionisation, par rayonnement synchrotron, de CS₂ à 10eV au-dessus du seuil de la couche 1s du soufre ($h\nu = 2488\text{eV}$).

On distingue deux voies de fragmentation extrêmes; une fragmentation concertée où les liaisons chimiques sont rompues simultanément, et une fragmentation séquentielle quand il s'agit de deux dissociations consécutives indépendantes l'une de l'autre [5].

On suppose dans la fragmentation séquentielle que la différence de temps Δt entre la première étape à t_1 et la deuxième à t_2 ($\Delta t = t_2 - t_1$) est plus grande que la période moyenne de rotation du fragment primaire métastable CS : $\Delta t \geq \tau_{\text{rotation}}$, et l'équation 4-1 peut être écrite comme :



Dans ce cas, l'orientation du fragment $CS^{(n-q)+*}$ à t_2 ne porte aucun souvenir de l'orientation du parent CS_2^* excité à t_1 . Donc les informations cinématiques des fragments finaux S^{q+} , C^{p+} et S^{r+} sont uniquement régies par les lois de conservation de l'énergie cinétique et de l'impulsion.

4.2 Localisation et délocalisation d'un trou créé en couche interne

La problématique de la localisation des trous créés en couche profonde passionne depuis des années les chercheurs en physico-chimie. La question se pose seulement quand il s'agit d'une molécule contenant des atomes identiques et indiscernables comme CS₂. D'après la mécan-

$n = q+p+r$ et t_0 : photoionisation

ique quantique, si on ne peut pas savoir de quel atome le photoélectron est éjecté, la lacune créée est délocalisée sur les deux atomes, c'est-à-dire, elle se trouve à la fois sur l'un ou l'autre. Pour CS₂ les conditions qui nous permettent d'identifier la création d'un trou sur l'un ou l'autre atome de soufre (S gauche ou S droit) ont été étudiées en 2015 par Guillemin et al [6]. Il a été montré que la manière dont la molécule se fragmente joue un rôle important dans l'interprétation de la création de la lacune du cœur. Pour répondre à cette question et déterminer la nature localisée ou délocalisée du processus de photoionisation en couche S1s, une étude de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD) associée pour une voie de dissociation mixte a été réalisée. Les MFPAD associés à une fragmentation concertée et séquentielle sont présentés dans la figure 4-2 pour deux orientations de l'axe moléculaire par rapport au vecteur de polarisation du rayonnement incident. Il a été montré que pour la voie de fragmentation concertée, les MFPAD des deux orientations moléculaires sont symétriques par rapport au plan de symétrie de la molécule. Le calcul théorique basé sur le cas d'un trou délocalisé a montré les mêmes caractéristiques observées expérimentalement. Donc dans ce cas, on ne peut pas savoir l'origine de la création du trou. En revanche, pour la voie de fragmentation séquentielle, les MFPAD des deux orientations moléculaires sont asymétriques par rapport à l'axe de la molécule, et les structures principales sont en accord avec les calculs d'un trou localisé. Il est donc possible de savoir a posteriori où le trou a été créé initialement car les MFPADs le localisent sur l'un des atomes de soufre.

Par analogie avec l'histoire fameuse du chat de Schrödinger, on peut considérer que dans le cas concerté la boîte n'est jamais ouverte, et le chat est à la fois mort et vivant. Tandis que pour le cas séquentiel où la molécule se fragmente en deux étapes, la boîte est ouverte et l'état du chat est identifié.

Cette étude a été possible en séparant les deux processus de fragmentation séquentielle et concertée, mais une analyse détaillée des voies de fragmentation n'avait pas été faite. C'est ce que nous proposons de faire dans ce chapitre.

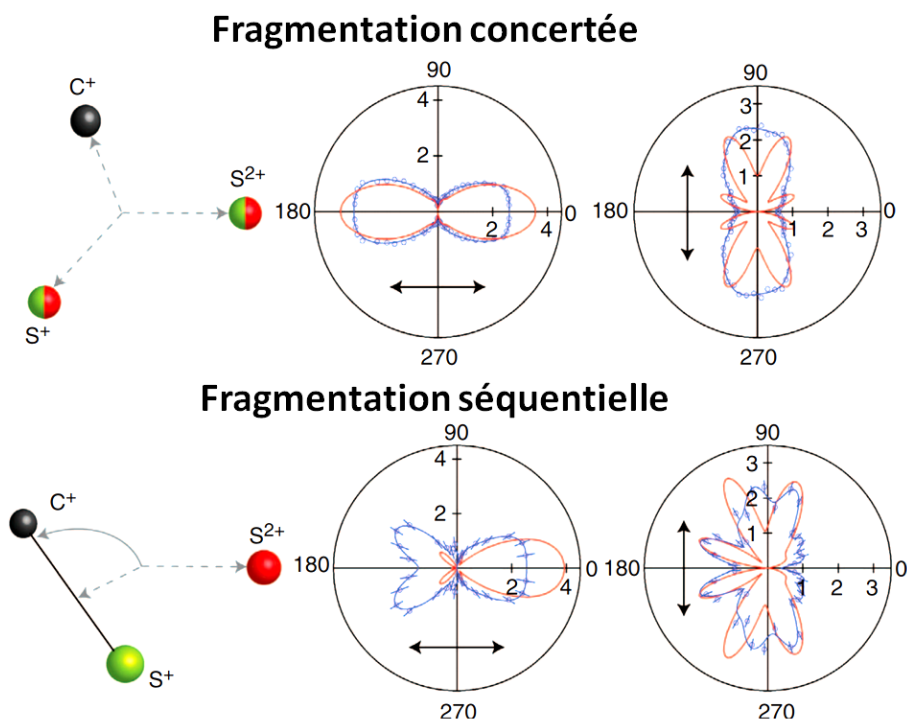
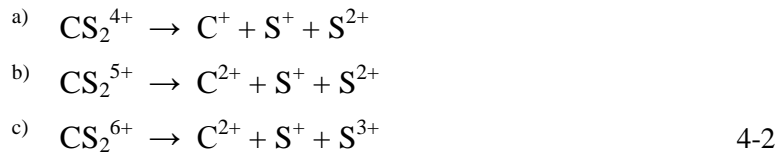


Figure 4-2 Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire obtenue lors de l'ionisation de CS_2 à 10eV au-dessus du seuil de l'ionisation en couche S1s [6]. **En haut** : MFPAD pour la fragmentation concertée où la lacune du cœur est délocalisée. **En bas** : MFPAD pour la fragmentation séquentielle où la lacune est localisée. Dans chacune des représentations, les MFPADs sont représentés pour deux orientations moléculaires : parallèles et perpendiculaires au vecteur de polarisation de la lumière (flèches noires). La direction de recul de S^{2+} est prise comme l'axe définissant l'orientation de la molécule. S^{2+} est toujours représenté à droite et S^+ à gauche. Les données expérimentales sont représentées par des cercles bleus avec des barres d'erreur statistiques et les calculs théoriques correspondants sont représentés par des courbes rouges.

4.3 Triples coïncidences (ion-ion-ion)

Les voies de fragmentations à trois corps sont identifiées grâce à la technique de triples coïncidences décrite dans le chapitre (2). Avec cette configuration expérimentale, on a pu détecter les ions et les photoélectrons en coïncidence [7]. L'ion de carbone est détecté en premier puis successivement les deux ions de soufre. Nous avons pu déterminer la dynamique de dissociation de chaque voie obtenue à l'aide de la méthode de corrélation de l'énergie cinétique et du moment linéaire des ions formés.

Le rapport de branchements présenté dans le tableau 4-1, montre que la molécule CS_2 se fragmente via trois voies principales :



La production des cations C⁺, S⁺ et S²⁺ est dominante, le taux de formation est de 91%. Tandis que la production de deux autres voies est minoritaire, leur somme d'abondance ne dépasse pas 9%.

Rapports de branchement	
COINCIDENCES ION – ION- ION	10 eV au-dessus de S (1s)
C ⁺ - S ⁺ - S ²⁺	91%
C ²⁺ - S ⁺ - S ²⁺	7%
C ²⁺ - S ⁺ - S ³⁺	2%

Tableau 4-1 L'abondance relative des voies de dissociation (en pourcentage d'événement). Les trois fragments ioniques sont détectés lors de la photoionisation de CS₂ à 10eV au-dessus du seuil S1s.

4.4 Energies cinétiques

La molécule CS₂ est constituée de deux éléments différents avec des masses atomiques 32 et 12 uma. Les masses comparables peuvent entraîner un mouvement nucléaire important au cours de la dissociation, car tous les atomes par la suite sont affectés par le transfert de quantité de mouvement. Nous verrons dans le chapitre (5) le cas de CH₃I, qui possède un constituant très lourd (l'iode) et qui est peu affecté par le transfert du moment par rapport au carbone et aux hydrogènes plus légers.

La figure 4-3, représente les distributions de l'énergie cinétique (DEC) emportées par les ions provenant de trois voies de dissociation principales. La largeur des distributions augmente en fonction de la charge totale produite et leur sommet se déplace vers une valeur d'énergie plus élevée. Ceci est une image claire compatible avec la répulsion coulombienne dépendante de la charge entre les particules. En effet, le carbone qui se situe au centre de la molécule CS₂ linéaire et qui est entouré par les deux atomes de soufre, prend très peu d'énergie par rapport à ses voisins quel que soit la voie de dissociation. Ce qui signifie que la rupture des deux liaisons C-S se fait simultanément, et que la dynamique de fragmentation, par la suite, est majoritairement concertée.

En observant la DEC de l'ion S^+ , dans le cas de la formation de (C^+ , S^+ et S^{2+}), on remarque un petit pic autour de quelques eV qui n'est pas présent dans les autres voies et peut être liée à une dynamique de dissociation différente.

En général, à partir de la DEC, il est difficile d'identifier les événements correspondant aux voies de dissociation minoritaire. Pour atteindre cet objectif, nous allons étudier la corrélation d'énergie cinétique et du moment linéaire entre les fragments formés à partir de deux outils complémentaires, diagrammes de Dalitz et diagrammes de Newton, permettant de distinguer les types de fragmentation[8][9].

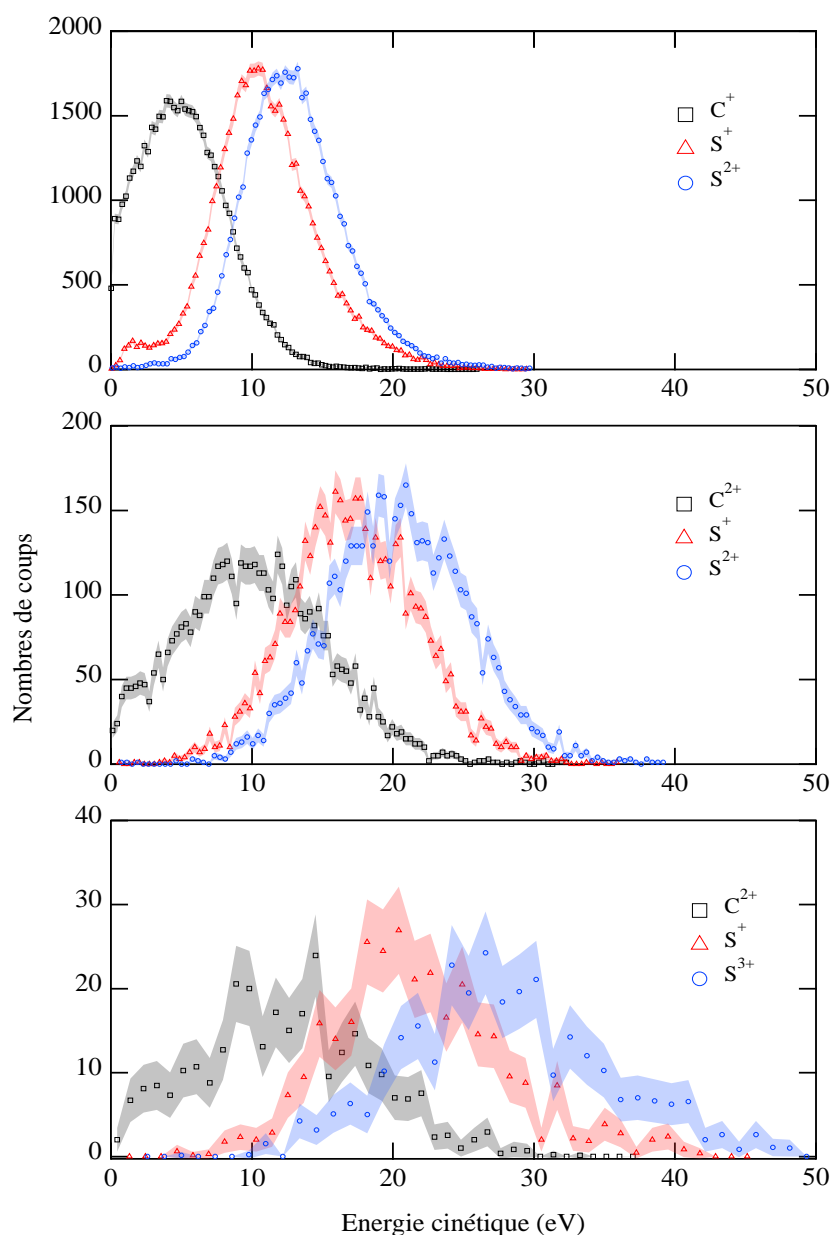


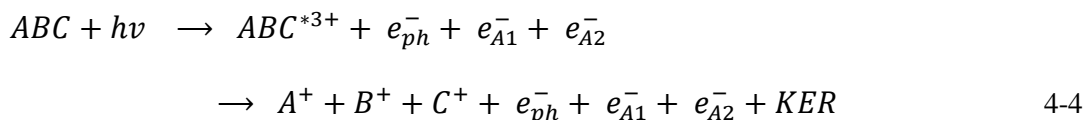
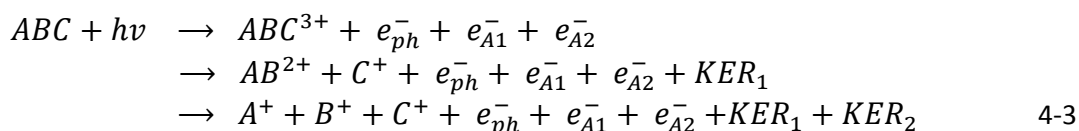
Figure 4-3 Distribution des énergies cinétiques (DEC) des trois fragments C^{p+} , S^+ et S^{q+} associés aux trois voies de fragmentation induites après la photoionisation de CS_2 à 10eV au-dessus du seuil $S1s$.

4.5 Répartition des quantités de mouvement et des énergies cinétiques

La dynamique de dissociation des molécules polyatomiques non-linéaires est un problème complexe en raison des nombreux degrés de liberté du système ainsi que les différentes liaisons qui relient les atomes. L'étude de cette dynamique est désormais possible via la technique de mesure en coïncidence. La détermination de la répartition des énergies cinétiques et des vecteurs moments entre trois ions provenant d'un même événement permet d'identifier correctement la séquentialité ou la simultanité des processus de fragmentation tout en faisant appel à deux outils [8][9] :

- Dalitz plot[10][11][12] pour déterminer le partage des énergies cinétiques des ions.
- Diagramme de Newton [13][14] pour étudier les corrélations vectorielles.

Il s'agit d'une fragmentation séquentielle lorsque les liaisons chimiques reliant les composantes de la molécule se rompent de façon séquentielle, l'une après l'autre (éq 4-3). Tandis qu'une dissociation concertée se produit quand toutes les liaisons chimiques entre les atomes sont rompues simultanément (éq 4-4).



Où KER₁ et KER₂ sont les énergies cinétiques libérées lors de la première et la deuxième dissociation respectivement.

4.5.1 Diagramme de Dalitz

Une autre approche, le diagramme de Dalitz, est adoptée pour comprendre la corrélation de l'énergie cinétique de trois fragments en coïncidence. Ce nouveau repère peut aussi donner des informations sur la distribution géométrique des fragments.

Les coordonnées cartésiennes formant ce diagramme sont en termes d'énergie réduite dont les trois axes ε_1 , ε_2 et ε_3 constituent les proportions de l'énergie cinétique libérée prise par chaque ion (figure 4-4). La condition de normalisation :

$$\sum_{i=1}^3 \varepsilon_i = 1 \quad 4-5$$

impose que la répartition d'énergie prise par les particules doit se trouver dans un triangle équilatéral dont ses trois sommets croisent les axes d'énergie aux coordonnées $\varepsilon_i=1$. Il existe une contrainte cinématique supplémentaire basée sur la conservation de la quantité de mouvement linéaire :

$$\sum_{i=1}^3 \vec{P}_i = \vec{0} \quad 4-6$$

Cette contrainte oblige la distribution en énergie à se trouver à l'intérieur d'une ellipse inscrite dans ce triangle.

Les rapports des masses des particules définissent la forme de l'ellipse.

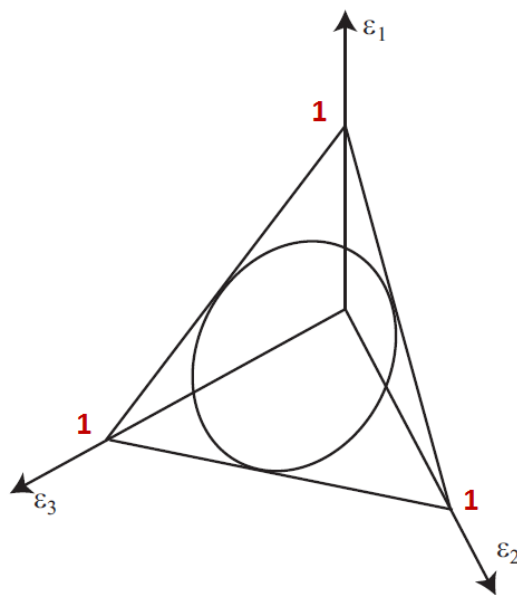


Figure 4-4 Diagramme de Dalitz énergétique avec un repère cartésien tridimensionnel. L'intérieur du triangle forme la zone énergétiquement autorisée et l'intérieur de l'ellipse forme celle cinématiquement autorisée.

Dans notre travail, on a remplacé ε_i par un autre terme analogue ϵ_i calculé à partir des impulsions \vec{P}_i mesurées dans le repère liée au centre de masse de la molécule, transformant l'ellipse en cercle quelles que soient les masses des particules étudiées, ce qui facilite l'analyse et la comparaison des données expérimentales.

ϵ_i est défini comme le moment réduit au carré, sans dimension, avec :

$$\epsilon_i = \frac{|P_i|^2}{\sum_{i=1}^3 |P_i|^2} \quad 4-7$$

Ce terme ϵ_i représente alors l'énergie réduite de particule " i " dans le centre de masse.

Puisque toutes les données sont situées dans un plan 2D et grâce à la dépendance linéaire des énergies réduites, une transformation appropriée peut réduire une dimension supplémentaire de sorte que le traitement puisse enfin être décrit avec seulement deux coordonnées :

$$x_D = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\sqrt{3}} \quad 4-8$$

$$y_D = \epsilon_1 - \frac{1}{3} \quad 4-9$$

Ce repère (x_D, y_D) est choisi de façon qu'au point $(0, 0)$ on a une équipartition de KER sur les trois fragments. Les axes d'énergie cinétique ϵ_i sont alors représentés par trois bissectrices du triangle équilatéral qui se croisent en son centre avec un angle de 120 degrés. Les données sont situées maintenant dans un cercle de rayon $1/3$ inscrit dans le triangle équilatéral. Ainsi la valeur maximale possible pour chaque particule vaut $2/3$. La figure 4-5 montre les configurations correspondantes du vecteur moment des fragments sur le diagramme de Dalitz.

La position des points dans le diagramme de Dalitz est liée à la géométrie d'un diagramme de Newton (§4.1.6). On peut le définir comme un diagramme de Newton réduit [15][16][17][18]. La figure 4-6 représente la correspondance entre les spots et les différentes configurations des vecteurs moments des trois particules qui ont une masse identique dans cet exemple.

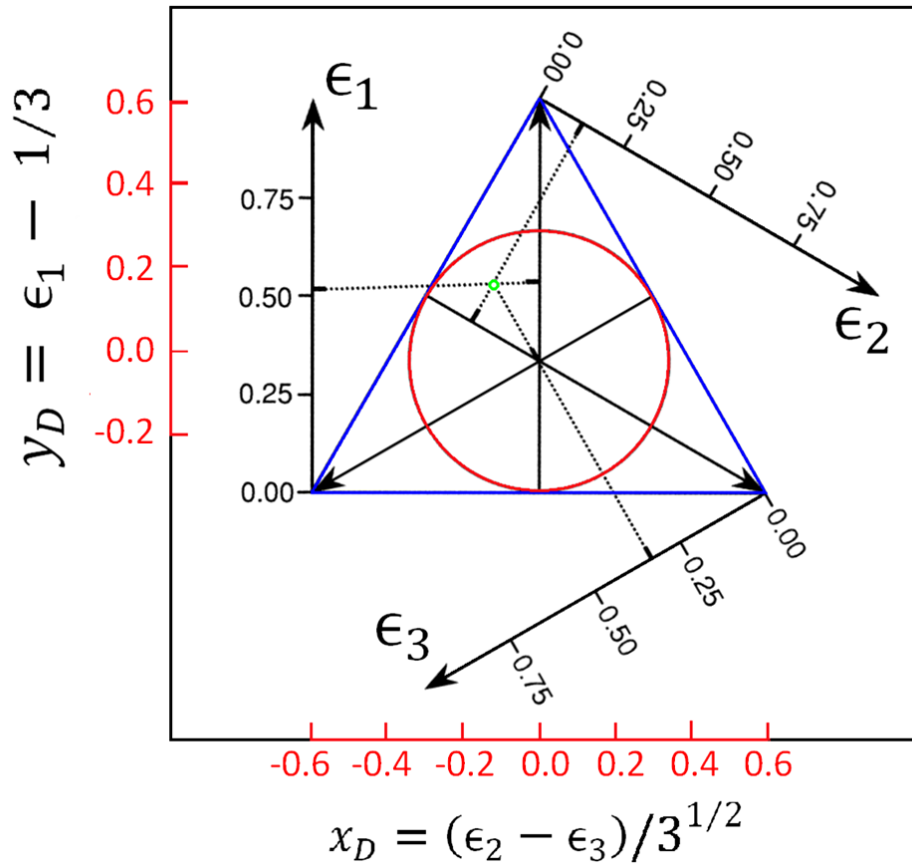


Figure 4-5 Diagramme de Dalitz (Définition des axes).

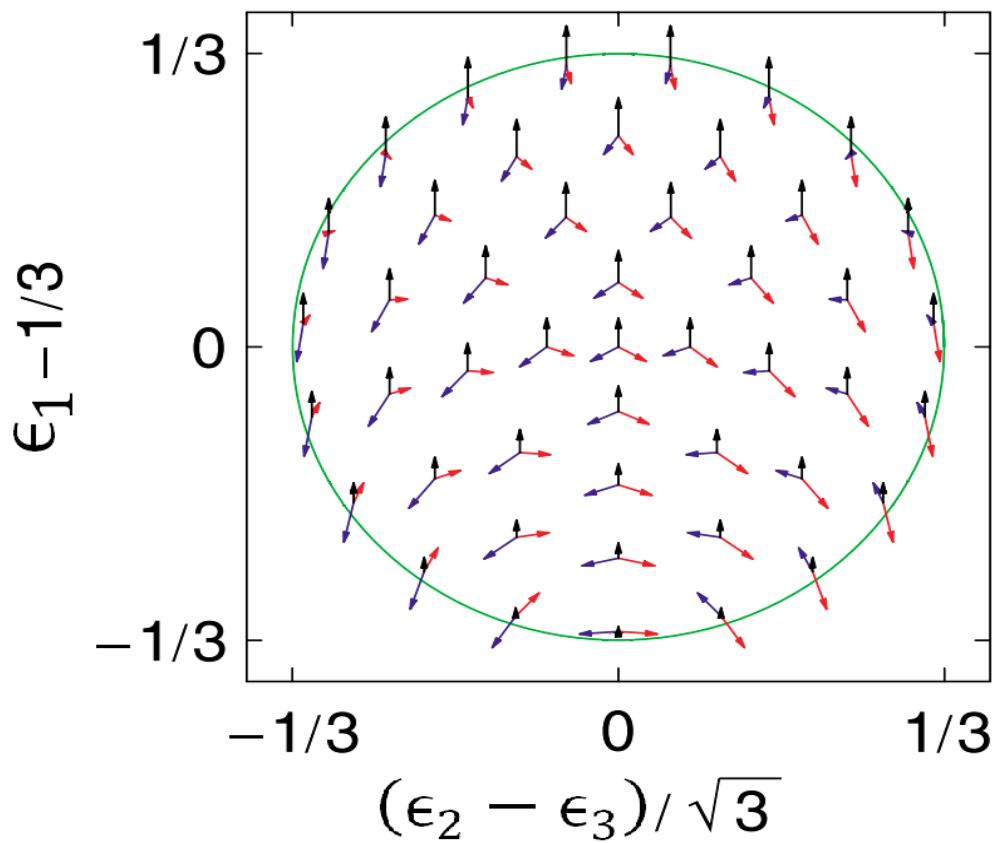


Figure 4-6 Orientations caractéristiques des vecteurs moments correspondant aux points localisés dans le diagramme de Dalitz. On note que tous les événements sont limités par la conservation d'énergie et de l'impulsion à trois corps.

4.5.2 Dissociation concertée et séquentielle selon le diagramme de Dalitz :

Nous avons vu que la fragmentation à N corps est un processus qui peut se dérouler pendant une certaine durée. Le diagramme de Dalitz, peut être un outil efficace pour distinguer les deux types de fragmentation.

Le reste de cette section expliquera comment interpréter la distribution de la densité de partition de l'énergie réduite dans Dalitz.

Pour la dissociation concertée, la configuration géométrique est presque fixe, puisque le KER total est réparti entre les trois fragments avec un certain rapport donné à chacun d'eux (équation 4-4). Dans le diagramme de Dalitz, nous nous attendons donc à voir une région avec une distribution localisée.

Dans la fragmentation séquentielle, comme indiqué dans l'équation 4-3, on génère KER₁ et KER₂, indépendamment l'un de l'autre, car provenant de deux étapes de dissociations successives. Il est évident qu'après la première dissociation, le fragment C aura une fraction constante de l'énergie cinétique libérée lors de la première étape. Puisque la dissociation de AB n'affecte pas C, aucune corrélation n'est attendue entre C et A ou B. Cependant, A et B ont été produits simultanément et éjectés avec des vecteurs moments opposés qui s'ajoutent à leur moment linéaire initial. Cela signifie que lorsque A atteint son moment maximal, B a son minimum et inversement, une anticorrélation entre A et B est donc attendue.

Nous avons appliqué la représentation de Dalitz, pour toutes les voies de dissociation. La distribution de l'énergie cinétique partagée est centrée autour d'un point bien localisé (figure 4-7). Nous pouvons observer que cet îlot est défini majoritairement sur $X_D > 0$, puisque le fragment S^{q+} (q=2-3) possède plus d'énergie cinétique que S⁺. Le carbone situé au milieu de deux atomes de soufre acquiert peu d'énergie, comme on a déjà évoqué dans la partie précédente, ce qui correspond à l'éjection simultanée des trois ions via une fragmentation concertée.

Concernant le couple (C⁺, S²⁺ et S⁺), on remarque une deuxième contribution plus faible qui apparaît légèrement au-dessus et à droite de la contribution concertée principale. Cette distribution linéaire montre une forte corrélation entre les deux fragments formés C⁺ et S⁺. Cette structure correspond à un processus qui se détache de la dissociation concertée et suit un che-

min particulier séquentiel, dans laquelle CS_2^{4+} se dissocie d'abord en produisant S^{2+} et CS^{2+} , et ce dernier se dissocie à son tour en deux ions anti-corrélés S^+ et C^+ . Cette distribution linéaire alors reflète le partage de l'énergie cinétique entre l'ion S^{2+} et l'ion moléculaire CS^{2+} temporairement non dissocié.

La figure 4-8, montre le diagramme de Dalitz filtré associé au petit pic observé dans le DEC de S^+ (figure 4-3). La contribution linéaire indiquée dans Dalitz confirme que les événements provenant de cet ilot sont liés uniquement à la fragmentation séquentielle. En plus, on remarque que cette distribution n'est pas perpendiculaire à l'axe d'énergie de S^{2+} . Cela signifie que l'énergie de S^{2+} n'est pas constante et varie tout au long de la propagation. On peut déduire que l'ion CS^{2+} métastable et S^{2+} , associés à ce pic, ne sont pas complètement décorrélés comme dans le cas des processus séquentiels habituels qui proposent une dissociation en deux étapes indépendantes, tel que la deuxième dissociation ne soit pas influencée par des forces causées par le premier fragment.

De plus, on remarque l'apparition d'un petit ilot à la fin de la distribution correspondant à un état d'énergie élevée de l'ion C^+ . En effet, on peut supposer que l'ion métastable CS^{2+} après sa rotation, se fragmente en éjectant C^+ dans une direction qui lui permet d'interagir avec l'ion S^{2+} par répulsion coulombienne et augmenter son énergie cinétique. On peut imaginer ce mécanisme comme une interaction post-collisionnelle entre C^+ et S^{2+} .

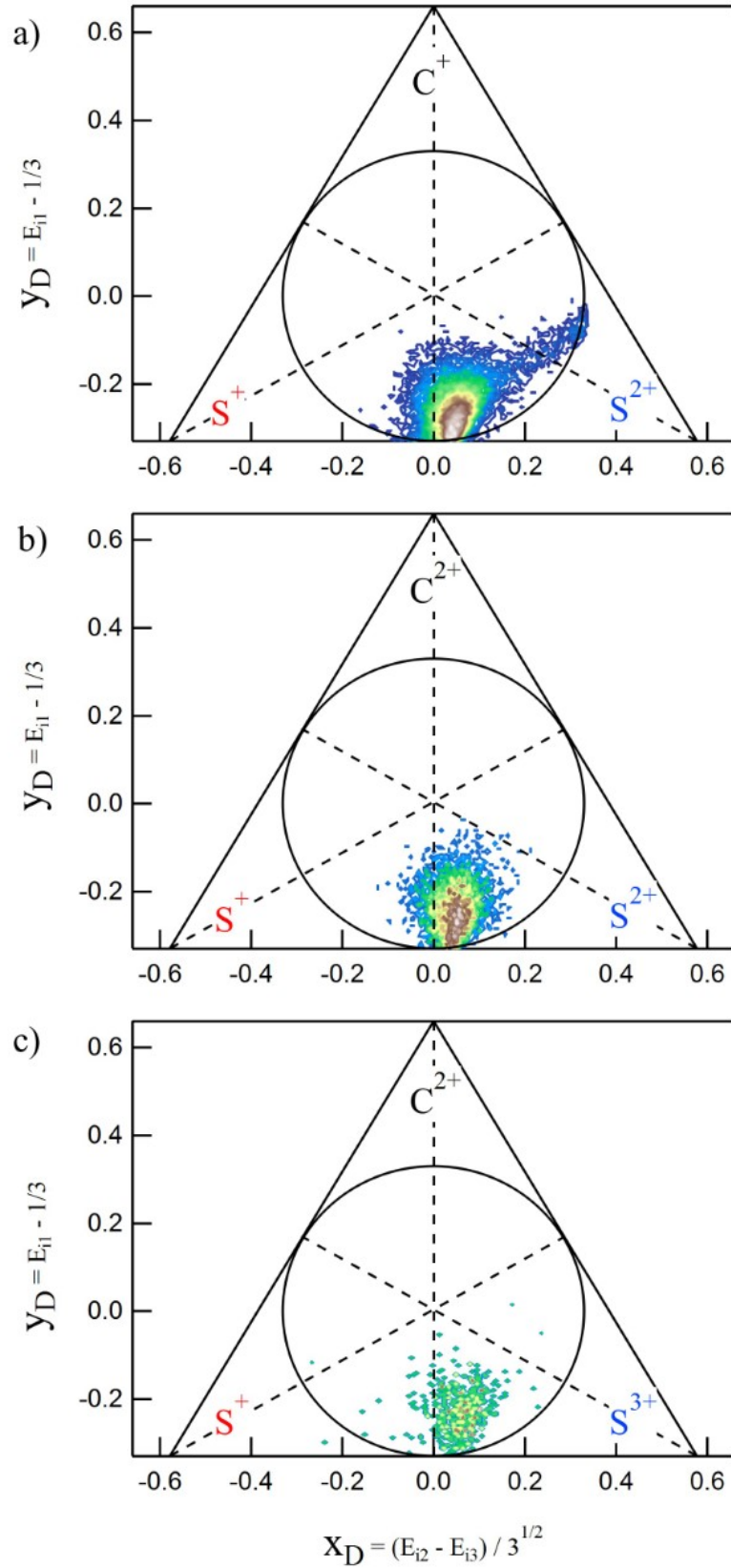


Figure 4-7 Diagramme de Dalitz de la fragmentation à trois corps de la molécule CS_2 en $S^{q+} + C^{p+} + S^{r+}$ ionisée 10 eV au-dessus du seuil d'ionisation de couche S1s.

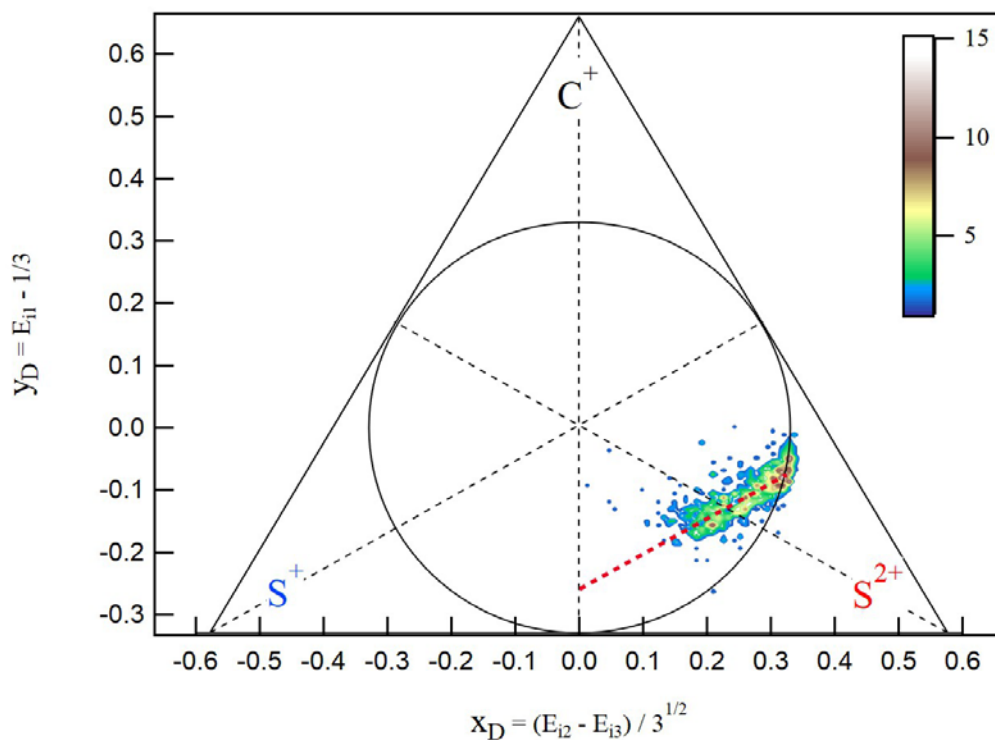


Figure 4-8 Représentation de Dalitz pour la voie ($S^{2+} + C^+ + S^+$), cas de fragmentation séquentielle.

4.5.3 Diagramme de Newton

Afin d'étudier les corrélations de vecteurs moment entre fragments, le diagramme de Newton est couramment utilisé. Ce diagramme est une représentation du vecteur moment de chaque fragment dans un espace moment défini selon les axes P_x et P_y . Dans le présent travail, les impulsions sont visualisées dans un repère lié à la molécule dont le centre de masse est choisi comme origine. En pratique, on représente le vecteur moment de deux fragments par rapport à un troisième qui est choisi comme axe directeur. (Figure 4-9).

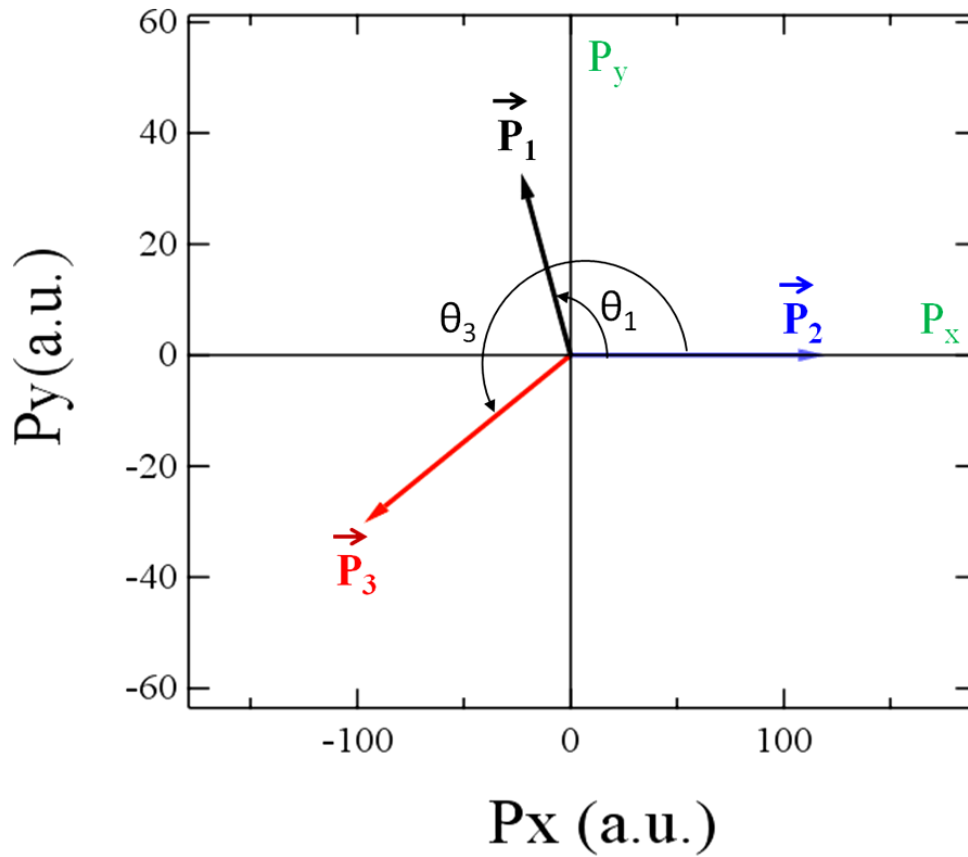


Figure 4-9 Définition du diagramme de Newton. Cas où le vecteur moment de la deuxième particule est choisi comme référence et celui de première comme vecteur coplanaire. θ_1 et θ_3 est l'angle entre (\vec{P}_2, \vec{P}_1) et (\vec{P}_2, \vec{P}_3) respectivement.

Dans ce diagramme les composantes de chaque moment s'écrivent de cette manière :

$P_{2x} = P_2$	$P_{2y} = 0$
$P_{1x} = P_1 \cdot \cos \theta_1$	$P_{1y} = P_1 \cdot \sin \theta_1$
$P_{3x} = P_3 \cdot \cos \theta_3$	$P_{3y} = P_3 \cdot \sin \theta_3$

4.5.4 Dissociation concertée et séquentielle selon diagramme de Newton :

Le diagramme de Newton, complémentaire au diagramme de Dalitz, fournit une image directe de la dynamique de dissociation dans le référentiel moléculaire. Dans cette représentation, une

fragmentation séquentielle se caractérise par une distribution en arc d'un cercle tandis qu'une fragmentation concertée est caractérisée par une distribution localisée ou centrée autour d'un point [9].

Nous reproduisons le diagramme de Newton pour les trois voies de dissociation obtenues par la fragmentation de CS_2 . Le vecteur moment de l'ion de soufre le plus chargé S^{q+} ($q=2-3$) est choisi comme vecteur de référence, et celui de l'ion du carbone comme vecteur coplanaire. La distribution du moment du C^{p+} est tracée dans le demi-plan supérieur où $P_y > 0$, et celle du S^+ est présentée dans le demi-plan inférieur $P_y < 0$, les flèches indiquent la valeur moyenne de la distribution du vecteur moment associé à chaque ion (Fig.4-10).

Les résultats de la représentation de Newton sont en bon accord avec celles du diagramme de Dalitz. Pour les deux voies ($\text{C}^{2+}, \text{S}^{2+}, \text{S}^+$) et ($\text{C}^{2+}, \text{S}^{3+}, \text{S}^+$), les distributions du moment du C^{2+} et S^+ sont centrées autour de leur direction principale d'émission (la flèche noire pour C^+ et la bleue pour S^+) indiquant une fragmentation concertée. On observe que les ions de soufre S^+ et S^{q+} acquièrent un moment très large par rapport à l'ion C^{2+} qui possède un moment faible. La valeur non nulle du moment de C^{2+} montre que cet ion est éjecté hors de l'axe moléculaire.

Concernant la voie ($\text{C}^+, \text{S}^{2+}, \text{S}^+$), on remarque deux contributions différentes. Une contribution dominante localisée montrant une dissociation concertée similaire aux autres voies de dissociation, et une autre minoritaire séquentielle répartie autour d'un arc de cercle dans la distribution du moment de C^+ et de S^+ qui sont émis dans des directions opposées. On peut dire que l'ion CS^{2+} qui a acquis un certain moment cinétique, avait le temps de tourner ce qui confirme ce qu'on a déduit de la représentation de Dalitz. Hishikawa et al [19] confirment, par des calculs de courbe d'énergie potentielle [20], l'existence d'états prédissociatifs de CS^{2+} avec une durée suffisamment longue pour permettre la rotation., La durée de vie a été estimée supérieure à 10 ps.

On note aussi que la largeur de la distribution du moment est très grande dans le cas d'une dissociation concertée par rapport à la distribution circulaire étroite dans le cas séquentiel. Des études similaires illustrant la compétition entre les différents types de fragmentation ont été faites précédemment, sur CO_2 photoionisée en couche C1s [9][21], ils ont observé la rotation de CO^{2+} métastable non dissocié.

La molécule CS_2 possède une géométrie linéaire dans son état fondamental, ce qui nous permet, dans le cas où il s'agit d'un processus concerté, de considérer que l'axe moléculaire est parallèle au vecteur moment de l'ion référence S^{2+} . Par contre, le diagramme de Newton

montre que l'angle moyen d'éjection de C⁺ par rapport à S²⁺ varie entre 114° et 116° pour les trois voies de fragmentation, ce qui est très inférieur au 180° attendu si la molécule était parfaitement linéaire. Le fragment C⁺ n'est alors non plus émis perpendiculairement à l'axe moléculaire. Cela est peut-être dû à la répulsion coulombienne entre le carbone centré et le soufre qui est plus forte pour le côté de S²⁺/S³⁺ que pour celui de S⁺. De plus, les modes vibrationnels de la molécule peuvent courber légèrement les trajectoires des particules. En effet, les modes vibrationnels agissent en changeant la géométrie d'équilibre. Cette modification fournit un gain supplémentaire dans la trajectoire de départ des ions qui auront une géométrie courbée autre que celle d'équilibre. La déformation des molécules triatomiques linéaires a été observée dans le cadre de la thèse de C. Bomme [22] où la déviation angulaire entre les ions formés d'OCS a indiqué une déformation de la molécule. Nous avons observé dans la figure 4-3 que la DEC du carbone est non nulle, bien que cet ion soit centré dans une molécule strictement linéaire. Ceci implique un pliage de la molécule avant la fragmentation. De plus, l'explosion coulombienne fait modifier les trajectoires liées à la géométrie courbée de la molécule, ce qui entraîne une dispersion dans la distribution de la quantité de mouvement. Cela souligne les limites de l'approximation de recul axial dans le cas d'une dissociation à trois corps.

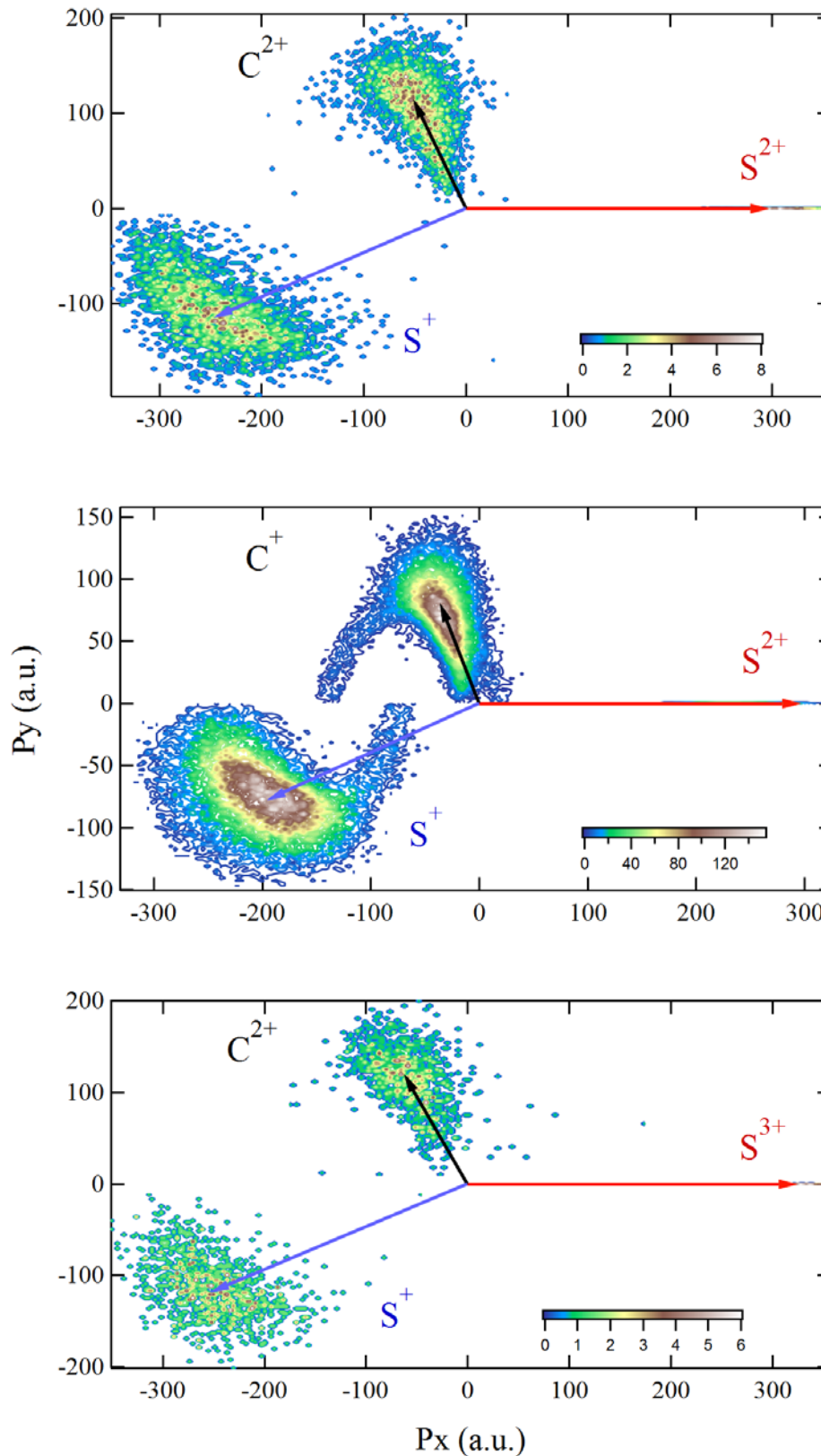


Figure 4-10 Diagrammes de Newton des trois voies de dissociation de CS_2^{n+} en $S^{q+} + C^{p+} + S^{r+}$, pour une photoionisation de la molécule CS_2 à 10eV au-dessus du seuil de S1s. Les îlots localisés suivant la direction des flèches bleu et noir montrent la dissociation concertée, tandis que les arcs de cercle montrent la dissociation séquentielle.

4.6 Séparation de fragmentation pour la voie (C⁺, S²⁺ et S⁺)

Après avoir déterminé les processus reliés à chaque voie de fragmentation, la question concernant la voie (C⁺, S²⁺ et S⁺), qui contient deux dynamiques différentes, est de savoir si la fragmentation séquentielle peut être isolée de la fragmentation concertée majoritaire et analysée indépendamment. Neumann et al [9] ont montré, dans leur étude sur CO₂ ionisée en couche C1s, qu'il est possible de séparer les deux types de fragmentation en prenant une plage d'énergie cinétique appropriée. Dans l'étude sur la localisation de la lacune dans CS₂, un simple filtrage avait été fait sur l'énergie cinétique de l'ion S⁺ montrant l'apparition d'une partie de la fragmentation séquentielle pour $E_{S^+} < 6$ eV. Par contre, les ions S⁺ ayant des énergies cinétiques supérieures correspondent à la dissociation concertée [23]. La répartition de l'énergie cinétique semble être un observable indispensable pour la détermination de la dynamique de fragmentation. Par contre, elle n'est pas le seul paramètre. On a déjà évoqué, l'influence de la géométrie de la molécule sur la dissociation, et en particulier l'angle d'éjection des particules.

Dans cette partie, on va combiner ces deux observables pour mieux filtrer les événements cibles et identifier les conditions de l'existence des fragmentations minoritaires.

4.6.1 Distribution de l'énergie cinétique en fonction de l'angle θ

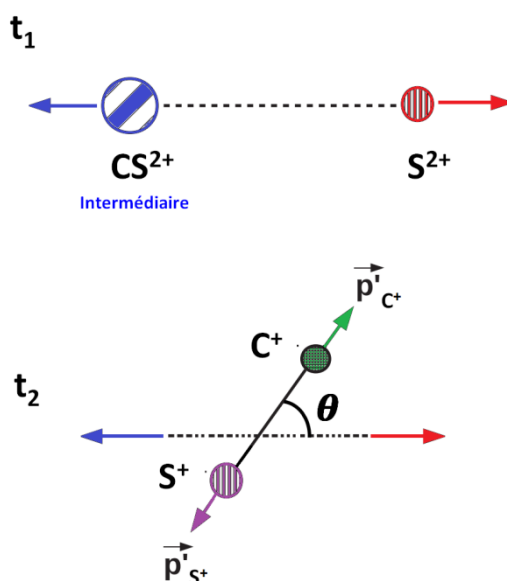
La comparaison de l'évolution de l'angle entre les fragments et de l'énergie cinétique libérée peut nous aider à sélectionner des plages énergétiques des fragments qui sont liées à la rotation de la molécule.

La figure 4-11, représente une matrice 2D de l'angle θ entre le vecteur moment l'ion C^{p+} dans le repère du centre de masse des ions (C^{p+}, S^{r+}) et le vecteur moment de l'ion S^{q+} en fonction de KER, pour deux différentes voies de dissociation : a) la voie concertée (C²⁺, S²⁺ et S⁺) et b) la voie mixte (C⁺, S²⁺ et S⁺).

On remarque que l'angle θ est fixe par rapport à l'évolution de l'énergie cinétique libre pour la voie concertée, ce qui est logique car la molécule se fragmente simultanément. Concernant la voie mixte, on observe deux contributions : La première contribution indique aussi une valeur constante mais dont la moyenne de θ est plus élevée. Parce que l'ion de carbone centré, qui est le moins chargé C⁺, pousse moins les ions du soufre, ce qui entraîne l'augmentation de l'angle qui est légèrement plus contracté en présence de l'ion C²⁺. La deuxième contribu-

tion est représentée par une distribution linéaire continue, entre $\sim 125^\circ$ et 235° , qui n'apparaît que dans cette voie qui contient les processus séquentiels. En effet, la structure purement verticale montre l'indépendance entre θ et le KER. Cette observation soutient l'hypothèse basée sur la décorrélation entre les deux différentes fragmentations séquentielle et concertée. De plus, l'existence d'une distribution continue de θ en fonction de KER est une indication concrète de la rotation de la molécule évoquée dans les représentations de Newton et Dalitz.

La figure 4-12, représente la comparaison de θ en fonction de KER et $KER_{CM(C^+, S^+)}$. Le KER correspondant à l'événement séquentiel est autour de 22eV dont la largeur à mi-hauteur est égale à 5eV. Si on suppose maintenant que la fragmentation séquentielle se fait en deux étapes, on peut la schématiser comme ci-dessous :



La structure devrait apparaître plus clairement en représentant θ en fonction de l'énergie cinétique libérée des ions formés en deuxième étape ($C^+ + S^+$) au lieu du KER. On remarque que la dissociation séquentielle se produit pour une valeur de KER_{CM} qui se situe autour de 12eV, avec une largeur à mi-hauteur égale à 2.5 eV, qui est plus fine que celle obtenue avec la KER. L'information supplémentaire apportée ici est que la distribution fine affirme l'existence d'un état métastable qui est responsable de cette séquentialité. La matrice 2D agit donc comme un filtre qui permet de sélectionner les valeurs de l'énergie cinétique associées à un processus ou un autre.

La figure 4-13, présente les distributions de l'énergie cinétique (DEC) des ions C⁺ et S⁺ avant et après l'application du filtre. La courbe en noir désigne l'énergie cinétique sans filtre, tandis que les courbes bleues et rouges représentent l'énergie cinétique liée à la fragmentation séquentielle et concertée respectivement pour chaque ion.

Dans le cas concerté, la valeur moyenne de l'énergie cinétique de l'ion C⁺ et S⁺ égale à $5\text{eV} \pm 3\text{eV}$ et $10.3\text{eV} \pm 3\text{eV}$ pour chacun respectivement. Tandis que pour la fragmentation séquentielle on remarque l'apparition de deux sommets dans chaque distribution : la première indique une valeur élevée de DEC de C⁺ $\sim 9.8\text{eV} \pm 2.5\text{eV}$ et une valeur basse de S⁺ $\sim 1.5\text{eV} \pm 0.9\text{eV}$, appelée "cas a". La deuxième contribution qui affiche une valeur basse de C⁺ $\sim 1.48\text{eV} \pm 0.5\text{eV}$ et une valeur élevée de S⁺ $\sim 13.1\text{eV} \pm 4\text{eV}$, est appelée "cas b".

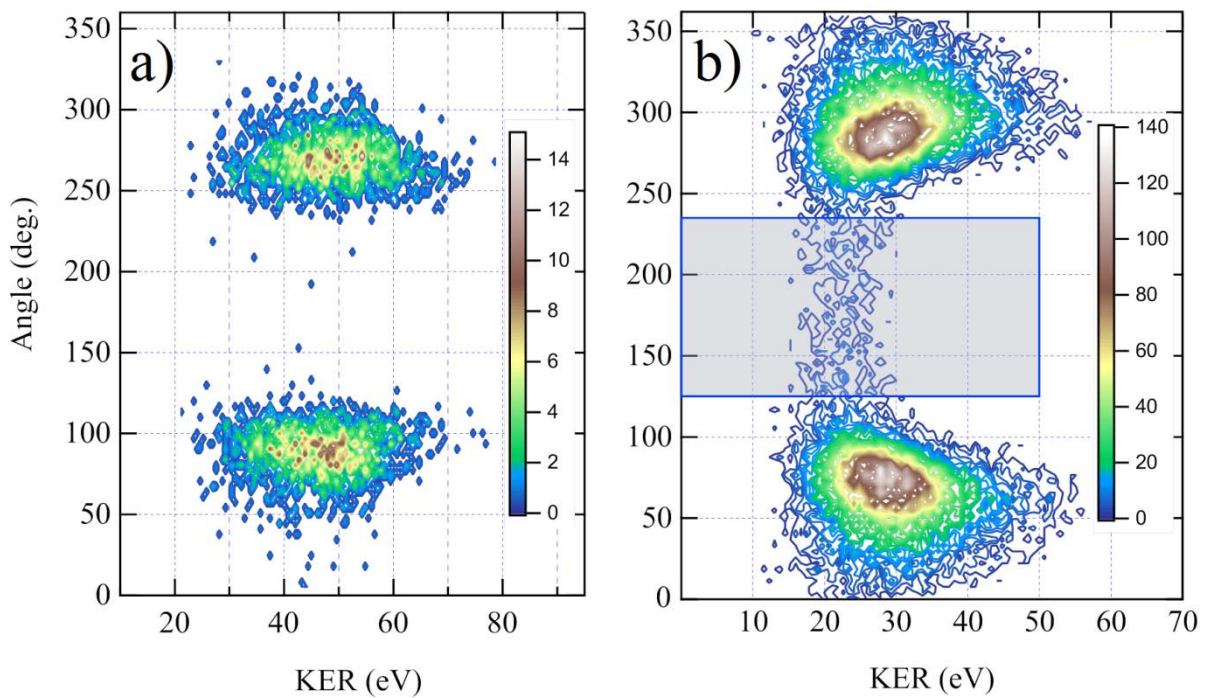


Figure 4-11 Angle entre les ions du soufre S⁺ et S²⁺, θ , en fonction de l'énergie cinétique libérée. a) voie concertée (C²⁺, S²⁺ et S⁺) et b) voie mixte (C⁺, S²⁺ et S⁺).

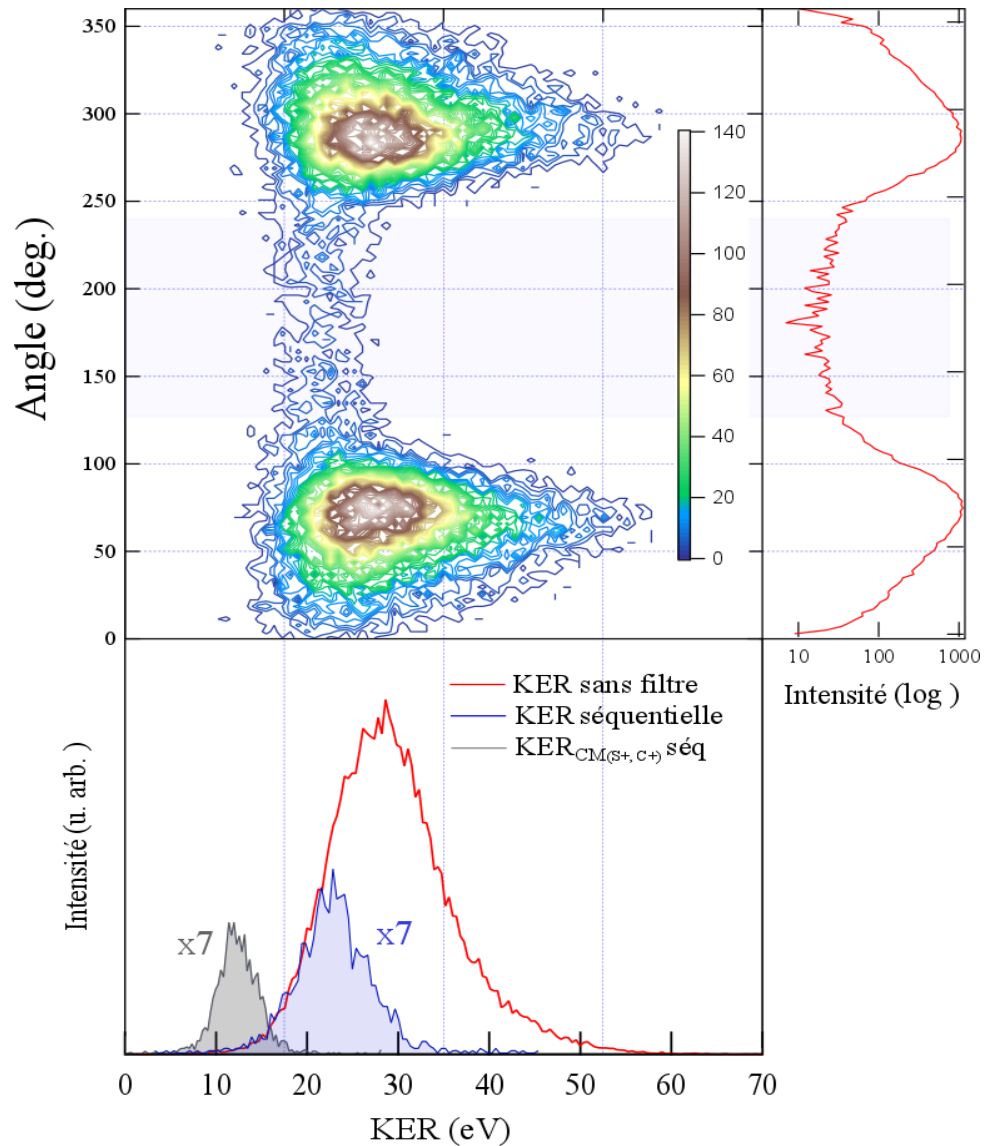


Figure 4-12 Comparaison de la distribution de l'Angle θ en fonction KER et de l'énergie cinétique libérée du centre de masse de l'ion C^+ et S^+ , $KER_{CM(C^+, S^+)}$. Cas de la voie mixte (C^+ , S^{2+} et S^+). La projection à gauche représente l'angle θ et la projection en bas de la figure indique les distributions des énergies cinétiques libérées associées, en rouge : KER totale, et en bleu et en gris : KER et KER_{CM} provenant de la fragmentation séquentielle sélectionnée.

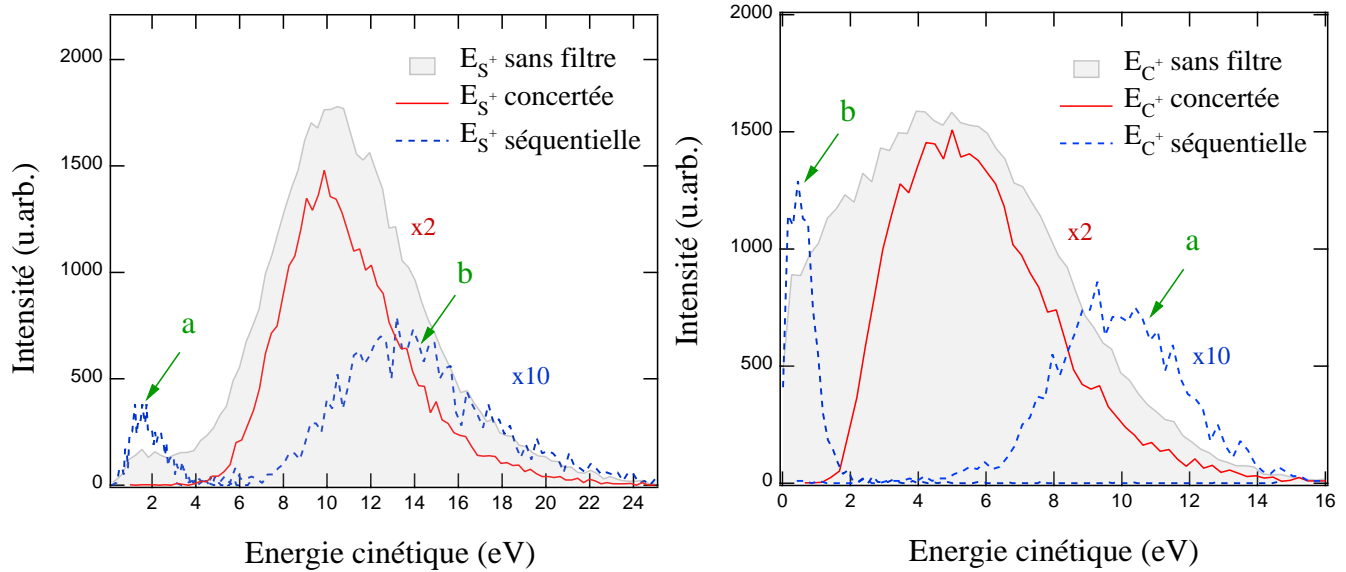


Figure 4-13 Distributions des énergies cinétiques des ions C⁺ et S⁺ provenant de la voie mixte. En noir : E totale. En bleu et en rouge : KER et KER_{CM} provenant de la fragmentation séquentielle.

La figure 4-14 montre l'évolution de l'énergie cinétique de l'ion S²⁺ en fonction de la zone sélectionnée. La valeur moyenne de la DEC pour la tranche concertée indique $12.5 \pm 4\text{eV}$. Par contre pour la dissociation séquentielle deux distributions différentes sont présentées. Le sommet de la DEC correspondant à la zone "a" vaut $9.9 \pm 2.5\text{eV}$. Cette valeur est identique à celle de C⁺ avec qui il y a eu l'interaction après la deuxième dissociation. Tandis que pour la zone "b", le sommet indique une valeur proche de celle de S⁺ $\approx 15 \pm 5\text{eV}$.

Les cas « a » et « b » représente deux situations opposées consécutives à la rotation du fragment CS²⁺ :

- Dans le cas « a », le carbone est éjecté dans la direction opposée à l'ion S²⁺ et emporte le plus d'énergie cinétique car il subit la répulsion des deux ions soufre. L'ion S⁺ se retrouve entre C⁺ et S²⁺ avec une énergie faible.
- Dans le cas « b », c'est la situation inverse qui se produit, et l'ion S⁺ emporte le plus d'énergie.

Ces deux situations correspondent aux deux extrêmes de la distribution séquentielle dans le diagramme de Dalitz.

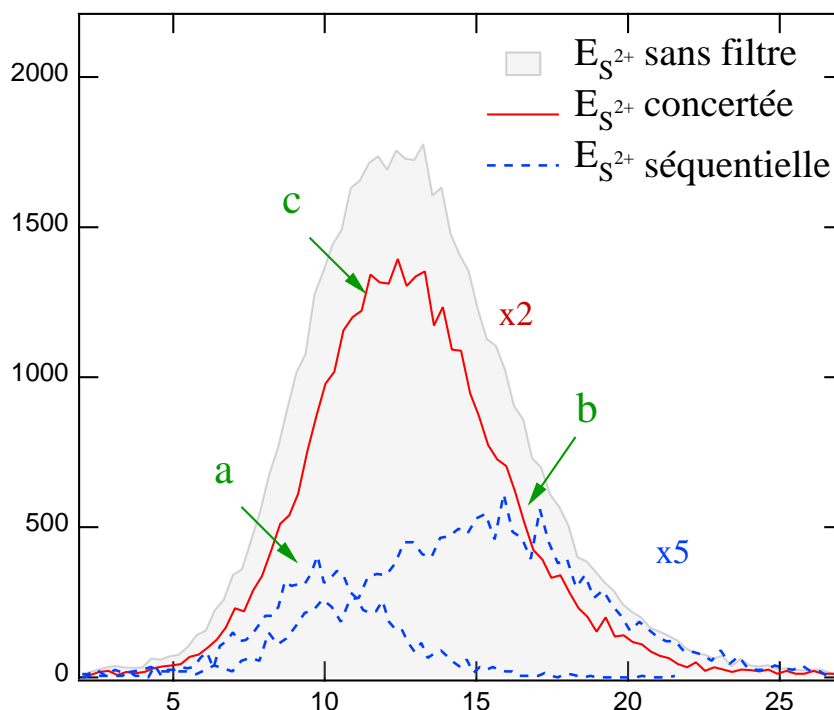


Figure 4-14 Représente l'évolution de l'énergie cinétique de l'ion S^{2+} partant en premier en fonction de la zone sélectionnée a, b (séquentielles) et c (concertée) présentées dans Newton.

4.6.2 Informations géométriques et facteur de corrélation

Dans le paragraphe précédent, nous avons caractérisé la fragmentation séquentielle en regardant l'angle $\theta_{(C^+, S^+)}$ en fonction de KER, et on a déterminé les observables cinématiques associées à cette voie. En appliquant ces valeurs dans des équations habituelles d'un cercle associé à la représentation de Newton, on va déterminer les informations géométriques complètes de la voie minoritaire. De plus, on va chercher un facteur de corrélation existant entre la première et la deuxième étape de la dissociation qui a été observé dans la représentation de Daliz.

4.6.2.1 Equation d'un cercle de Newton :

Tout d'abord, on commence par la détermination de l'équation d'un cercle des particules S^+ et C^+ sachant que l'ion référent est S^{2+} . On définit \vec{P}_1 , \vec{P}_2 et \vec{P}_3 et m_1 , m_2 et m_3 comme les vecteurs moments et les masses associés à C^+ , S^{2+} et S^+ respectivement (figure 4-15).

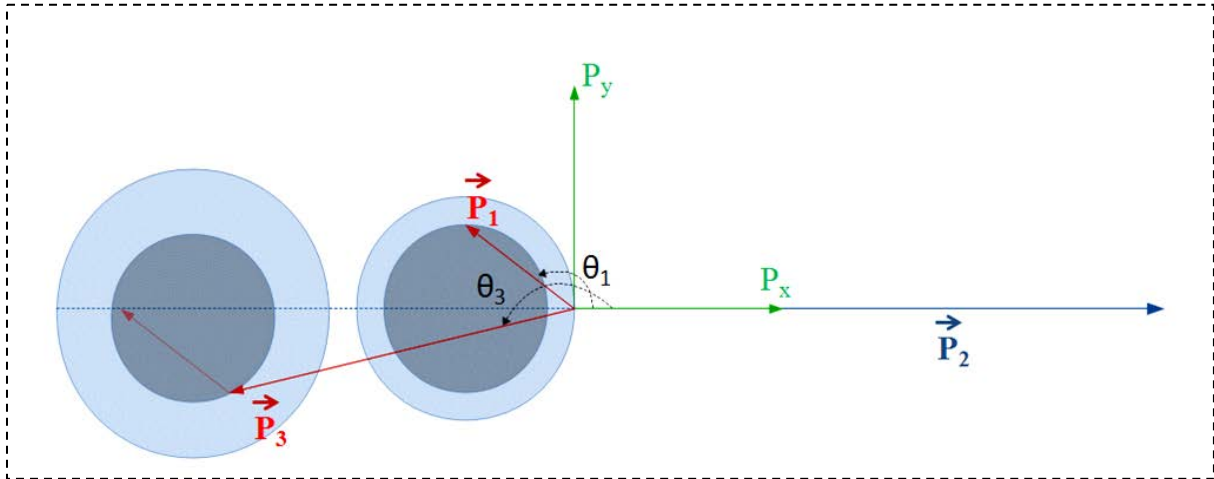


Figure 4-15 Diagramme de Newton de trois particules. Cas où le vecteur moment de la deuxième particule (S²⁺) est choisi comme référence et celui de la première (C⁺) comme vecteur coplanaire tandis que la troisième particule est S⁺. La dimension des cercles est proportionnelle au KER, les particules incluses dans les cercles sombres ont une énergie cinétique libérée moins élevée que celles incluses dans les cercles les plus claires. θ_1 et θ_3 est l'angle entre (\vec{P}_2, \vec{P}_1) et (\vec{P}_2, \vec{P}_3) respectivement.

La conservation de la quantité de mouvement appliquée sur trois particules impose :

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{P}_3 = 0 \quad 4-11$$

Leur énergie cinétique libérée (KER) vaut :

$$KER = \frac{\vec{P}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2m_3} \quad 4-12$$

Si on fixe par exemple la direction d'émission de particule 2 comme référence et \vec{P}_1 comme vecteur coplanaire comme indiqué dans la figure 4-15, le KER peut s'écrire sous cette forme :

$$KER = \frac{P_{1x}^2 + P_{1y}^2}{2m_1} + \frac{P_{3x}^2 + P_{3y}^2}{2m_3} + \frac{P_{2x}^2}{2m_2} \quad 4-13$$

L'équation d'un cercle de coordonnées (a, b) et de rayon R s'écrit :

$$(x - a)^2 + (y - b)^2 = R^2 \quad 4-14$$

En utilisant cette équation habituelle avec l'expression de KER (4-13) on peut faire apparaître l'équation d'un cercle par analogie :

$$\left(P_{1x} + P_{2x} \frac{m_1}{m_1 + m_3}\right)^2 + P_{1y}^2 = 2 \frac{m_1 m_3}{m_1 + m_3} \left[KER - \frac{P_{2x}^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_{12}}{m_1 + m_3}\right) \right] \quad 4-15$$

Ce qui signifie que les quantités de mouvement de la particule 1 sont distribuées dans un cercle centré sur l'axe P_x , au centre $(-P_{2x} \frac{m_1}{m_1 + m_3}, 0)$ et de rayon égal à

$$\sqrt{2 \frac{m_1 m_3}{m_1 + m_3} \left[KER - \frac{P_{2x}^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1 + m_3}\right) \right]}.$$

De même pour la particule 3, la distribution de son vecteur quantité de mouvement décrit un cercle du même rayon, mais de centre différent : $(-P_{2x} \frac{m_3}{m_1 + m_3}, 0)$.

Les équations montrent bien que les deux ions C^+ et S^+ partagent le même rayon qui dépend de la différence entre le KER et $EC_{S^{2+}}$. Par contre, le centre de chaque particule dépend que de l'impulsion de S^{2+} . D'après l'angle $\theta_{(C^+, S^+)}$, le KER et $P_{S^{2+}}$ correspondants à la fragmentation séquentielle valent $\approx 22\text{eV}$ et $\approx 205 \text{ a.u.}$

L'application numérique montre que la trajectoire du C^+ et du S^+ décrit un cercle de centre $(56.8, 0) \text{ u.a.}$ et $(150.5, 0) \text{ u.a.}$ respectivement et du rayon commun qui est égale à 74.78 u.a.

La figure 4-16 représente la comparaison entre le diagramme de Newton pour la voie mixte (C^+ , S^{2+} et S^+) et les résultats de l'équation. On note que les valeurs affichées de l'énergie cinétique et du moment des ions correspondent au cas séquentiel "a".

Les résultats des équations sont en bon accord avec les distributions du moment de l'ion C⁺ et S⁺. Les valeurs extraites du filtre reproduisent bien l'arc qui apparaît dans les distributions de chaque ion. Ce qui reflète l'efficacité du filtre basant sur l'angle $\theta_{(C^+, S^+)}$ dans la séparation des événements.

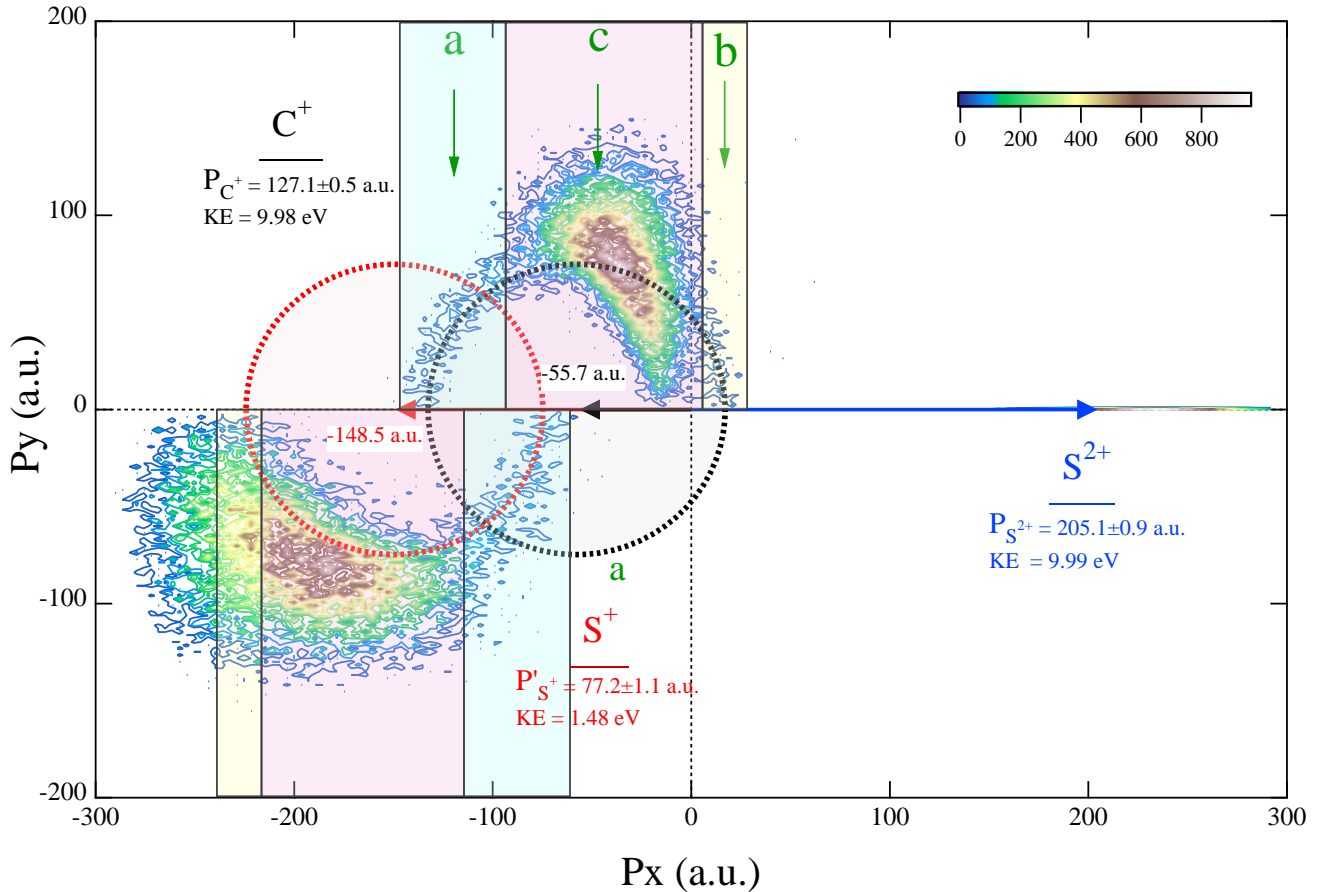


Figure 4-16 Diagramme de Newton pour la voie (C⁺, S²⁺ et S⁺) dont l'ion S²⁺ est choisi comme référence du repère. Une combinaison de (KER et EC_{S²⁺}) provenant de la fragmentation séquentielle est présentée. Les deux cercles pointillés en noir et en rouge représentent les distributions des moments de C⁺ et S⁺ selon les équations. Les zones a et b indiquent une fragmentation séquentielle, tandis que la zone c désigne une dissociation concertée dominante.

En se basant sur ces données, la réponse à notre question principale, portant sur la cohabitation des fragmentations, est devenue claire. La figure 4-16 montre trois tranches séparées sur les distributions de l'impulsion de l'ion C⁺ et S⁺ :

Dans la zone 'a', nous sommes ici essentiellement en présence d'une fragmentation séquentielle bien séparée de celle concertée.

Dans la zone ‘‘b’’ il s’agit d’une fragmentation séquentielle légèrement séparée grâce au vecteur moment du carbone.

La zone ‘‘c’’, où la dissociation concertée est dominante. On note aussi que la fragmentation séquentielle cohabite toujours avec celle majoritaire.

Facteur de corrélation des deux étapes formant la dissociation séquentielle

Dans l’hypothèse d’une fragmentation séquentielle pure, nous nous attendons à obtenir une énergie fixe de l’ion partant en première étape [21]. Mais le diagramme de Dalitz a bien montré que les deux étapes formant la dissociation séquentielle ne sont pas complètement décorré-
lées. De plus, la figure (4-14) a montré aussi que l’ion S^{2+} n’emporte pas un facteur constant de KER.

C’est pour cela les lois de conservation de l’énergie et de l’impulsion ont été appliquées pour les deux étapes 1 et 2 de la fragmentation séquentielle afin d’extraire le facteur de corrélation d’énergie entre l’ion métastable CS^+ et l’ion S^{2+} .

L’énergie cinétique libérée totale s’écrit comme une somme des énergies cinétiques générées dans la première et la deuxième étape :

$$KER = KER_{t_1} + KER_{t_2} \quad 4-16$$

- En première étape :

$$KER_{t_1} = \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{p_2^2}{2(m_2+m_3)} \quad 4-17$$

Comme $\vec{P}_{S^{2+}} = -\vec{P}_{CS^+}$ (d’après la conservation de l’impulsion)

- En deuxième étape :

$$KER_{t_2} = KER_{CM(C^+,S^+)} + E_{éch} = \frac{p_{1t_2}^2}{2m_1} + \frac{p_{3t_2}^2}{2m_3} + E_{éch} \quad 4-18$$

Où $E_{éch}$ représente l’énergie échangée entre les fragments formés en deuxième étape et l’ion S^{2+} , avec $0 \text{ eV} \leq E_{éch} \leq E_{éch(max)}$.

On définit le facteur de corrélation (ou facteur d’énergie d’échange normalisée) par cette expression :

$$C = E_{éch}/KER \quad 4-19$$

L'expression finale de l'énergie cinétique libérée est :

$$KER = KER_{CM(C^+,S^+)} + \frac{P_2^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3}\right) + KER \times C \quad 4-20$$

D'où :

$$C = 1 - \frac{1}{KER} \left[KER_{CM(C^+,S^+)} + \frac{P_2^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3}\right) \right] \quad 4-21$$

Avec : $0 \leq C \leq E_{éch(max)}/KER$.

Ce facteur s'annule quand KER_{11} et KER_{12} sont décollées, i.e. les processus 1 et 2 sont complètement indépendants. Dans ce cas la $KER_{CM(C^+,S^+)}$ seule représente l'énergie cinétique libérée en deuxième étape, avec $KER = KER_{CM(C^+,S^+)} + \frac{P_2^2}{2m_2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1+m_3}\right)$.

En revanche ce facteur d'échange atteint le maximum sur les bords des zones "a" et "b" indiquées dans la figure (4-16).

En injectant les valeurs de KER , $KER_{CM(C^+,S^+)}$ et $P_{S^{2+}}$ associées à la fragmentation séquentielle "a" et "b" dans l'expression 4-20, on obtient un terme d'échange qui égale à $0.19 \pm 0.03 \neq 0$. Cette valeur provenant des régions extrêmes "a" et "b" représente le maximum d'échange énergétique ($E_{éch(max)} = 5.4 \pm 0.8\text{eV}$) qui peut avoir lieu entre les ions : S^+ et S^{2+} (cas séquentiel "b") et entre C^+ et S^{2+} (cas séquentiel "a").

Ces résultats confirment l'existence de l'interaction répulsive post-collisionnelle entre les fragments formés après la fin de la première étape de la dissociation séquentielle, et qu'elle dépend de la rotation subie par l'ion métastable après la première rupture.

4.7 Conclusion

Nous avons analysé en détails la dynamique de toutes les voies de fragmentation à trois corps induites par l'ionisation en couche S1s de CS₂. Nous avons montré que les ions moléculaires CS₂ⁿ⁺ se dissocient majoritairement en S^{r+} + C^{p+} + S^{q+} de façon concertée et que seule la voie (S⁺ + C⁺ + S²⁺) a indiqué un caractère minoritaire qui suit un chemin séquentiel. Nous avons également montré que la molécule subit un pliage dans le cas concerté et une rotation dans le cas séquentiel. De plus, nous avons confirmé l'existence d'un état métastable, discuté dans [23], responsable de cette séquentialité.

La combinaison entre les techniques de corrélation d'énergie cinétique et du moment linéaire et les observables géométriques comme l'angle d'éjection des particules a permis d'isoler la dynamique séquentielle minoritaire de la fragmentation concertée majoritaire.

L'application des équations mathématiques associées à la représentation de Newton a donné l'accès à une vision plus complète de la fragmentation. Nous avons montré que les deux étapes responsables de cette séquentialité ne sont pas complètement décorrélées. Une estimation de facteur de corrélation a été fournie.

4.8 Références

- [1] J. H. Sanderson, A. El-Zein, W. A. Bryan, W. R. Newell, A. J. Langley, and P. F. Taday, “Geometry modifications and alignment of H₂O in an intense femtosecond laser pulse,” *Phys. Rev. A*, vol. 59, no. 4, pp. R2567–R2570, Apr. 1999.
- [2] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, “Ultrafast Deformation of the Geometrical Structure of CO₂ Induced in Intense Laser Fields,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 6, pp. 1127–1130, Aug. 1999.
- [3] A. Hishikawa, A. Iwamae, and K. Yamanouchi, “Ultrafast structural deformation of NO₂ in intense laser fields studied by mass-resolved momentum imaging,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 19, pp. 8871–8878, Nov. 1999.
- [4] H. Hasegawa, A. Hishikawa, and K. Yamanouchi, “Coincidence imaging of Coulomb explosion of CS₂ in intense laser fields,” *Chemical Physics Letters*, vol. 349, no. 1–2, pp. 57–63, Nov. 2001.
- [5] C. Maul and K.-H. Gericke, “Photo induced three body decay,” *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 1–79, Jan. 1997.
- [6] R. Guillemin *et al.*, “Selecting core-hole localization or delocalization in CS₂ by photofragmentation dynamics,” *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, p. 6166, May 2015.
- [7] C. Bomme *et al.*, “Double momentum spectrometer for ion-electron vector correlations in dissociative photoionization,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, no. 10, p. 103104, Oct. 2013.
- [8] J. Laksman, D. Céolin, M. Gisselbrecht, and S. L. Sorensen, “Nuclear motion in carbonyl sulfide induced by resonant core electron excitation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 14, p. 144314, Oct. 2010.
- [9] N. Neumann *et al.*, “Fragmentation Dynamics of CO₂³⁺ Investigated by Multiple Electron Capture in Collisions with Slow Highly Charged Ions,” *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 10, Mar. 2010.
- [10] D. Babikov *et al.*, “Dalitz plot analysis of three-body fragmentation of Na₃⁺ excited by He impact,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 12, p. 4871, 2002.
- [11] R. H. Dalitz, “Decay of τ Mesons of Known Charge,” *Physical Review*, vol. 94, no. 4, pp. 1046–1051, May 1954.
- [12] K. Ueda *et al.*, “Nuclear motion and symmetry breaking of the B_{1s}-excited BF₃ molecule,” *Chemical Physics*, vol. 289, no. 1, pp. 135–147, Apr. 2003.
- [13] T. G. Clements, A. K. Luong, H.-J. Deyerl, and R. E. Continetti, “Dissociative photodetachment studies of O-(H₂O)₂, OH-(H₂O)₂, and the deuterated isotopomers: Energetics and three-body dissociation dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 19, pp. 8436–8444, May 2001.
- [14] S. D. Price, “Coincidence studies of the bond-forming reactivity and reaction dynamics of molecular dications,” *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 260, no. 1, pp. 1–19, Jan. 2007.

- [15] D. Strasser *et al.*, “Breakup dynamics and the isotope effect in H₃⁺ and D₃⁺ dissociative recombination,” *Physical Review A*, vol. 66, no. 3, Sep. 2002.
- [16] C. M. Laperle, J. E. Mann, T. G. Clements, and R. E. Continetti, “Three-Body Dissociation Dynamics of the Low-Lying Rydberg States of H₃⁺ and D₃⁺,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 15, Oct. 2004.
- [17] R. Karimi *et al.*, “N₂O ionization and dissociation dynamics in intense femtosecond laser radiation, probed by systematic pulse length variation from 7 to 500 fs,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 20, p. 204311, May 2013.
- [18] U. Galster, U. Müller, and H. Helm, “Maps of Nonadiabatic Coupling in Triatomic Hydrogen,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 7, Feb. 2004.
- [19] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi, “Sequential three-body Coulomb explosion of CS₂ in intense laser fields appearing in momentum correlation map,” *Chemical Physics Letters*, vol. 361, no. 3–4, pp. 245–250, Jul. 2002.
- [20] V. Krishnamurthi, M. Krishnamurthy, V. R. Marathe, and D. Mathur, “Translational energy spectrometric and quantum chemical study of CS^{q+} (q=1, 2) radicals: charge stripping and dissociation,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 25, no. 23, pp. 5149–5162, Dec. 1992.
- [21] J. Laksman *et al.*, “Role of the Renner-Teller effect after core hole excitation in the dissociation dynamics of carbon dioxide dication,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 10, p. 104303, Mar. 2012.
- [22] Bomme, C., Simon, M., and Guillemin, R., *Dynamique des processus de photoionisation d’atomes et molécules excités en couches profondes*. Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2013.
- [23] R. Guillemin *et al.*, “Selecting core-hole localization or delocalization in CS₂ by photo-fragmentation dynamics,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, Dec. 2015.

Chapitre 5

5. Dynamique de dissociation de CH_3I en couche 2p et 2s de l'iode

La réponse microscopique d'un système polyatomique suite à la photoabsorption en couche interne, c'est-à-dire la dynamique de relaxation électronique et le mouvement des noyaux atomiques après la création d'un ou de plusieurs trous, constitue l'étape fondamentale pour notre compréhension des interactions des rayons X avec la matière. Des expériences récentes ont révélé de nouveaux effets tels que la création de charges multiples par absorption d'un seul photon de haute énergie, comme par exemple dans l'ionisation de l'argon en couche 1s où des états de charge élevés, jusqu'à +7, sont observés [1]. Dans cette partie, nous présentons les premiers résultats expérimentaux sur la dynamique d'ionisation et de fragmentation d'une molécule polyatomique qui appartient aux halométhanés, le méthyle iodide [CH_3I], irradiée par rayonnement synchrotron dans le domaine des X tendres. L'intérêt pour les halométhanés a considérablement augmenté au cours des dernières années. Les atomes d'halogène et les radicaux contenant des halogènes jouent un rôle très important dans le domaine de la chimie atmosphérique. De plus, les halométhanés fournissent une source d'halogénures réactifs conduisant à la destruction de la couche d'ozone, et leur activité dépend du rayonnement solaire. Afin d'avoir une meilleure compréhension de leur impact potentiel sur l'environnement, il est donc souhaitable d'étudier leur comportement photodynamique sous rayonnement XUV.

L'iodométhane représente un bon système pour étudier la dynamique de dissociation dans des molécules interagissant avec la lumière [1][2].

5.1 Ionisation en couche interne

Nous nous sommes intéressés à la dynamique des processus induits par l'ionisation en couche interne de l'iodométhane. Sa géométrie (C_{3v}) permet de définir facilement un axe moléculaire pour les études des distributions angulaires. La fragmentation de CH₃I en couche profonde a déjà été étudiée par des expériences sur Laser à électron libre XFEL [3], [4]. Ces études avaient comme but de mettre en évidence la compétition entre l'absorption multiphotonique et les processus de relaxation (de type Auger [5]) pendant la fragmentation. Nos mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne GALAXIES[6] qui nous fournit des photons X, linéairement polarisés, dans le domaine d'énergie qui s'étend de 2 à 12keV, rendant accessible l'ionisation des couches internes de l'iode (atome lourd). Nous avons profité de la fréquence MHz du synchrotron pour réaliser des multiples coïncidences (électron-ion-ion-ion) qui sont difficiles à obtenir sur les sources XFEL et HHG (High Harmonic Generation) qui possèdent un plus faible taux de répétitivité.

La molécule d'iodométhane (CH₃I) est ionisée en couche interne L de l'iode (absorbeur fort). Autour de 5 keV, la section efficace d'ionisation de l'iode en couche L est deux ordres de grandeur supérieure à la section efficace d'ionisation de carbone en couche 1s (figure 5-1). La photoabsorption initiale se produit donc presque exclusivement au niveau de la couche L de l'iode et est donc bien localisée.

Figure 5-1 Section efficace totale de photoabsorption de l'iode et du carbone. La section efficace totale est la somme de toutes les sections efficaces partielles (non représentées). Données extraites de la référence[7].

5.1.1 Spectre d'absorption en couche 2p et 2s de l'iode

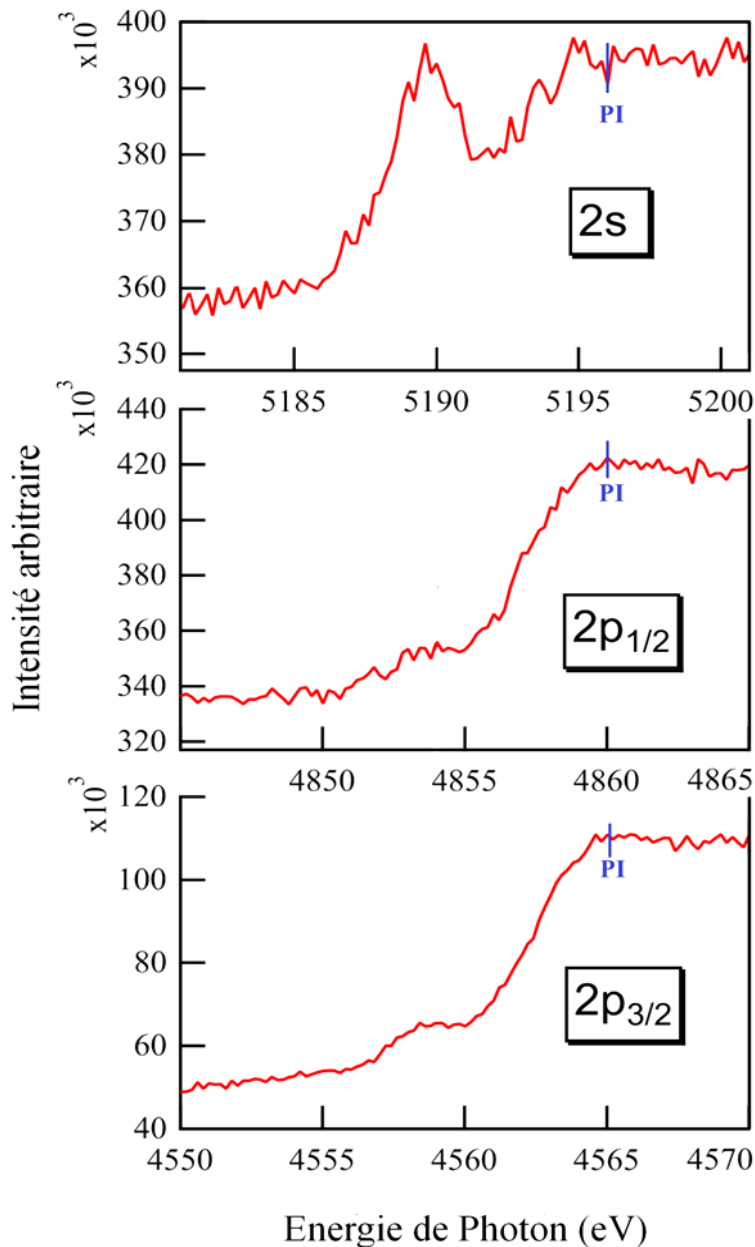


Figure 5-2 Spectre d'absorption de la molécule d'iodométhane (CH₃I) près du seuil 2s, 2p_{1/2} et 2p_{3/2} de l'iode.

Les mesures sont réalisées à 2eV, 5eV et 10eV au-dessus du seuil d'ionisation des couches 2p_{1/2}, 2p_{3/2} et 2s de l'iode. Les spectres d'absorption sont enregistrés autour de l'énergie d'ionisation des couches 2p et 2s, afin d'obtenir les valeurs précises de la position en énergie du seuil et calibrer la position du monochromateur. Ce spectre présente le nombre total des ions détectés en fonction de l'énergie de photon $h\nu$ (figure 5-2). La calibration se fait à partir de la position connue des résonances qui apparaissent sous le seuil et donnée dans la référence [8].

5.1.2 Capture électronique

Dans notre expérience, nous mesurons les électrons et les ions provenant d'un même événement d'ionisation. Lors de nos mesures sur CH₃I, le photoélectron n'a pas été observé pour les énergies de photon choisies au-dessus des seuils d'ionisation en couche L₁, L₂ et L₃ de l'iode. Pour mieux comprendre pourquoi, nous avons effectués des mesures complémentaires sur le xénon, qui a une structure électronique très proche de CH₃I. L'ionisation du xénon en couche profonde L confirme l'absence du photoélectron jusqu'à 20 eV d'excès d'énergie au-dessus du seuil d'ionisation du Xe L₃ (voir figure 5-3 a). Le photoélectron apparaît comme la trace en diagonale dans la figure et dont l'intensité est très faible, à la limite de détection, jusqu'à 20 eV d'énergie au-dessus du seuil. La bande verticale indique les électrons Auger lents provenant de la relaxation en cascade, beaucoup plus intense. Des études antérieures sur la désexcitation Auger suite à l'excitation et à l'ionisation de Xe autour du seuil de la couche L₃ ont été rapportées, avec une résolution limitée [9], [10].

Dans la figure 5-3 (b), nous remarquons que les états finaux créés à partir de la désexcitation Auger résonnante, montrent une longue queue et certaines structures dépassant le seuil d'ionisation. Ces caractéristiques sont une indication claire de la recapture électronique, ce qui, pour les états Auger résonants, peut être considéré comme un processus de shakedown [11] à partir d'états de continuum. Le processus de recapture électronique a été étudié en détail sur l'atome d'argon ionisé en couche 1s [12]. L'image physique est la suivante [13], [14]: au-dessus du seuil, un photoélectron est éjecté et commence à s'éloigner du noyau ionique. Ensuite, la relaxation Auger du noyau entre en action et les électrons Auger rapides dépassent le photoélectron lent, comme la durée de vie des trous dans les couches profondes telles que les couches L de l'iode et du xénon est très courte (quelques centaines d'attosecondes $\Gamma = 2.3$ eV, 2.9 eV, et 2.7

eV pour les couches L1, L2 et L3 de l'iode, respectivement, et 2 eV, 3 eV, et 2.8 eV pour les couches L1, L2, et L3 du xénon [15]. Le photoélectron est soumis à une augmentation du potentiel central ionique et perd de l'énergie cinétique, tandis que l'électron Auger accélère. C'est la description habituelle de la distorsion d'énergie due au PCI du photoélectron (voir chapitre 3). Aux énergies proches du seuil d'ionisation, la perte en énergie du photoélectron devient suffisamment grande pour que le photoélectron éjecté dans le continuum puisse être capturé par l'ion dans l'un des états de Rydberg. Dans notre ensemble de données, la signature de recapture électronique est l'augmentation des sections efficaces pseudo-partielles des états finaux des Auger résonants au-dessus du seuil d'ionisation. Le phénomène est également prédit qualitativement par la modélisation théorique actuelle basée sur des approximations semi-classiques et monopolaires [16], [17]. Dans nos mesures, les électrons qui sont détectés en coïncidence avec les ions sont donc des électrons Auger lents qui viennent des cascades Auger. Cela favorise la détection des états de charge élevés dans nos mesures de coïncidence au détriment des états de charge faible qui ne sont pas associés à des cascades Auger.

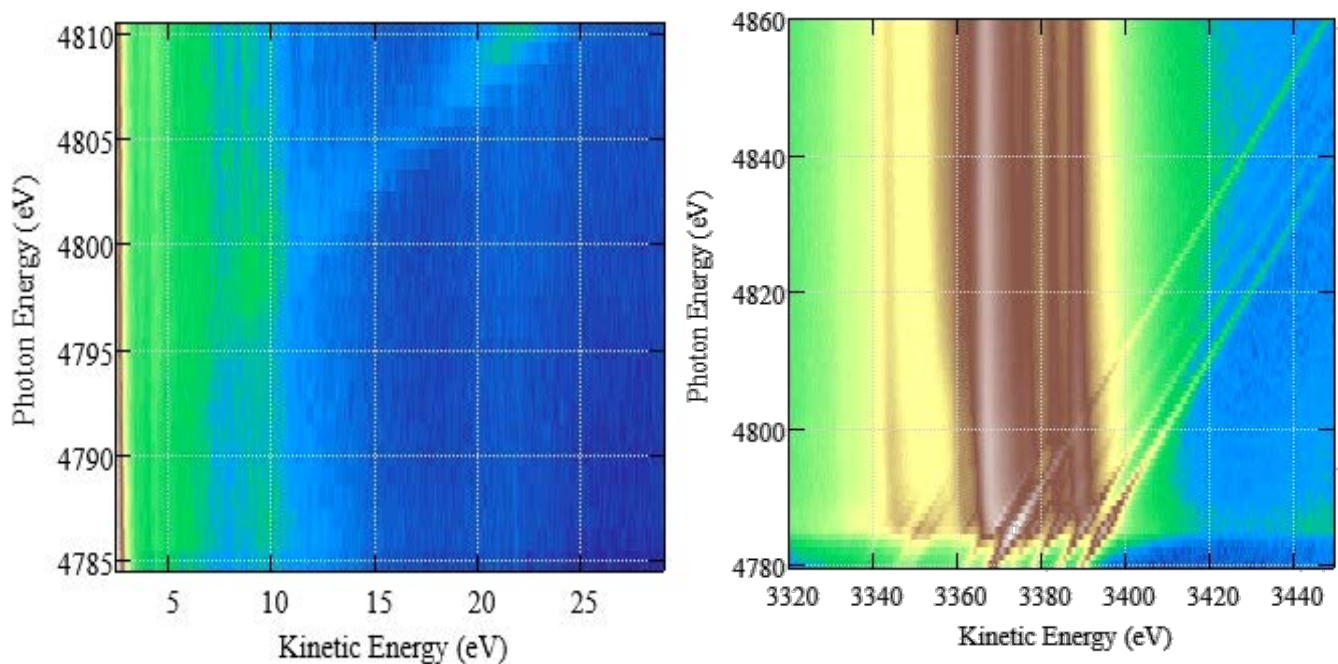


Figure 5-3 a) Carte 2D correspondante aux photoélectrons : L'énergie de photon est tracée en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron. Elle montre que les photoélectrons ne sont pas présentés jusqu'à 20eV d'excès d'énergie au-dessus du seuil d'ionisation du Xe L₃. b) Carte 2D correspondante à la désexcitation Auger résonant LMM dans le xénon près du seuil L₃ : L'énergie de photon est tracée en fonction de l'énergie cinétique de l'électron Auger. Les Auger résonants viennent des états de Rydberg et donc de la recapture électronique.

5.2 Fragmentation de la molécule

L'absorption non résonante d'un photon X de haute énergie (quelque keV) par une molécule, entraîne l'éjection d'un électron de couche interne dans le continuum. L'effet Auger fait intervenir deux électrons de couches moins profondes : un électron vient combler la lacune initiale, et l'autre emporte l'excès d'énergie pour être éjecté dans le continuum. L'ion doublement chargé possède alors deux lacunes qui peuvent être en couche interne et des effets Auger successifs (cascade Auger) peuvent ainsi avoir lieu. La relaxation Auger en couche L de l'iode est très rapide. La durée de vie d'un trou créé en couche 2s est de l'ordre de 0.3fs. Cette valeur augmente jusqu'à 3.3 fs pour un trou en couche I4d [18]. Les étapes finales des cascades Auger sont ainsi beaucoup plus lentes. Avec l'augmentation de la charge initiale, l'ion moléculaire parent se fragmente en diverses combinaisons sous des dynamiques différentes, dans un temps de l'ordre de la dizaine de femtosecondes. La charge totale acquise par la molécule se répartit sur les fragments formés à l'état final. La figure 5-4 montre le spectre du temps de vol des ions produits après l'ionisation de CH₃I à 10eV au-dessus de la couche 2p_{3/2} de l'iode.

On note que le taux de détection pour ces mesures vaut $\approx 15\text{kHz}$. Cette valeur est optimisée de façon à avoir des bonnes statistiques et d'éviter en même temps les fausses coïncidences produites à cause des taux de comptage élevés (la haute répétition peut provoquer la détection simultanée des ions et des électrons qui ne proviennent pas du même événement d'ionisation).

5.3 Identification des voies de fragmentation

5.3.1 Spectre de simples coïncidences PEPICO

Le spectre du temps de vol des ions présenté dans la figure 5-4 constitue le premier pas pour identifier les fragments produits et de sélectionner les voies de relaxation. Il est obtenu en mesurant en coïncidence un électron et un ion provenant d'un même événement d'ionisation, ce qui aide à filtrer les ions formés du gaz résiduel dans le cas échéant.

Le temps de vol des fragments dépend du rapport masse sur charge de chaque ion. L'intensité des pics permet de faire de l'analyse quantitative. L'énergie cinétique emportée par chaque ion affecte directement la largeur des distributions du temps de vol, une large distribution in-

dique une énergie cinétique acquise élevée. Cette largeur permet aussi d'extraire la composante P_z du vecteur moment expliqué précédemment dans les équations (2-3 et 2-11).

Nous observons que la molécule CH_3I se dissocie majoritairement en ions atomiques, I^{n+} , C^{m+} avec $1 \leq n \leq 8$ et $1 \leq m \leq 3$. On note l'absence des ions moléculaires, formés de deux ou plusieurs atomes. Les pics des fragments apparaissent comme des pics élargis ce qui rend l'identification des voies de dissociation utilisant le spectre de simple coïncidence très complexe. Comme par exemple, le cas des pics d'ions C^+ , C^{2+} et C^{3+} qui s'étendent sur près de 500, 400 et 350ns respectivement, ce qui peut entraîner un recouvrement avec les pics d'autres fragments contenant un ion de carbone et un ion d'hydrogène.

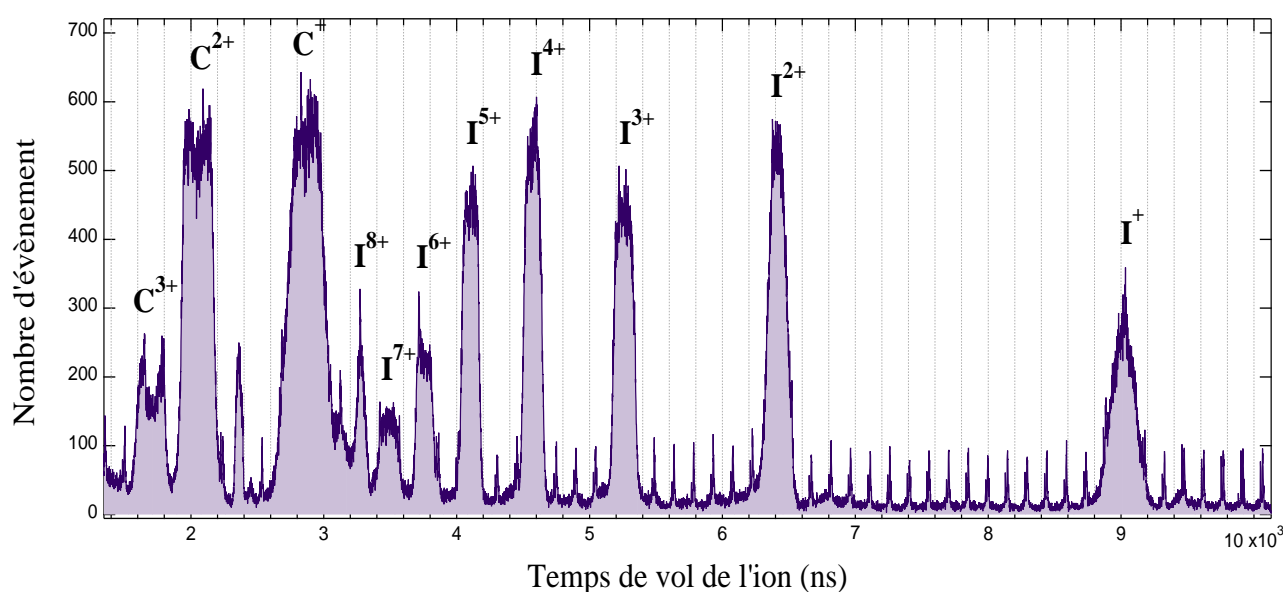


Figure 5-4 Spectre de temps de vol de l'iodométhane mesuré après l'ionisation à 10 eV au-dessus du seuil $\text{I}2p_{3/2}$, avec un champ d'extraction 130V/cm. Les différents fragments sont identifiés selon leur temps de vol. On remarque l'absence de l'ion moléculaire CH_3I^{n+} .

5.3.2 Spectre de doubles coïncidences PEPIPICO

L'étude basée seulement sur la technique de mesure du temps de vol n'est pas suffisante pour identifier les voies de fragmentation à cause de recouvrement entre les pics élargis de certains fragments. L'enregistrement de tous les ions créés au cours de chaque événement, par notre système de détection, nous permet de présenter ces ions sous forme d'un spectre bidimensionnel qui révèle les corrélations de différents temps de vol. La représentation PIPICO (**PhotoIon- PhotoIon COïncidence**) a été développée par G. Dujardin[19] en 1985. Elle permet non seulement l'identification des voies de dissociation à deux corps et les états ioniques finaux mais également à filtrer les événements de fausses coïncidences.

Cette carte en 2D est représentée en traçant pour chaque paire d'ions détectée en coïncidence, le temps de vol de l'ion lent en fonction de l'ion rapide. Les voies de fragmentation à deux corps sont présentées par des îlots (petits segments) de coïncidence. Ceci est dû à la conservation de quantité de mouvement (cas de fragmentation à deux corps) qui oblige les deux ions partenaires sélectionnés à avoir deux vecteurs moments opposés et impose que la somme des vecteurs de quantité de mouvement soit distribuée autour de zéro. Concrètement, le champ d'extraction affecte la trajectoire des fragments ionisés immédiatement après la dissociation. Les deux ions formés à la même position sont émis dans deux sens opposés. L'ion émis à l'opposé du détecteur a le temps de vol le plus long, comme il doit faire un demi-tour pour revenir vers le détecteur après un certain temps ΔT , tandis que l'ion émis vers le détecteur a le temps de vol le plus court.

$$\Delta T = \frac{m_a v_a}{q_a E_{ext}} \quad 5-1$$

Où E_{ext} est le champ d'extraction, m_a , v_a et q_a est la masse, la vitesse et la charge de la particule "a" respectivement. La figure 5-5 représente un exemple de corrélation des temps de vol de deux ions I^{5+} et C^{2+} détectés en coïncidence après la dissociation de CH₃I suite à la photoionisation à 10 eV au-dessus du seuil de la couche I2p_{3/2}.

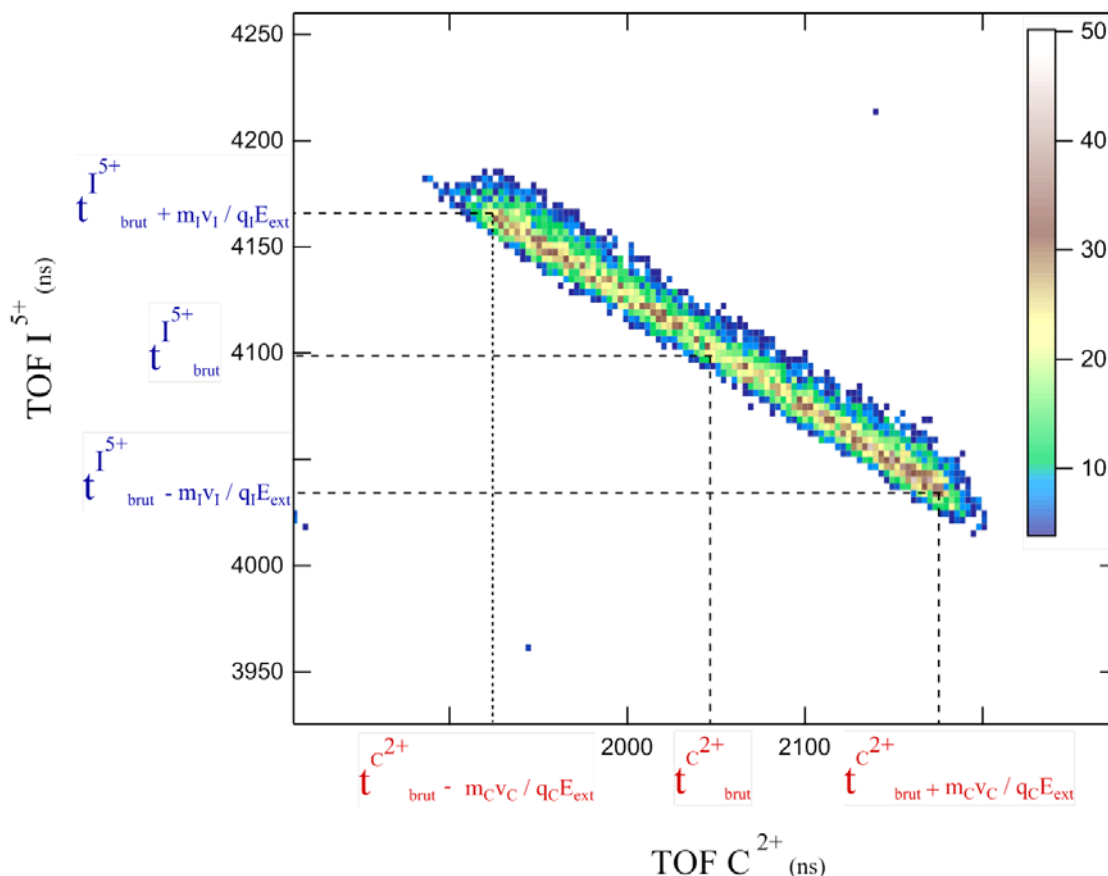


Figure 5-5 Représentation 2D des temps de vol de l’ion C^{2+} (le plus rapide) et de l’ion I^{5+} (le plus lent) mesurés en coïncidence. La conservation de la quantité de mouvement impose la corrélation entre les temps de vol de deux ions.

La largeur des îlots fournit des informations sur l’énergie cinétique libérée partagée entre les ions. Chaque partenaire emporte une distribution d’énergie cinétique qui se présente sous forme d’une certaine extension en temps de vol.

La pente dépend à la fois de la charge et de la quantité de mouvement de ces deux fragments (éq5-2). En fait, la pente est un critère important dans l’exploration du mécanisme de dissociation.

$$S = \frac{Q_1 P_2^Z}{Q_2 P_1^Z} \quad 5-2$$

La figure 5-6 présente la carte de coïncidence obtenue pour les différents fragments produits lors de dissociation de CH_3I . Nous observons un grand nombre des canaux de dissociation ouverts à la suite de l'ionisation. Ce nombre élevé de charges distribuées entre ces deux espèces ioniques met en évidence les cascades Auger dans l'iode après la création d'un trou dans sa couche interne L (jusqu'à 11 électrons éjectés par une simple ionisation). On remarque aussi la présence de bandes obliques parallèles aux îlots de coïncidence provenant des fausses coïncidences. La zone vide limitée par les deux diagonales en bas et à gauche de la figure est provoquée par la condition aux limites de $\Delta T = T_{\text{lente}} - T_{\text{rapide}}$, où ΔT est le temps mort de l'électronique permettant de détecter une paire d'ions consécutifs.

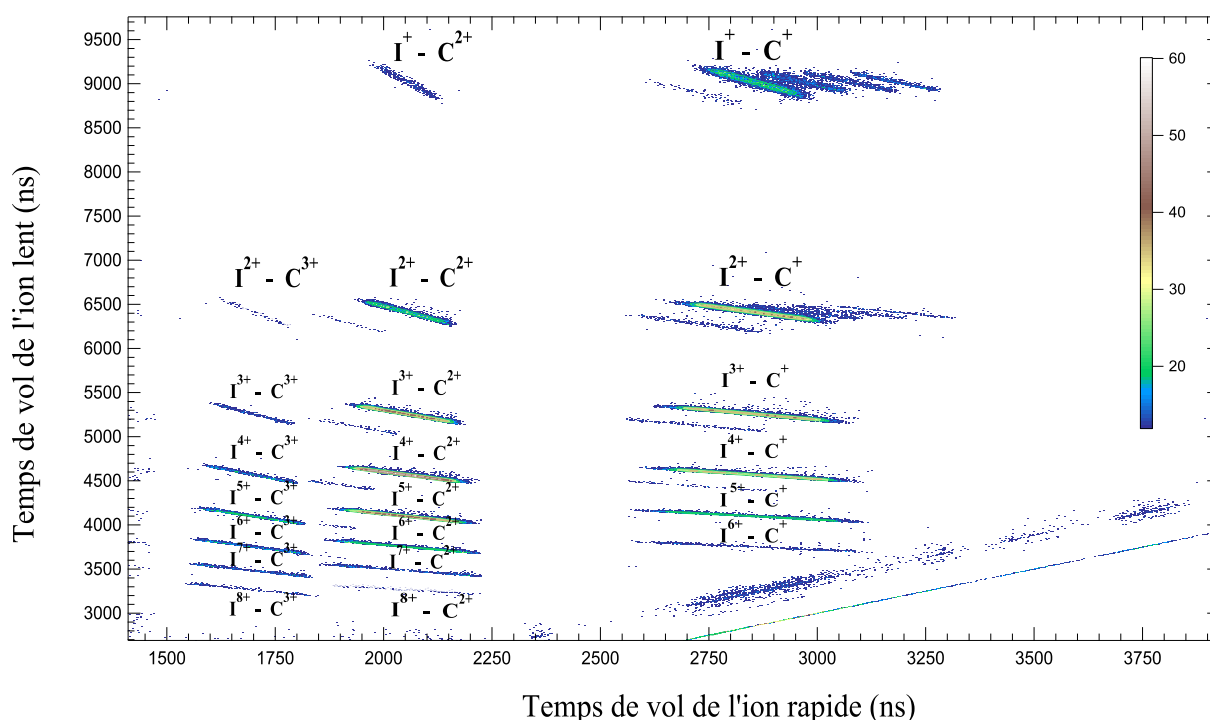


Figure 5-6 Carte de coïncidence PIPICO enregistrée suite à la photoionisation à 10 eV au-dessus du seuil de la couche $2p_{3/2}$, avec en abscisse le temps de vol de l'ion le plus rapide et en ordonnée le temps de vol de l'ion le plus lent.

Une première analyse de l'abondance relative des espèces ioniques produites via l'ionisation des différentes couches de l'iode $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ et 2s est présentée dans le tableau (5-1). Elle donne accès aux informations quantitatives provenant de la carte PIPICO 2D et permet de prédire les principales voies de fragmentation. Des informations sur les rapports de branchement (ion-ion) de dissociation de CH_3I et CH_2I_2 lors de l'absorption multiphotonique par XFEL à 5.5keV ont été présentées par Takanachi et al [20].

D'après les rapports de branchement, la molécule CH_3I se dissocie majoritairement en ions atomiques ($\sim 96\text{-}97\%$). Nous avons obtenu des ions I^{n+} et C^{m+} avec $1 \leq n \leq 8$ et $1 \leq m \leq 3$. On remarque aussi la formation des ions moléculaires CH^+ , CH_2^+ et CH_3^+ , minoritairement formés, qui n'ont pas été observés dans le spectre de temps de vol (PEPICO) à cause de recouvrements des pics étalés. Le couple $\text{CH}_3^+ + \text{I}^+$ est la seule voie complète observée dans cette représentation. Cet ilot est facilement déduit comme la pente des distributions ne dépend que du rapport des charges des ions, car les deux partenaires partent en sens opposé par conservation du moment. Comme ces deux ions ont la même charge, la pente alors doit être égale à -1 . En général, dans le cas d'une voie complète, les distributions apparaissent comme des ilots fins, car l'énergie libérée lors de la fragmentation est complètement partagée par les ions partenaires, donc elle est bien définie. À l'inverse, dans le cas où il s'agit d'une voie incomplète avec un ou plusieurs partenaires manquants, les ilots correspondant ont une distribution plus large, parce que l'énergie cinétique dans ce cas n'est pas complètement définie. Par contre, pour l'iodométhane, on a la formation des ions I^{n+} et C^{m+} qui sont très lourds par rapport à l'ion manquant H^+ très léger. Cela explique le fait qu'on observe des pics fins pour tous les ilots présentés dans la carte 2D de coïncidences.

La production des cations $\text{C}^+ + \text{I}^{n+}$ et $\text{C}^{2+} + \text{I}^{n+}$ est dominante, le taux de formation varie entre 40 et 48% dépendant de la couche où la lacune est créée. Tandis que la production du couple $\text{C}^{3+} + \text{I}^{n+}$ est minoritaire, leur abondance relative varie entre 8 et 14%.

La formation de l'ion C^+ est très favorisée quand la charge de l'iode est égale à 2. Tandis que pour C^{2+} le taux le plus important correspond aux coïncidences avec I^{4+} , et pour C^{3+} le plus important est I^{5+} .

L'ionisation en couche I2s favorise la production d'ions multiples chargés et le rapport de branchement pour les couples plus chargés est légèrement plus important que dans le cas d'ionisation en couche I2p_{1/2} et I2p_{3/2}. De plus, on observe des ions I^{7+} en coïncidence avec les ions C^+ et I^{9+} avec C^{2+} et C^{3+} .

COINCIDENCES ION - ION	Rapports de branchement (%)		
	10 eV au-dessus de I (2p _{3/2})	10 eV au-dessus de I (2p _{1/2})	10 eV au-dessus de I (2s)
C ⁺ - I ⁺	8.58	4.44	5.38
C ⁺ - I ²⁺	14.34	13.20	11.27
C ⁺ - I ³⁺	11.07	10.37	9.61
C ⁺ - I ⁴⁺	8.38	8.02	7.88
C ⁺ - I ⁵⁺	3.93	4.37	4.38
C ⁺ - I ⁶⁺	0.72	0.94	1.08
C ⁺ - I ⁷⁺	-	0.15	0.14
C ²⁺ - I ⁺	0.99	0.74	0.68
C ²⁺ - I ²⁺	4.77	4.23	3.96
C ²⁺ - I ³⁺	8.65	8.00	8.00
C ²⁺ - I ⁴⁺	11	11.56	11.26
C ²⁺ - I ⁵⁺	8.86	10.55	10.95
C ²⁺ - I ⁶⁺	3.38	4.91	5.49
C ²⁺ - I ⁷⁺	1.30	1.92	2.42
C ²⁺ - I ⁸⁺	0.19	0.36	0.40
C ²⁺ - I ⁹⁺	-	-	0.025
C ³⁺ - I ⁺	-	-	-
C ³⁺ - I ²⁺	0.21	0.17	0.075
C ³⁺ - I ³⁺	0.63	0.75	0.77
C ³⁺ - I ⁴⁺	1.35	1.98	1.92
C ³⁺ - I ⁵⁺	2.3	3.44	3.78
C ³⁺ - I ⁶⁺	1.70	2.90	3.57
C ³⁺ - I ⁷⁺	1.11	2.12	2.65
C ³⁺ - I ⁸⁺	0.28	0.55	0.86
C ³⁺ - I ⁹⁺	-	-	0.06
CH ⁺ - I ⁺	1.74	1.21	1.14
CH ⁺ - I ²⁺	0.90	0.58	0.37
CH ₂ ⁺ - I ⁺	0.98	0.68	0.60
CH ₂ ⁺ - I ²⁺	0.61	0.48	0.28
CH ₃ ⁺ - I ⁺	1.24	0.88	0.77
CH ₃ ⁺ - I ²⁺	0.7	0.39	0.25

Tableau 5-1 L'abondance relative des voies de dissociation de CH₃I, où deux fragments ioniques sont détectés, induites par photoionisation à 10eV au-dessus de la couche I2p_{1/2}, I2p_{3/2} et I2s.

5.3.3 Spectre de triples coïncidences PEPIPICO

La représentation des voies de fragmentation à trois corps est plus difficile que dans le cas de deux ions. Il faudrait une carte de coïncidence à 3D, ce qui est compliqué à réaliser sur un plan. Le moyen le plus adéquat est de représenter deux ions en carte 2D à condition que le troisième soit détecté. Trois représentations sont alors possibles : une représentant Ion1-Ion2, une autre Ion2-Ion3, puis finalement Ion1-Ion3. En générale, lorsqu'on représente le temps de vol de deux ions sans le troisième on obtient des ilots plus larges, car une partie de l'information sur l'énergie totale est manquante dans une représentation à deux ions. La figure 5-7 montre une carte à 2D du premier et deuxième ion détecté provenant de triples coïncidences lors de l'ionisation de l'iodométhane à 10 eV au-dessus du seuil de couche I2p_{3/2}.

Pour CH₃I on a choisi de projeter deux fragments à condition que l'ion d'hydrogène soit le troisième fragment détecté (non présenté dans le plan).

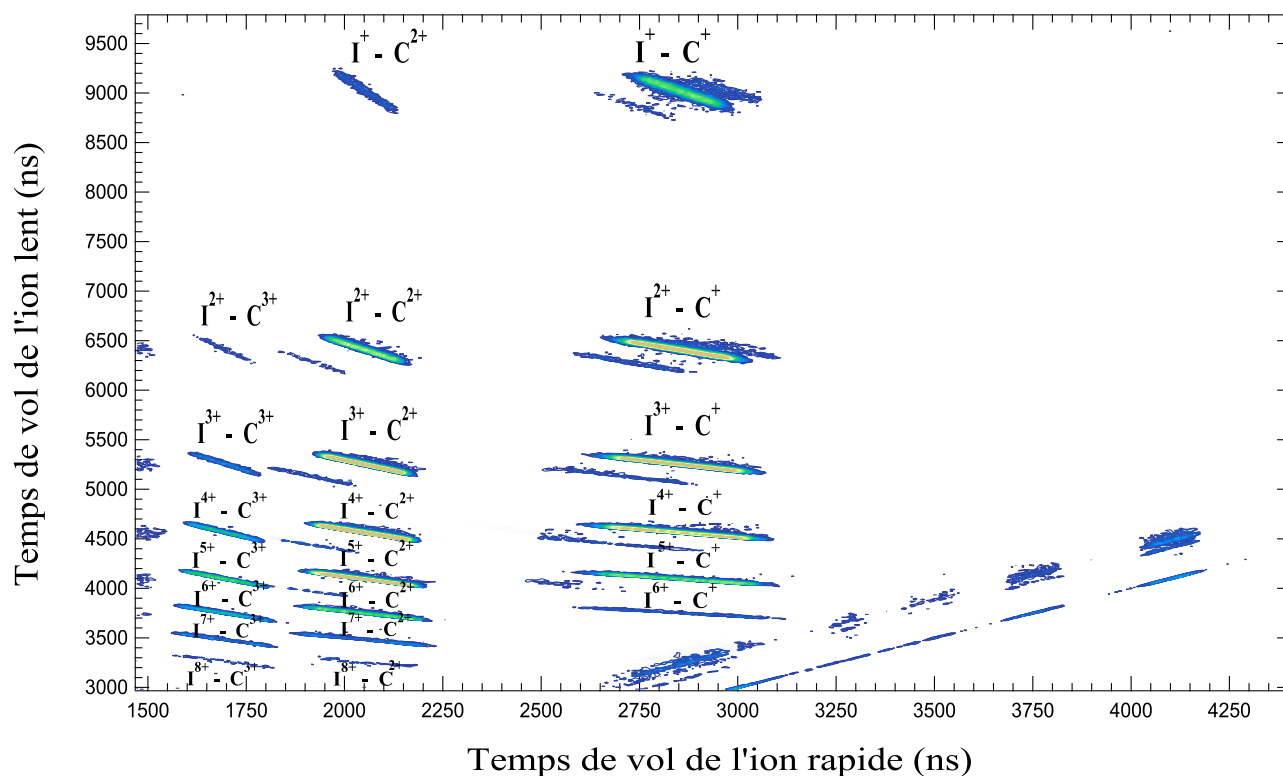


Figure 5-7 Carte des temps de vol_{ion1}- temps de vol_{ion2} mesurée à 10 eV au-dessus du seuil de couche I2p_{3/2}. Elle est obtenue en enregistrant trois ions en coïncidence avec un électron.

Les mesures des abondances relatives des ions formés par triples coïncidences (ion-ion-ion) sont présentées dans le tableau 5-2. On remarque que la charge totale peut atteindre +14 dans le cas où le trou est créé en couche I2p et +15 pour I2s si on suppose qu'on a la formation de trois protons. La charge totale produite dans cette molécule est très proche de la charge créée par un seul photon dans un atome isolé qui possède le même nombre d'électrons et une section efficace d'absorption similaire, même si les états de charge individuels observés pour l'atome lourd inclus dans un environnement moléculaire sont significativement plus bas que pour le cas d'un atome isolé. Par exemple, l'absorption d'un seul photon par le xénon à 10eV au-dessus du seuil d'ionisation en couche L implique une charge totale égale à +10 [21], [22]. Cela indique que les mécanismes de réarrangement électronique sont rapides et efficaces dans les systèmes polyatomiques.

COINCIDENCES ION - ION	Rapports de branchement (%)		
	10 eV au-dessus de I (2p _{3/2})	10 eV au-dessus de I (2p _{1/2})	10 eV au-dessus de I (2s)
H ⁺ - C ⁺ - I ⁺	8.58	7.21	6.67
H ⁺ - C ⁺ - I ²⁺	14.85	12.53	11.72
H ⁺ - C ⁺ - I ³⁺	12.75	11.87	11
H ⁺ - C ⁺ - I ⁴⁺	10.12	9.59	9.52
H ⁺ - C ⁺ - I ⁵⁺	4.61	4.98	5.27
H ⁺ - C ⁺ - I ⁶⁺	0.99	0.97	1.13
H ⁺ - C ⁺ - I ⁷⁺	-	-	0.18
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁺	0.94	0.82	0.78
H ⁺ - C ²⁺ - I ²⁺	4.97	4.64	4.22
H ⁺ - C ²⁺ - I ³⁺	9.47	9.41	8.81
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁴⁺	11.59	12.50	12.20
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁵⁺	8.71	10.55	10.85
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁶⁺	3.13	4	4.67
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁷⁺	1.18	1.36	1.72
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁸⁺	0.23	0.19	0.3
H ⁺ - C ²⁺ - I ⁹⁺	-	-	-
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁺	-	-	-
H ⁺ - C ³⁺ - I ²⁺	0.34	0.21	0.24
H ⁺ - C ³⁺ - I ³⁺	0.82	0.79	0.83
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁴⁺	1.63	1.76	1.9
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁵⁺	2.05	2.64	3.07
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁶⁺	1.37	2	2.41
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁷⁺	0.80	1.11	1.43
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁸⁺	0.24	0.23	0.37
H ⁺ - C ³⁺ - I ⁹⁺	-	0.05	0.08
H ⁺ - CH ⁺ - I ⁺	0.75	0.57	0.63

Tableau 5-2 L'abondance relative des voies de dissociation de CH_3I en pourcentage, où trois fragments ioniques sont détectés, suite à une photoionisation à 10eV au-dessus de la couche $\text{I}2\text{p}_{1/2}$, $\text{I}2\text{p}_{3/2}$ et $\text{I}2\text{s}$.

5.4 Dynamique de fragmentation à trois corps

La molécule d'iodométhane se fragmente en produisant trois ions atomiques I^{n+} , C^{m+} et H^+ avec un taux de branchement qui dépasse 99% d'après les résultats du tableau d'abondance relative à trois corps. Le taux de la production d'un ion moléculaire CH^+ avec deux ions atomiques I^+ et H^+ vaut moins d'1%.

Pour atteindre cet état ionique final, CH_3I peut se dissocier de deux manières :

- Une fragmentation séquentielle qui peut aboutir, dans le cas d'une rupture de la liaison ($\text{I}-\text{C}$) en première étape, à la formation d'un ion d'iode et d'un radical méthyle qui peut également subir une fragmentation secondaire, en deuxième étape, en nous amenant aux états finaux présentés dans le tableau (5-2). Dans l'autre cas où la liaison ($\text{C}-\text{H}$) est rompue en premier, on génère un ion $\text{CH}_{(3-a)}\text{I}^{n+}$ avec un ou plusieurs protons $a\text{H}^+$ où $1 \leq a \leq 2$. L'ion $\text{CH}_{(3-a)}\text{I}^{n+}$ va se fragmenter en deuxième étape en nous amenant aux états finaux
- Une fragmentation concertée qui est due à la rupture simultanée de toutes les liaisons chimiques de la molécule " $\text{I}-\text{C}$ et $3(\text{C}-\text{H})$ " en conduisant directement à l'état ionique final.

5.5 Répartition des quantités de mouvement et des énergies cinétiques

5.5.1 Diagramme de Newton :

L'utilité de cette méthode, décrit dans le chapitre précédent (§4.1.5), est de représenter les distributions relatives des moments de I^{n+} , C^{m+} et H^+ par rapport à leur centre de masse définissant le point d'origine.

Les diagrammes de Newton pour les différentes voies de dissociation de l'iodométhane en couche L sont déduits. Nous n'avons pas observé de différence entre les sous couches 2p et 2s

concernant la dynamique de fragmentation, nous nous sommes surtout concentrés sur le cas correspondant à l'ionisation de $\text{I}2p_{3/2}$, 10 eV au-dessus du seuil.

La figure 5-8 montre trois diagrammes obtenus pour la même voie de dissociation I^+ , C^+ et H^+ , en changeant pour chaque diagramme l'ion référence. Les flèches indiquent la valeur moyenne de la distribution du vecteur moment associé à chaque ion. Il nous apparaît claire qu'il s'agit d'une fragmentation concertée pour cette voie, quel que soit cet ion référent.

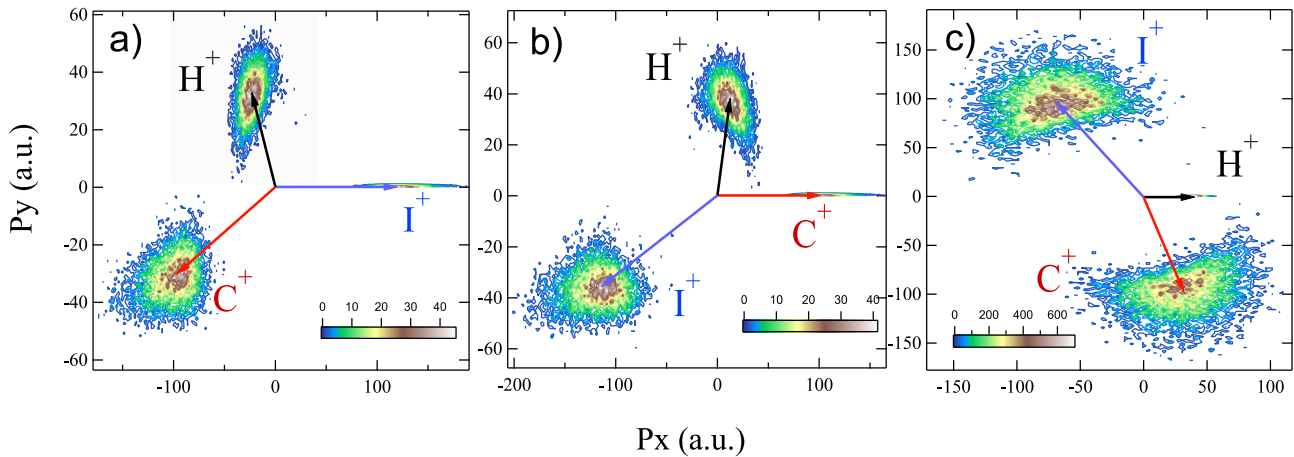


Figure 5-8 Trois diagrammes de Newton pour la fragmentation de la molécule CH_3I ionisée à 10eV au-dessus du seuil de $\text{I}2p_{3/2}$: cas de formation de trois ions I^+ , C^+ et H^+ . Choix de référence : I^+ pour a), C^+ pour b) et H^+ pour c).

De même, nous avons tracé les diagrammes de Newton pour toutes les voies de fragmentation obtenues en fixant le vecteur moment de l'ion d'iode I^{n+} comme vecteur de référence, et celui de l'ion d'hydrogène comme vecteur coplanaire. La distribution du moment du H^+ est tracée dans le demi-plan supérieur où $P_y > 0$, et celle du C^{m+} est présentée dans le demi-plan inférieur $P_y < 0$. On remarque que les diagrammes observés dans la figure 5-9 sont très semblables et indiquent des distributions du moment du C^{m+} et H^+ qui sont centrées autour de leur direction principale d'émission. Ce qui montre la présence d'une dissociation concertée pour tous les états de charge finaux des ions I^{n+} , C^{m+} et H^+ obtenus.

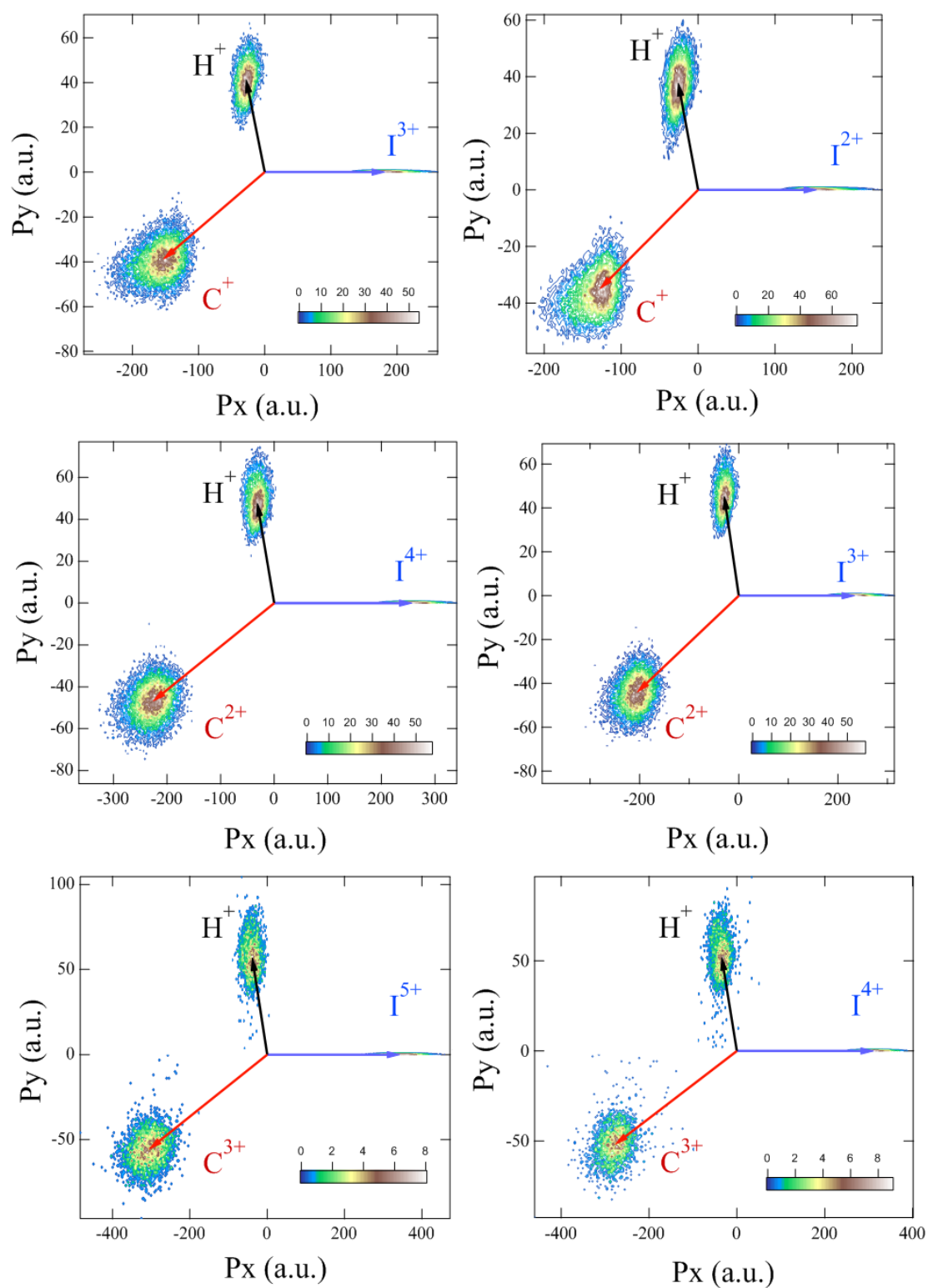


Figure 5-9 Diagrammes de Newton pour différents états de charge (I^{n+} , C^{m+}) lors de la fragmentation de la molécule CH_3I ionisée à 10eV au-dessus du seuil de $\text{I}2p_{3/2}$

5.5.2 Diagramme de Dalitz

Nous avons appliqué la représentation de Dalitz, décrite dans le chapitre (4), pour la voie I⁺, C⁺ et H⁺. Puisque la distribution de la quantité de mouvement partagée entre les trois ions est centrée autour d'un point (-0.08 ; -0.3), cette voie subit une dissociation concertée. De plus, ce point est situé entre l'ion I⁺ et C⁺ et décalé vers l'ion I⁺, qui emporte plus de moment. Par contre, en raison de sa masse l'ion d'hydrogène emporte très peu de moment (voir figure 5-10).

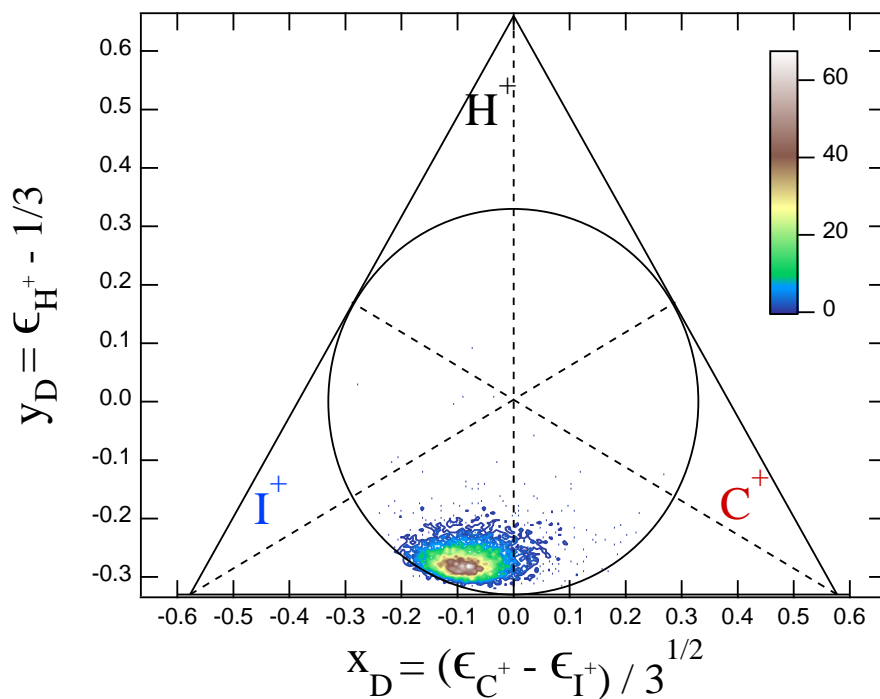


Figure 5-10 Diagramme de Dalitz pour la fragmentation de CH₃I en I⁺, C⁺ et H⁺ après photoionisation à 10eV au-dessus du seuil de I2p_{3/2}.

De même, nous avons tracé les diagrammes de Dalitz pour toutes les voies de fragmentation figure 5-11. Nous avons toujours observé l'apparition d'un îlot localisé en bas du cercle, quel que soit l'état de charge de l'iode et du carbone. Au vu de ces données, on peut confirmer que la dissociation est purement concertée pour toutes les voies de fragmentation.

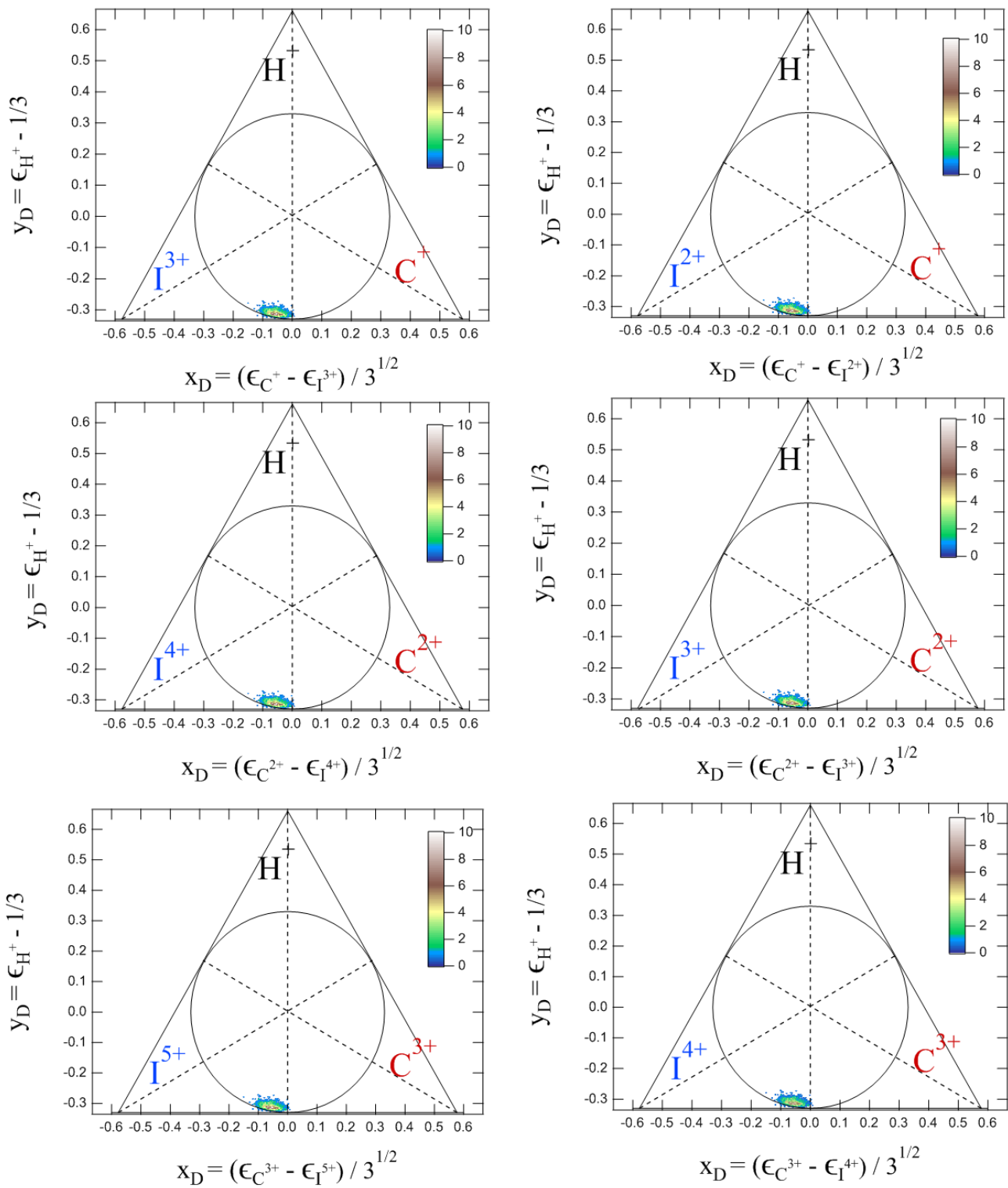


Figure 5-11 Diagrammes de Dalitz pour différents états de charge (I^{m+} , C^{n+}) lors de la fragmentation de la molécule CH_3I ionisée à 10eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$.

5.5.3 Dalitz théorique

Le caractère concerté de la rupture des liaisons de CH₃I a été observé via les diagrammes de Newton et de Dalitz pour tous les états de charge induite finale. On trouve que l'interaction entre les atomes se fait d'une manière proche de l'explosion coulombienne pure et les charges sont probablement localisées sur chaque fragment au moment de la fragmentation. Pour évaluer cette hypothèse et comprendre en détails la dissociation de CH₃I, j'ai développé un code de simulation basé sur un modèle classique de l'explosion coulombienne en supposant une création de charge instantanée sur les fragments.

Dans la figure 5-12, nous présentons les diagrammes de Dalitz expérimentaux combinés avec les simulations de différentes voies de dissociation : Iⁿ⁺, C⁺ et H⁺. On remarque un bon accord avec l'expérience confirmant le scénario concerté concernant le partage du moment entre l'iode, le carbone et le proton. On note aussi l'existence d'une différence légère dans le cas où il s'agit d'une charge totale faible (I⁺, C⁺ et H⁺).

La description de l'algorithme et la comparaison des paramètres cinématiques avec l'expérience sont décrites en détails dans la partie suivante.

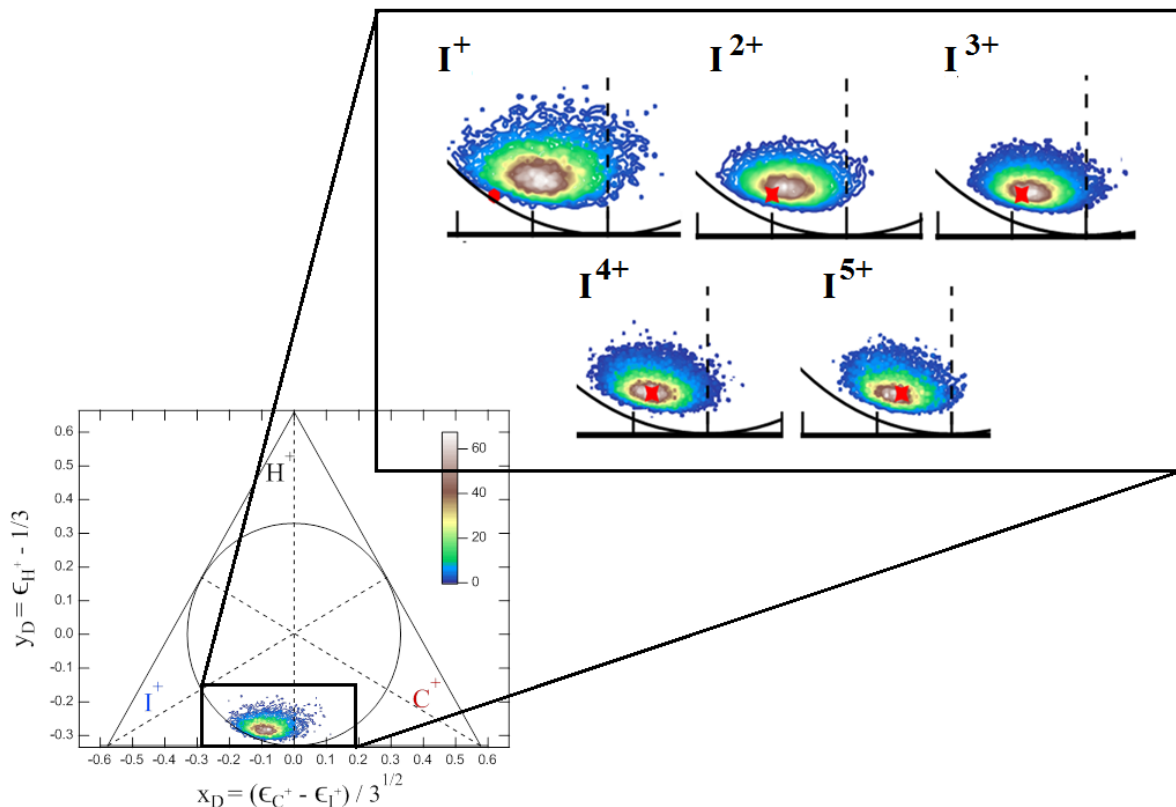


Figure 5-12 Comparaison des diagrammes de Dalitz théoriques et expérimentales pour différents états de charge (I^{m+} , C^{m+} , H^+) lors de la fragmentation de la molécule CH_3I ionisée à 10eV au-dessus du seuil de $I2p_{3/2}$. Les points rouges représentent les valeurs de partage du moment calculées par le modèle instantané.

5.6 Calcul de trajectoire à N particules

Dans cette partie, nous proposons un modèle classique pour calculer la trajectoire de N particules chargées. Cet algorithme est basé sur l'interaction électrostatique entre des atomes chargés. Ce type de modèle simple a été utilisé avec succès dans plusieurs publications, afin de reproduire les énergies cinétiques de différents ions lors de l'ionisation en couche interne dans des molécules qui possèdent différentes géométries comme OCS[23], CH_3SeH [24] et CH_3I [20]. Notre approximation consiste à considérer n'importe quelle molécule comme un assemblage d'atomes dont leurs coordonnées ou positions varient au cours du temps. Ces atomes non-liés sont interprétés comme des charges ponctuelles qui interagissent entre elles par une force électrostatique pure de type $\frac{q_i q_j}{r_{ij}}$.

5.6.1 Hamiltonien de N particules

Nous nous intéressons à la dynamique nucléaire uniquement. Les noyaux étant plus massifs que les électrons légers, leur mouvement est beaucoup plus lent. En se basant sur cette idée Max Born et J. Robert Oppenheimer ont proposé un moyen pour découpler la dynamique nucléaire de l'électronique[25]. En profitant de cette approximation, on peut négliger l'hamiltonien électronique de chaque fragment.

L'hamiltonien est alors composé de deux termes, un terme qui représente l'énergie cinétique des ions et un autre qui décrit l'interaction coulombienne entre les particules. Il s'écrit de la manière suivante :

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{|R_i - R_j|} \right] \quad 5-3$$

Où N représente le nombre des particules, R_i , p_i , m_i et q_i représentent respectivement : la position, la quantité de mouvement, la masse et la charge de l'i-ème particule.

Les équations d'Hamilton peuvent être résolues analytiquement (puisqu'on a négligé la partie électronique). Dans ce cas, ce système à N degrés est représenté dans l'espace des phases². Les détails du calcul sont présentés dans [26]. Nous partons des équations canoniques d'Hamilton :

$$\dot{q}_k = \partial H / \partial p_k \quad 5-4$$

$$\dot{p}_k = -\partial H / \partial q_k \quad 5-5$$

Où q représente $3N$ coordonnées de position (x , y et z) et p représente $3N$ coordonnées de la quantité du mouvement. La dynamique du système est régie maintenant par $6N$ équations différentielles du premier ordre. On applique l'hamiltonien dans les équations (5-4 et 5-5) puis on dérive par rapport à la position et à la vitesse. On obtient les deux équations de trajectoire :

$$\dot{q}_i = v_{q_i} \quad 5-6$$

$$\dot{v}_{q_i} = -\frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j}{(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)^{3/2}} \quad 5-7$$

Donc, pour chaque itération, il faut résoudre $6N$ équations (où N est le nombre d'ions). L'intégration de ces équations est parfois coûteuse notamment pour les molécules formées de plusieurs ions. Il existe déjà plusieurs types d'intégrations numériques pour résoudre les équations du mouvement [27]. Dans cette partie, on va utiliser l'intégration de Verlet [28] un algorithme simple et efficace présenté dans le paragraphe suivant.

5.6.2 Algorithme de Verlet

Pour obtenir la trajectoire des fragments en fonction du temps, il faut résoudre les équations du mouvement à partir des propagateurs ou des intégrations numériques sur un court intervalle de temps. L'algorithme de Verlet est l'un des schémas d'intégration le plus utilisé dans la simulation de la dynamique moléculaire. Le principe de base est de calculer les positions et

² L'espace des phases rassemble la position et la vitesse d'un fragment

les vitesses des fragments à un temps $t + \Delta t$ en mettant un pas suffisamment petit Δt que l'on choisit. Le choix de pas est très important parce que sa durée affecte le temps total de simulation (le temps de simulation égale à $\Delta t \times N_t$ où est le nombre de pas de simulation).

En général, les algorithmes classiques comme "Euler" sont peu efficaces pour décrire les systèmes conservatifs. Alors que Verlet permet d'avoir une méthode stable avec un minimum de calcul pour résoudre plusieurs milliers d'inconnues. Il est aussi réversible dans le temps, il permet de changer des pas temporels ($-\Delta T$). E.Hairer et al. dans leur publication [29] montrent la convergence en énergie de l'intégration Verlet aux temps longs en comparant avec Runge Kutta.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'algorithme de Velocity-Verlet qui est présenté par le schéma numérique suivant :

1. Initialisation du pas h , de la durée maximum T .
2. Initialisation des conditions initiales : $t = 0$, $q = q_0$ et $\dot{q} = \dot{q}_0$
3. Définition de la fonction $\ddot{q}(t)$.
4. Tant que $t \leq T$:
 - (a) Calcul de $\ddot{q}(t)$.
 - (b) Nouvelle position : $q(t + h) = q(t) + \dot{q}(t)h + \frac{\ddot{q}(t)h^2}{2}$
 - (c) Nouvelle vitesse : $\dot{q}\left(t + \frac{h}{2}\right) = \dot{q}(t) + \frac{\ddot{q}(t)h}{2}$
 - (d) Calcul de $\ddot{q}(t + h)$.
 - (e) Nouvelle vitesse : $\dot{q}(t + h) = \dot{q}\left(t + \frac{h}{2}\right) + \frac{\ddot{q}(t+h)h}{2}$
 - (f) Enregistrement des données.

Le code a été développé en langage C++. Voici un schéma d'une pseudo-implémentation de cet algorithme montrant les étapes :

```

force(a,m,q,r,N);

for(int i=0;i<N;i++)
{
    for(int k=0;k<3;k++)
    {
        r[i][k]+=v[i][k]*h + 0.5*h*h*a[i][k];
        v[i][k]+=0.5*h*a[i][k];
    }
}

fileout2(r,N,position);
force(a,m,q,r,N);

for(int i=0;i<N;i++)
{
    for(int k=0;k<3;k++)
    {
        v[i][k]+= 0.5*h*a[i][k];
    }
}

fileout1(v,N,velocity);

```

5.6.3 Explosion coulombienne de l'iodométhane

5.6.3.1 Les Condition initiales CH₃I

Partir d'une bonne structure du système, modèle ou expérimentale, est important pour réaliser la simulation de la dynamique moléculaire et obtenir des trajectoires raisonnables. L'algorithme d'intégration nécessite des paramètres initiaux comme les géométries de départ (coordonnées x_i , y_i et z_i), les vitesses (v_{ix} , v_{iy} et v_{iz}) de tous les fragments à $t=t_0$, la masse et les états de charge des différents ions qui sont choisis en fonction de l'état de charge final de la molécule (selon les mesures expérimentales). Comme déjà mentionné, l'iodure de méthyle appartient au groupe de symétrie C_{3v} , et est formée de 5 atomes : carbone (^{12}C), iode (^{127}I) et 3 protons (^1H). Les distances internucléaires à l'équilibre ont été mesurées expérimentalement par P.D.Mallinson [29] : $R_{\text{C-I}}=2.136\text{Å}$, $R_{\text{C-H}}=1.086\text{Å}$, $R_{\text{I-H}}=2.67\text{Å}$ et $R_{\text{H-H}}=1.79\text{Å}$. La diffé-

rence entre ces distances internucléaires est due à la différence de l'électronégativité entre ces atomes [31].

Nos coordonnées de départ sont celles d'équilibre à l'état fondamental. Ces coordonnées sont déterminées par un simple raisonnement géométrique.

$$\begin{bmatrix} \text{C} \\ \text{I} \\ \text{H}_1 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_x & r_y & r_z \\ 1 & 1 & -0.810 \\ 1 & 1 & 1.325 \\ 1 & 2.034 & -1.135 \\ 1.895 & 0.483 & -1.135 \\ 0.105 & 0.483 & -1.135 \end{bmatrix} \quad 5-8$$

Les coordonnées cartésiennes des atomes de CH₃I en Å.

On suppose que les atomes sont non liés et au repos à $t=t_0$ tel que $V_i(t=t_0) = 0$. Les résultats de la simulation sont soit la position des particules en fonction du temps, soit leurs énergies cinétiques finales et les directions de leurs vecteurs moment. La figure 5-13 montre un exemple de trajectoires calculées pour les ions 3H^+ , C^+ et I^+ en partant des conditions mentionnées ci-dessus.

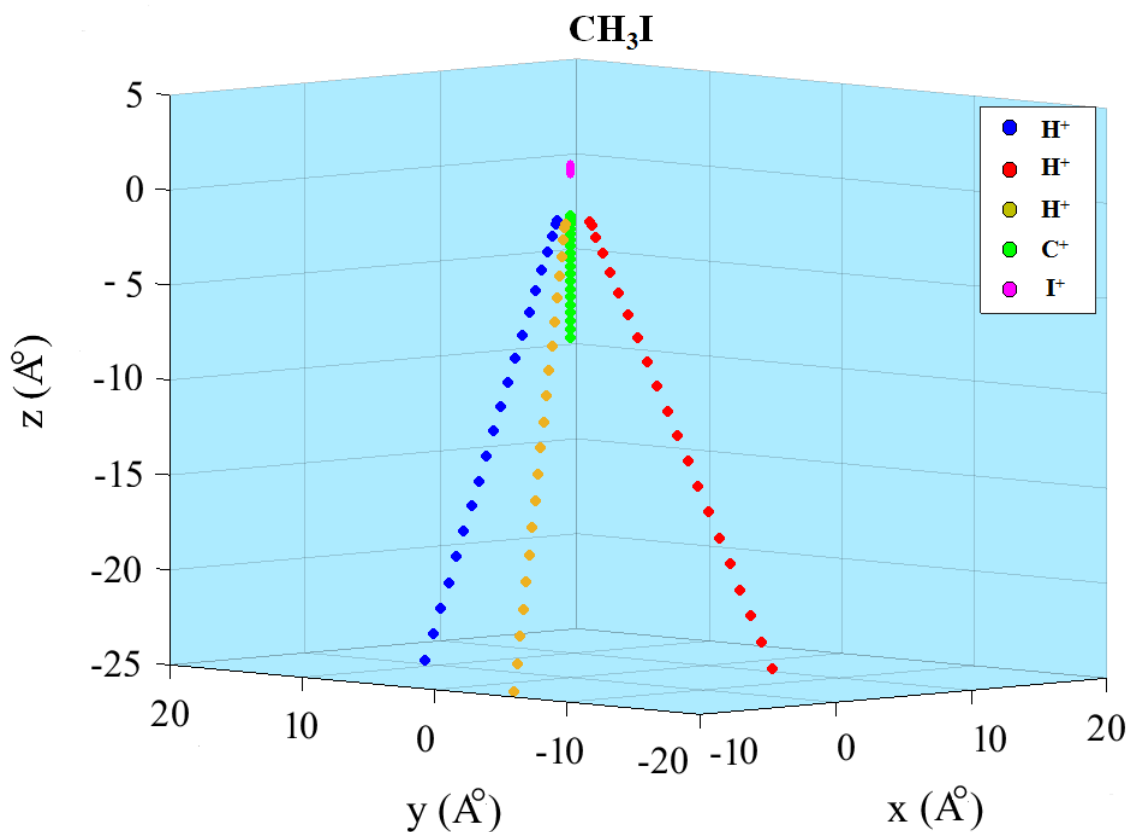


Figure 5-13 Trajectoires en 3D associées aux fragments I⁺, C⁺ et 3H⁺ obtenues par la simulation du modèle d'explosion coulombienne instantanée de la molécule CH₃I.

5.6.3.2 Convergence du code + image 3D de trajectoire

Dans ce type de simulations, les particules commencent par une charge fixe définie pour chaque particule individuellement et qui ne change pas pendant le calcul. Le facteur de pas et le temps du calcul sont deux paramètres très importants. On voit le temps final des simulations comme une durée totale qui décrit l'expansion du système. Notez que la simulation est conçue pour fournir des informations sur l'énergie cinétique des particules en un point éloigné (dans l'espace et dans le temps) de la région d'interaction molécule-faisceau. Les pas de temps sont adaptés afin d'obtenir une erreur numérique suffisamment faible par rapport à la dynamique étudiée. La figure 5-14 montre un exemple de simulation des énergies des ions (I⁺, C⁺, H⁺) pour un pas de 0.02fs et un temps final autour de 250fs. A t=0, toutes les particules sont au repos et l'énergie totale est simplement l'énergie potentielle : E_p (du Carbone) + E_p (de l'iode) + E_p (de 3 protons). Une fois que le système évolue, l'énergie cinétique des particules augmente et l'énergie potentielle diminue de façon à ce que la somme des énergies potentielles et énergies cinétiques reste constante, jusqu'à atteindre t=t_f où l'énergie potentielle tend vers zéro. Comme déjà mentionné ci-dessus, les principaux paramètres de la simulation sont la charge initiale des particules et la géométrie d'équilibre de la molécule. Il est également possible de changer les longueurs de liaison pour tenir compte des modes vibrationnels ou rotationnels dans le cas échéant.

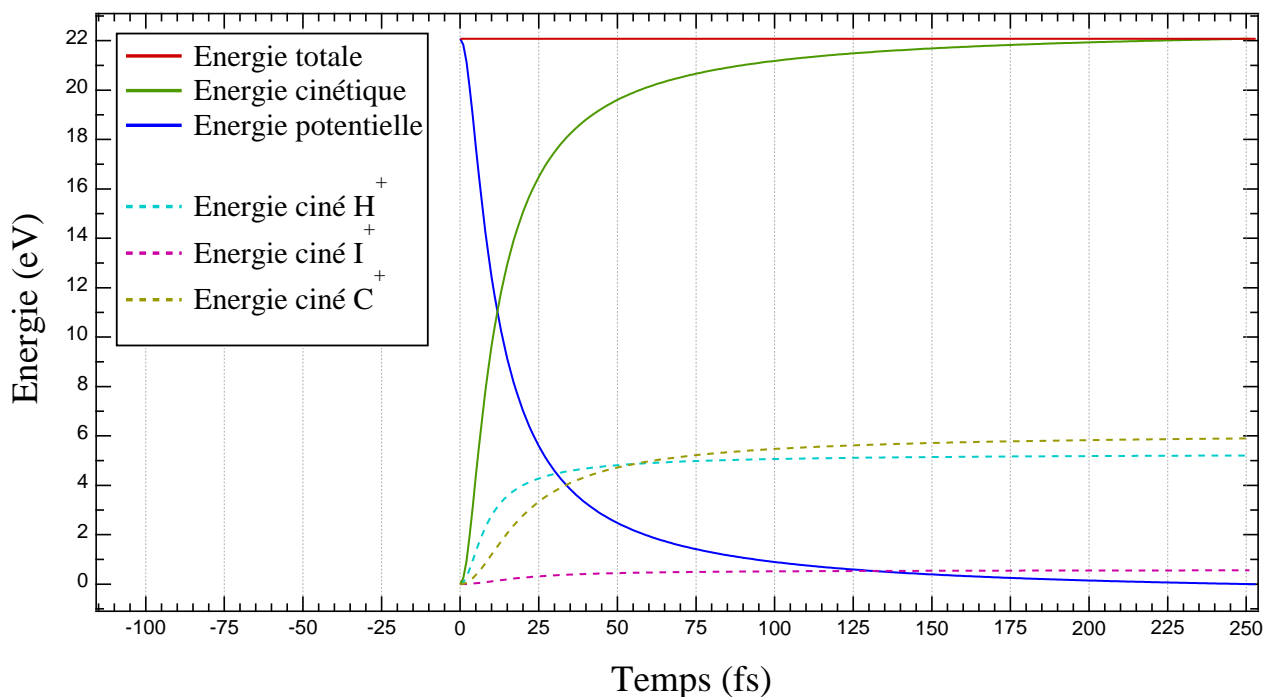


Figure 5-14 Dépendance temporelle des énergies du système.

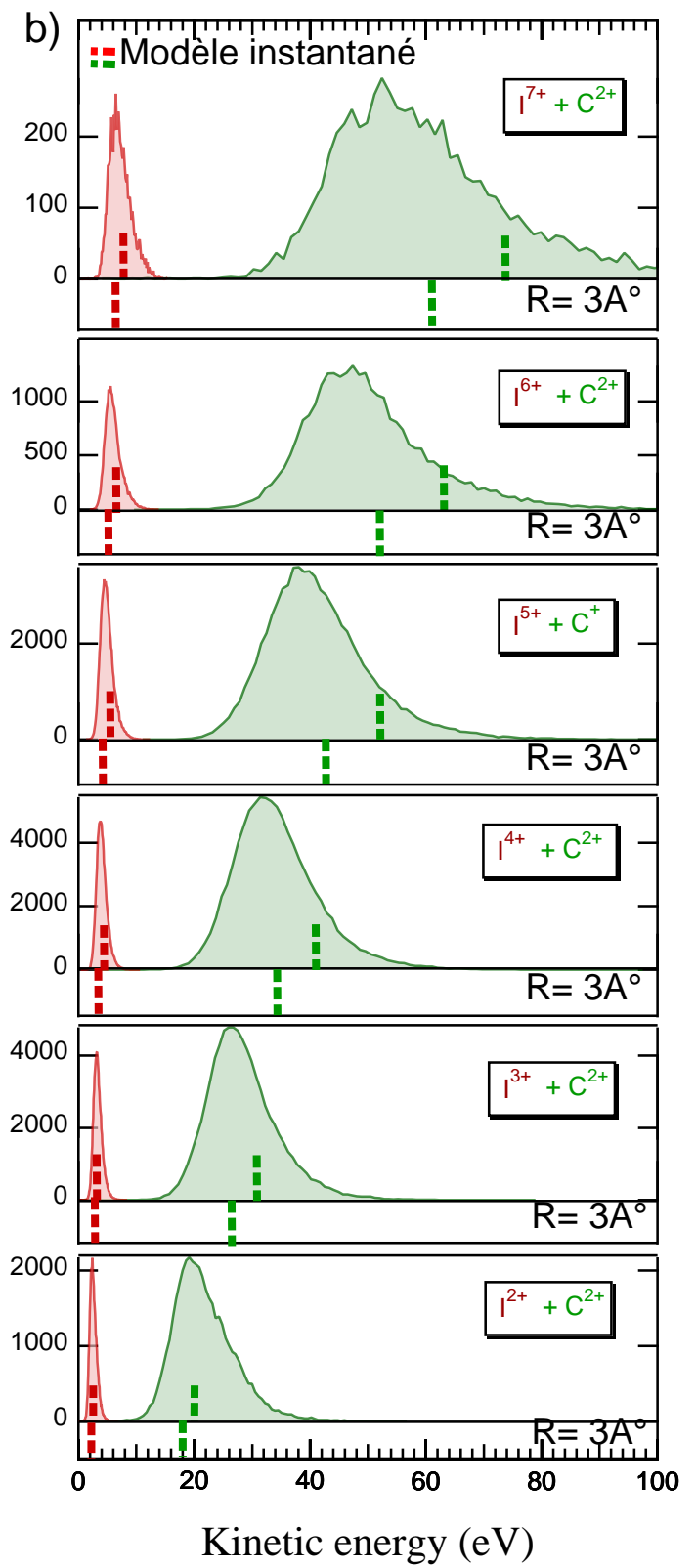
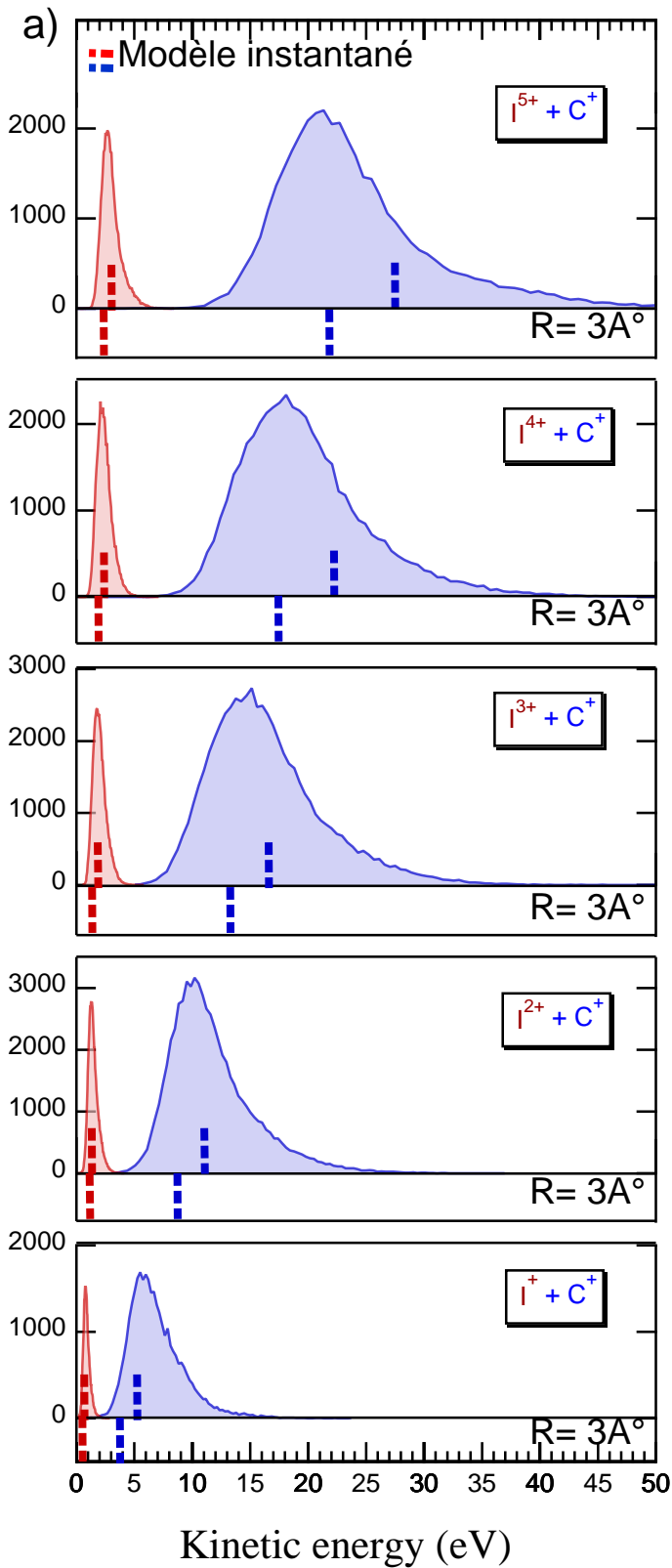
5.6.4 Comparaison des énergies cinétiques

5.6.4.1 Les énergies cinétiques de l'iode et du carbone

La section efficace d'absorption de l'iode est très élevée pour les gammes d'énergie du photon utilisées dans ce travail ($\approx 7.10^{-2}$ Mbarn à 5keV). Cet atome lourd constitue la source de charge induite dans ce système moléculaire par photoionisation dans sa couche L. L'iode a une masse très élevée par rapport au carbone et aux hydrogènes, en conséquence il est peu affecté par le transfert de la quantité du mouvement des ions d'hydrogènes lors de la fragmentation.

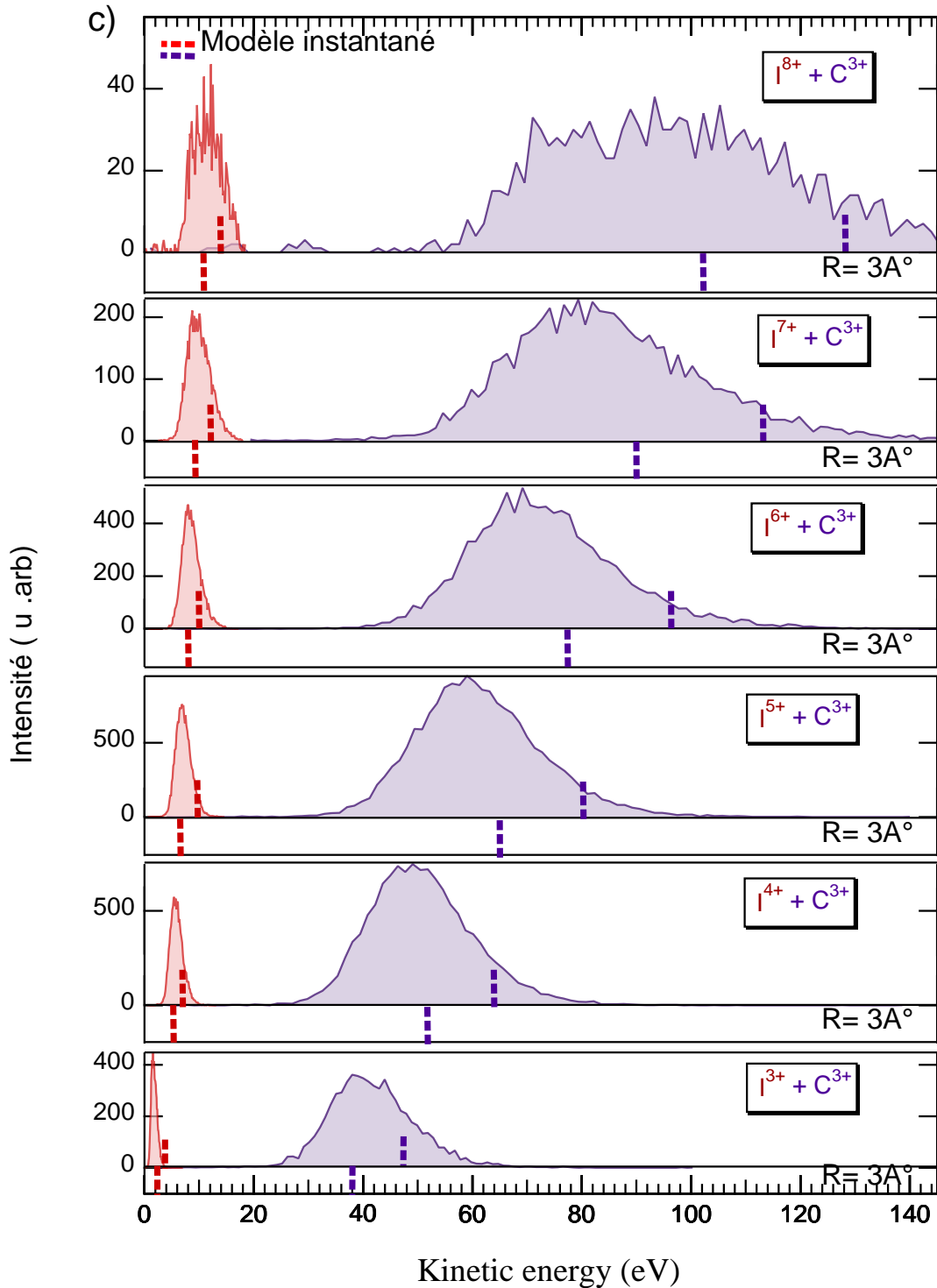
Les distributions de l'énergie cinétique (DEC) des ions I, C et H sont présentées dans la figure 5-15. Le sommet de la distribution se déplace vers une valeur d'énergie plus élevée pour une charge plus importante, en même temps, la largeur de la DEC augmente. Ces énergies cinétiques mesurées expérimentalement sont comparées avec des énergies obtenues par le modèle de l'explosion coulombienne instantanée, qui sont indiquées par des lignes verticales portant les mêmes couleurs pour chaque voie et placées au-dessous de chaque DEC. On note, pour

toutes les voies calculées, que les trois hydrogènes formés sont supposés chargés (+1). Les DEC mesurées sont en accord raisonnable avec les simulations où la somme de charge de l'iode et du carbone est plus petite ou égale à quatre, les canaux correspondants sont : (I^+ , C^+), (I^{2+} , C^+), (I^{3+} , C^+), (I^+ , C^{2+}) et (I^{2+} , C^{2+}). Cependant, pour tous les états de charge supérieurs, les valeurs simulées ont tendance à dépasser les DEC mesurées. Pour les ions de carbone qui sont plus énergétiques et plus légers que les ions d'iode ($m_c=1\%m_I$), la différence entre les DEC mesurées et les énergies simulées est encore plus importante. Dans la plupart des cas, en particulier les canaux contenant C^{3+} , l'énergie simulée se situe au bout de la queue de la DEC mesurée. Prenant le canal (I^{7+} , C^{3+}), l'énergie simulée est déjà supérieure de 18% au maximum de la DEC. Par contre, pour les énergies libérées calculées pour une distance $R_{IC}=3\text{Å} > R_0$, les DEC mesurées sont en bon accord pour ces états de charge élevés. Ceci est une indication directe d'un mouvement considérable des noyaux qui se produit à l'échelle des processus de relaxation de la molécule elle-même, i.e. les longueurs de liaison augmentent alors que la charge moléculaire augmente via les relaxations Auger en cascade.



a) Distribution des énergies cinétiques pour (I^{n+}, C^{+}) .

b) Distribution des énergies cinétiques pour (I^{n+}, C^{2+}) .



c) Distribution des énergies cinétiques pour (I^{n+} , C^{3+}).

Figure 5-15 Distributions d'énergie cinétique des fragments ioniques (iode et carbone) pour différents états de charge. Comparaison avec des énergies simulées par un modèle d'explosion coulombienne instantanée. Les énergies cinétiques simulées pour les mêmes états de charge sont indiquées en bas de chaque distribution par des lignes verticales portant la même couleur.

Dans la figure 5-16, la somme des énergies cinétique des ions iode et carbone est représentée en fonction de leur produit de charge ($q_I \times q_C$). Les symboles représentent le maximum de la somme de distribution (sDEC). Les barres verticales représentent la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la sDEC de chaque couple (I^{n+}, C^{m+}) et non pas les barres d'erreurs. Les énergies sont calculées en prenant deux distances de départ : $R_{IC} = R_0$ (distance internucléaire d'équilibre avant la dissociation) et R_{IC} prolongée de 40% par rapport à R_0 , ces énergies sont représentées par une ligne continue et pointillée respectivement. En comparant les énergies calculées à la géométrie d'équilibre de la molécule avec les sDEC mesurées, on peut constater que seules les voies associées à $q_I \times q_C < 5$, (I^+, C^+), (I^{2+}, C^+), (I^{3+}, C^+), (I^{4+}, C^+), (I^+, C^{2+}) et (I^{2+}, C^{2+}), ont un produit d'énergie qui est en bon accord avec les simulations. Cependant, pour tous les autres couples plus chargés, la valeur sDEC mesurée est inférieure à celle attendue par l'hypothèse d'une charge instantanée des fragments. La prolongation de la distance internucléaire entre l'iode et le carbone ($R=3\text{\AA}$, une limite inférieure de l'étirement) montre un bon accord avec les sDEC expérimentales. La raison en est, comme on a évoqué avant, que pendant l'augmentation de la charge du système via les cascades Auger, la molécule commence déjà à se fragmenter. Cela se traduit par l'augmentation des distances internucléaires (comme R_{IC} dans cette figure). Pendant ce temps, les énergies cinétiques finales des ions sont inférieures à celles où l'état de charge final plus bas est déjà atteint à une plus petite distance de départ proche de R_0 . On peut imaginer que cette prolongation de 40% de la distance R_{IC} fournit une estimation sur l'étirement moyen de la molécule, qui dépend des durées de vie des cascades Auger suite à l'ionisation en couche L de l'iode et entraînent la fragmentation de la molécule.

La somme des énergies cinétiques de l'iode et du carbone est aussi calculée en négligeant la charge sur les trois ions d'hydrogènes, aucune différence n'a été observée quel que soit le produit de charge $q_I \times q_C$. Les protons n'ont aucune influence sur les ions carbone et l'iode dans ce modèle. Le rôle des trois ions d'hydrogène est traité en détail dans la section suivante.

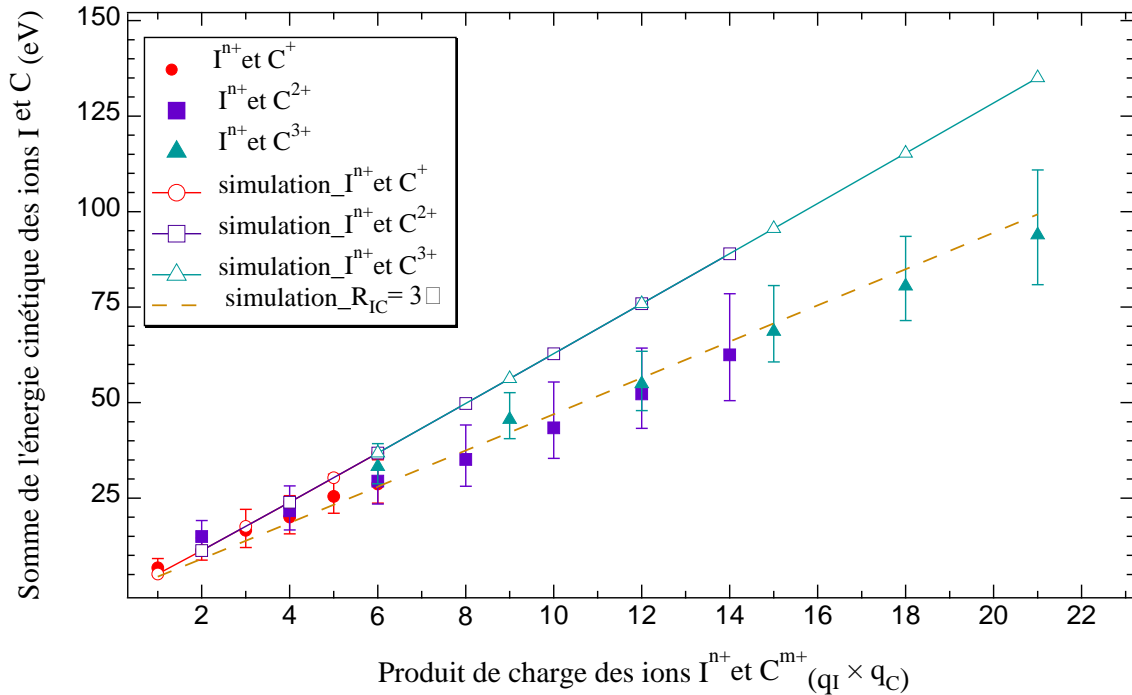


Figure 5-16 Somme de l'énergie cinétiques du couple I^{n+} et C^{m+} en fonction de leur produit de charge. Les symboles désignent les énergies mesurées et les lignes désignent les énergies calculées. La ligne en trait continu représente l'énergie totale des ions I et C pour l'explosion coulombienne à la distance d'équilibre R_0 , tandis que la ligne en pointillé correspond à $R = 3$ Å. On note que pour les données expérimentales, les symboles représentent le maximum de distribution de la somme d'énergie, alors que les barres verticales indiquent la largeur à mi-hauteur.

5.6.4.2 Les énergies cinétiques de l'hydrogène

Le mouvement des protons reflète la dynamique du système aux premiers stades de dissociation, vu leur masse très faible ($m=1$). Leur énergie cinétique est, en première approximation, inversement proportionnelle aux distances internucléaires avec leurs voisins les plus proches. En regardant les distributions de l'énergie cinétique (DEC) des hydrogènes, figure 5-17, on remarque une faible dépendance vis-à-vis de l'état de charge de l'ion lourd correspondant. L'augmentation relative de l'énergie cinétique du maximum de DEC des protons est très faible par rapport à celle du carbone pour les états de charge élevés. En effet, pour les voies (I^+ , C^+ , H^+), (I^{4+} , C^{2+} , H^+) et (I^{6+} , C^{3+} , H^+) l'énergie cinétique du carbone observée est 5.7eV, 32.2eV, et 70.5eV respectivement. Il s'agit d'une augmentation relative d'un facteur de 12.4 (pour le carbone), alors que l'énergie cinétique des protons est 11.2eV, 18eV, et 45.2eV pour chaque voie respectivement, ce qui n'est qu'un facteur de 4. Cette tendance est conforme au

modèle simple d'explosion coulombienne, où l'augmentation de l'énergie cinétique de l'iode, du carbone et de l'hydrogène est d'un facteur de 14, 17.3 et 4.7 pour chacun respectivement. Cela signifie que les protons commencent à s'échapper à un stade précoce du processus de fragmentation. Comme les protons ont une masse 12 fois inférieure à celle du carbone, leur distance par rapport à l'iode (ion lourd) augmente rapidement en raison du potentiel répulsif. En outre, les énergies simulées des hydrogènes sont inférieures aux données expérimentales, notamment pour les états de charge faible de l'iode ($n=1,2$ avec C^+/C^{2+} et $n=3$ avec C^{3+}). L'hypothèse de l'explosion coulombienne instantanée à R_0 (distance d'équilibre) constitue normalement la limite supérieure des énergies cinétiques des ions produits lors de la fragmentation d'une molécule polyatomique. La lacune initiale est créée par l'absorption d'un photon unique, la raison derrière l'augmentation des énergies mesurées, en présence d'une faible charge de l'iode, est probablement due aux relaxations Auger en cascade qui sont en compétition avec la dissociation de la molécule. L'iode subit des relaxations en cascade entraînant l'éjection des nombreux électrons (jusqu'à 9). Le remplissage des lacunes dans les couches internes de l'iode est susceptible de se produire à petite échelle internucléaire via des électrons de valence du groupe méthyle "CH₃" qui constitue un réservoir d'électrons. Donc pour les voies où les énergies expérimentales des protons sont plus élevées que celles du modèle instantané, cela suggère que l'iode porte lors de l'émission du proton une charge plus élevée que dans son état final. Cela entraîne une répulsion coulombienne de haute énergie avec les protons qui partent avant le carbone à une petite distance R proche de R_0 . La charge de l'iode diminue ensuite par transfert de charge avec le carbone voisin. Cette hypothèse est soutenue par le fait que l'écart entre l'énergie expérimentale et l'énergie simulée est d'autant plus grand que la charge finale du carbone est élevée.

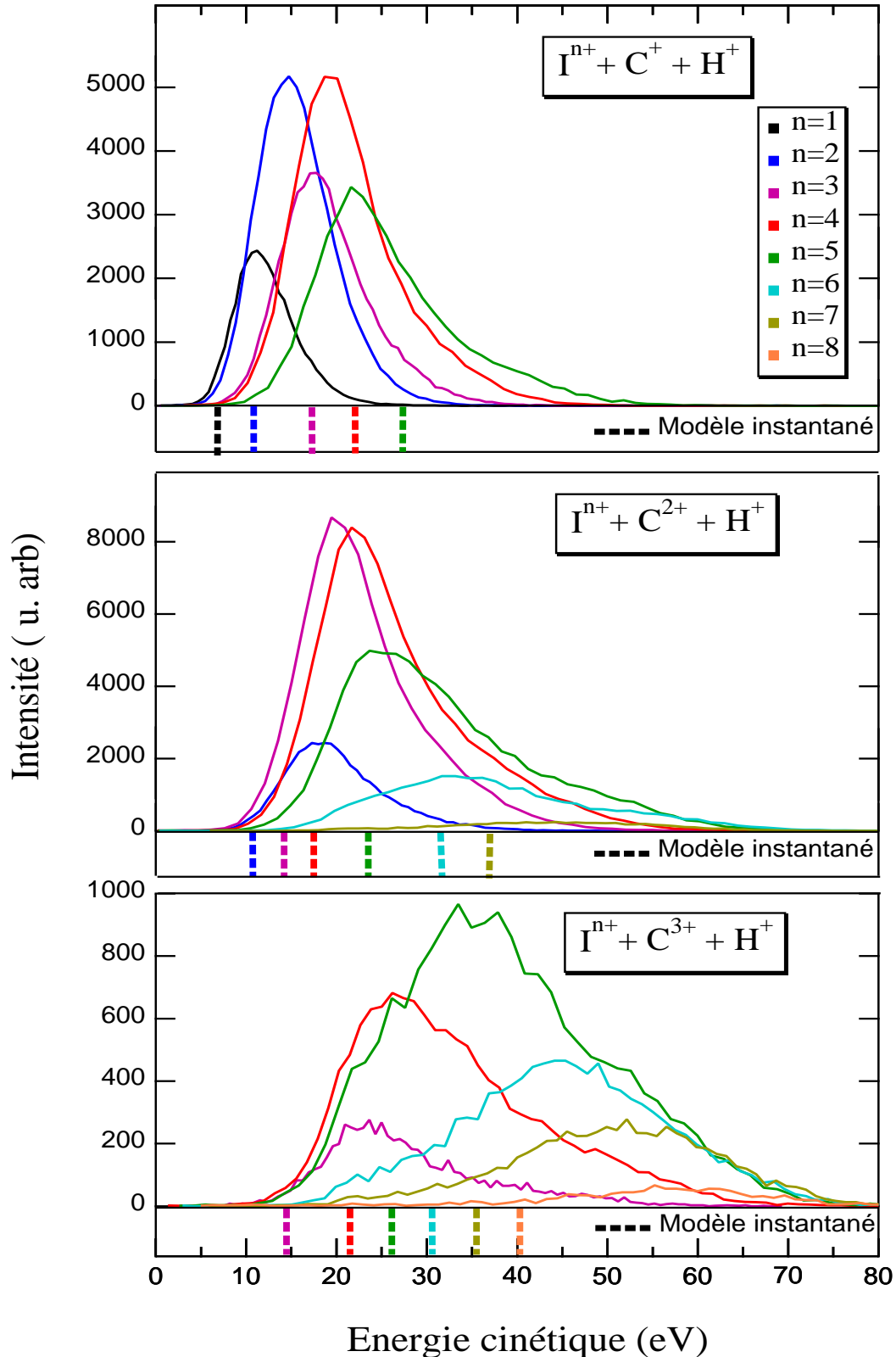


Figure 5-17 Distributions d'énergie cinétique des protons pour différents états de charge final. Comparaison avec des énergies simulées par un modèle d'explosion coulombienne instantanée. Les énergies cinétiques simulées pour les mêmes états de charge sont indiquées en bas de chaque distribution par des lignes verticales portant de la même couleur.

5.6.5 Angle d'éjection des protons

L'information angulaire comme la direction d'émission d'une particule par rapport à une autre ou par rapport à un axe moléculaire est essentielle à la compréhension de la variation de la géométrie des particules après le photo-détachement et la rupture des liaisons entre les atomes.

La mesure du vecteur moment (3D) des protons rapides peut donner des informations sur l'orientation de la molécule CH_3I dans le référentiel du laboratoire. L'iodométhane contient trois atomes d'hydrogènes adjacents au carbone, avec un angle identique pour chacun par rapport à l'axe I—C qui peut être considéré comme un axe moléculaire. Le moment d'un proton est typiquement petit en comparaison de celui de l'iode ou du carbone vu sa faible masse. En première approximation on peut ainsi dire que les deux fragments lourds (I et C) sont émis dans deux directions opposées. Dans cette hypothèse, le vecteur moment de l'un ou l'autre peut jouer le rôle de l'axe moléculaire principal.

L'angle $\alpha_{A,B}$ qui définit la géométrie entre deux particules A et B est identifié par l'expression suivante:

$$\alpha_{(A,B)} = \arccos \left(\frac{\vec{P}_A \cdot \vec{P}_B}{|\vec{P}_A| |\vec{P}_B|} \right) \quad 5-9$$

Où \vec{P}_A et \vec{P}_B sont les vecteurs moments des particules A et B respectivement.

La figure 5-18, montre la distribution de l'angle entre les couples (I^+ , C^+) et (I^+ , H^+) provenant de la voie de fragmentation : (I^+ , C^+ , H^+). Concernant les protons, l'angle $\alpha_{(C,H)}$ est identique à celle de la géométrie d'équilibre $\approx 72^\circ$, alors que l'angle mesuré entre l'hydrogène et l'iode $\alpha_{(I,H)}$ a une valeur plus grande que prévu $\approx 125^\circ$, sachant que sa valeur à R_0 vaut $\approx 107.47^\circ$. Ceci indique que le départ des protons est très rapide durant la dissociation. Concernant le carbone, l'angle $\alpha_{(I,C)}$ correspond à $\approx 162.5^\circ$, alors les deux ions I^+ et C^+ ne sont pas émis parfaitement dans le sens opposé et l'axe moléculaire subit une déviation de $\approx 17^\circ$. Cela est peut-être justifié par une rupture instantanée de liaison H—C (qui n'est que 1.08\AA) qui fait dévier le moment du carbone. Ceci est également discuté dans les études de dissociation sur la molécule H_2S [32].

La figure 5-19, montre l'angle $\alpha_{(I,C)}$ et $\alpha_{(I,H)}$ en fonction de la charge totale pour différentes voies de fragmentation (I^{n+} , C^{m+} et H^+ où $n=1-7$ et $m=1-3$). Pour chaque état de charge on a extrait 6 points venant de différentes énergies d'ionisation (2eV, 5eV et 10eV au-dessus du seuil des couches I2p_{1/2}, I2p_{3/2} et I2s). Cela nous a permis d'augmenter nos statistiques vu que nous n'avons pas observé un changement de la dynamique nucléaire en fonction des énergies de photon utilisées.

Les données expérimentales montrent que la valeur de l'angle $\alpha_{(I,C)}$ augmente en fonction de la charge du carbone, contrairement à $\alpha_{(I,H)}$ qui subit une diminution claire. D'un autre coté, $\alpha_{(I,C)}$ augmente en fonction de la charge totale mais reste inférieur à 180° pour tous les états de charge. On voit clairement que la valeur $\alpha_{(I,C)}$ a une tendance à se stabiliser à $\approx 170^\circ$ pour les canaux avec une charge totale élevée (C^{3+} avec I^{5+} , I^{6+} et I^{7+}). La dépendance de l'angle $\alpha_{(I,C)}$ en fonction de la charge de l'iode est alors négligeable quand la charge totale est élevée.

Si on regarde la variation de $\alpha_{(I,H)}$ où la charge du carbone est constante (courbe par courbe), on remarque que cet angle possède un minimum en fonction de la charge totale (ou charge de l'iode). Cette tendance est claire dans le cas de la formation de l'ion C^+ et C^{2+} en coïncidence avec I^{3+} et I^{4+} . Avoir ce minimum est contradictoire avec le principe de la répulsion coulombienne pure qui favorise l'expansion de la molécule. Comme évoqué précédemment, cela est dû au fait que l'éjection précoce de l'ion d'hydrogène affecte la direction de l'émission du carbone. La figure 5-20 représente la position de certains fragments ioniques et la direction de leur vecteur moment à $t = t_{\text{final}}$ par rapport à la géométrie d'équilibre de CH₃I. La valeur de l'angle entre le vecteur moment de l'iode et du carbone affichée représente le maximum de la distribution de $\alpha_{(I,C)}$ mesurée. On voit clairement que les deux ions carbone et iode ne sont pas émis "dos à dos" et l'axe moléculaire tourne de quelques degrés. La rotation de l'axe moléculaire I-C est inversement proportionnelle à la charge totale. Par contre, elle est plus sensible à la variation de la charge du carbone qu'à celle de l'iode. Si on fixe la charge du carbone, l'angle augmente de $\approx 1.5^\circ$ au maximum en passant de I^{3+} à I^{6+} . Par contre, si on fixe la charge de l'iode cette augmentation enregistre le double de $\approx 3.1^\circ$ en passant seulement de C^+ à C^{3+} .

Le vecteur moment du carbone ou de l'iode n'indique plus l'orientation de l'axe moléculaire I-C, car le moment du carbone est influencé par la contribution du moment du proton rapide.

En se basant sur ça, l'angle d'éjection des protons doit être mesuré par rapport à l'axe moléculaire lui-même I-C et non pas en fonction du vecteur moment de l'un des ions lourds (I ou C) comme mentionné dans [23] et [3].

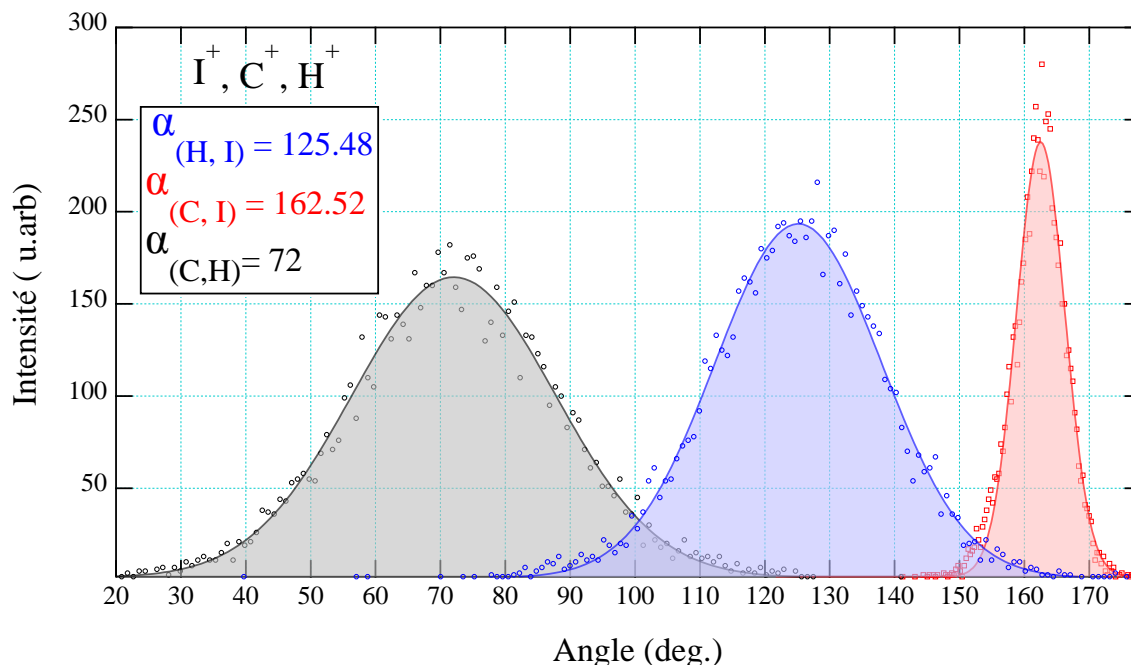


Figure 5-18 L'angle $\alpha_{(H,I)}$, $\alpha_{(C,I)}$ et $\alpha_{(C,H)}$ pour le couple $(I^+, C^+ \text{ et } H^+)$.

La figure 5-21 représente l'angle d'éjection des protons en fonction de l'axe moléculaire I-C. Les points représentent le maximum de la distribution de $\alpha_{(IC,H)}$ et les barres verticales correspondent aux barres d'erreurs pour chaque couple formé. Les données expérimentales montrent que $\alpha_{(IC,H)}$ subit une augmentation en fonction de l'évolution de la charge totale, ce qui est logique dans le cas de la répulsion coulombienne. Cette augmentation est présente quelque soit la charge du carbone contrairement à $\alpha_{(I,H)}$ qui présente un minimum. On note que $\alpha_{(IC,H)}$ diminue légèrement en fonction de la charge du carbone, même si les valeurs sont très proches pour les points qui appartiennent au même état de charge.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, les angles ont été calculés à partir du modèle d'explosion coulombienne pure correspondant à la géométrie moléculaire d'équilibre. Ils sont représentés par des courbes continues sur la même figure. Les simulations montrent une image coulombienne pure: lorsque la charge totale entre les trois ions I^{n+} , C^{m+} et H^+ augmente,

la force de Coulomb augmente également et, par conséquent, $\alpha_{(IC,H)}$ se déplace vers le côté supérieur. L'angle aussi enregistre une diminution lorsque la charge de carbone augmente.

La comparaison des angles simulés avec les angles $\alpha_{(IC,H)}$ expérimentaux indique que dans le cas de la formation des ions en coïncidence avec C⁺ et C²⁺, les angles calculés sont loin de la valeur expérimentale, par contre cet écart est moins important pour les voies contenant C³⁺. La création instantanée de charge nous apparaît insuffisante dans le cas où la charge totale est faible. On a bien vu que l'angle $\alpha_{(C,I)}$ est inférieur à 180° (fig. 5-19). Donc, Il est possible que les hydrogènes neutres éjectés détruisent la symétrie de l'éjection triple des protons, et ce n'est pas entièrement récupéré simplement par l'introduction de charges instantanées. Par contre, dans le cas où la charge totale est élevée, la dissociation de la molécule CH₃I se rapproche du cas de l'explosion coulombienne instantanée. Et comme les protons sont plus proches de carbone que de l'iode, l'augmentation de la charge du carbone affecte de façon claire leurs directions d'éjection. Ce qui explique le faible écart avec les simulations dans le cas de formation de C³⁺.

Pour évaluer l'hypothèse qui suppose que les protons partent rapidement avant le carbone et avant que l'iode atteigne sa charge finale, on a appliqué le modèle instantané en augmentant la distance R_{IC} de 15%. Les résultats sont représentés par les courbes pointillées sur la même figure. On remarque un désaccord net par rapport aux angles expérimentaux. Ce qui confirme que les protons partent avant le carbone à une petite distance très proche de R₀ d'équilibre, en laissant l'iode et son carbone voisin se partager le reste de la charge.

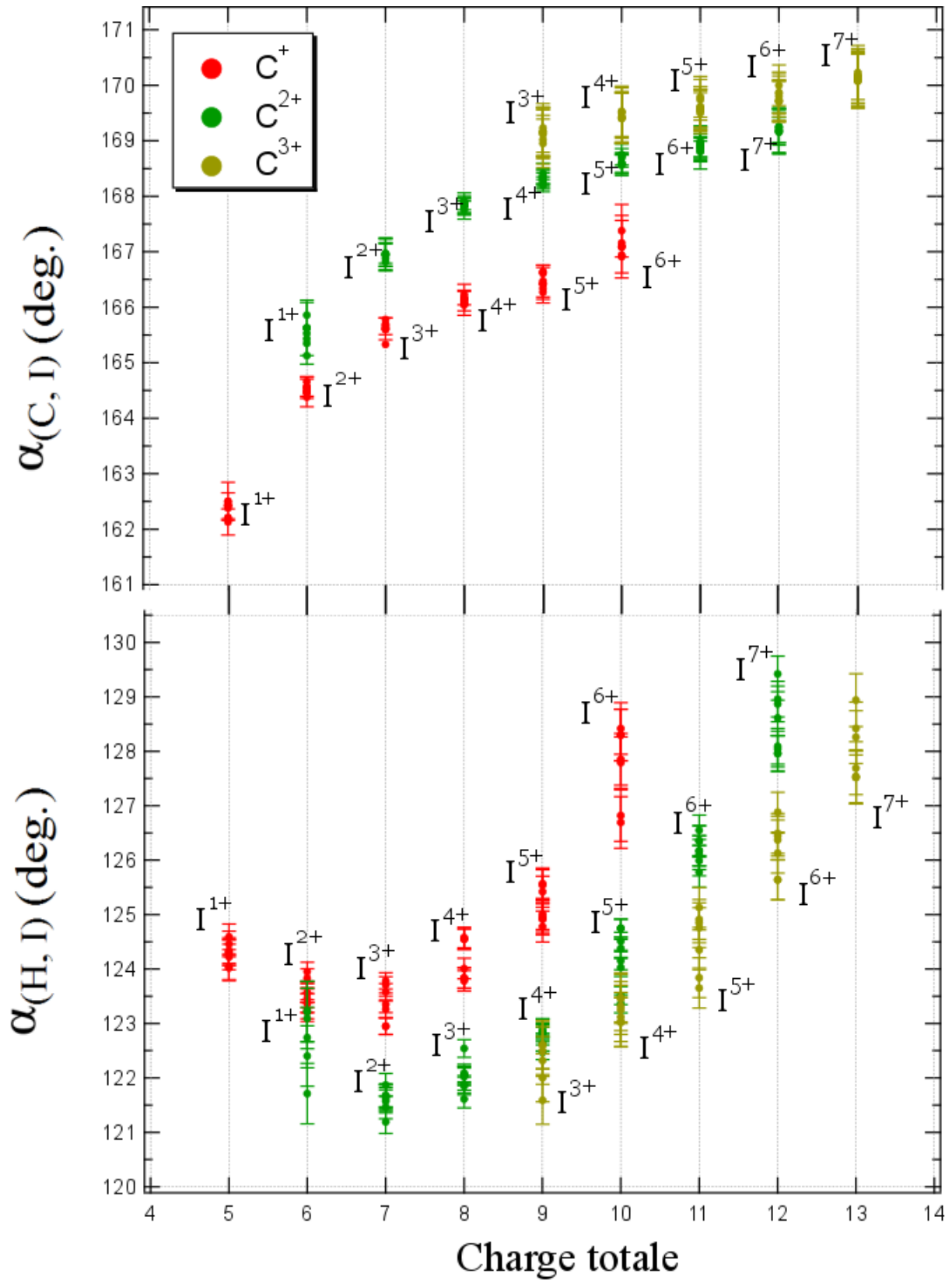


Figure 5-19 Angle entre la direction d'éjection du proton et la direction d'émission de l'iode, déterminé à partir de la corrélation des impulsions I^{n+} et H^+ .

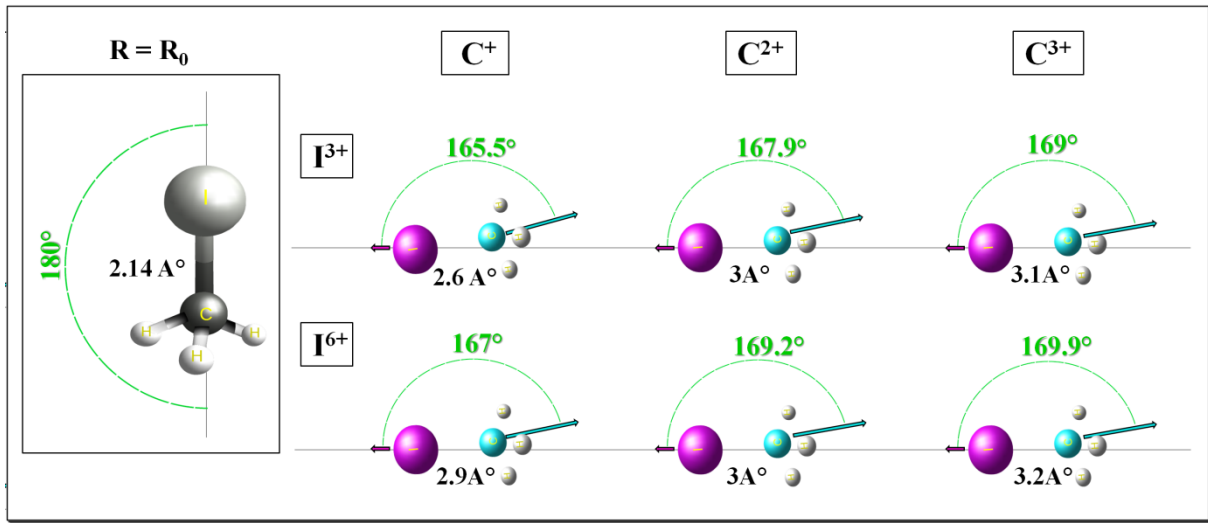


Figure 5-20 Comparaison des différentes géométries des ions formés lors de dissociation de CH₃I, pour plusieurs états de charge. La valeur de l'angle affichée représente le maximum de la distribution de $\alpha_{(I,C)}$ expérimentale.

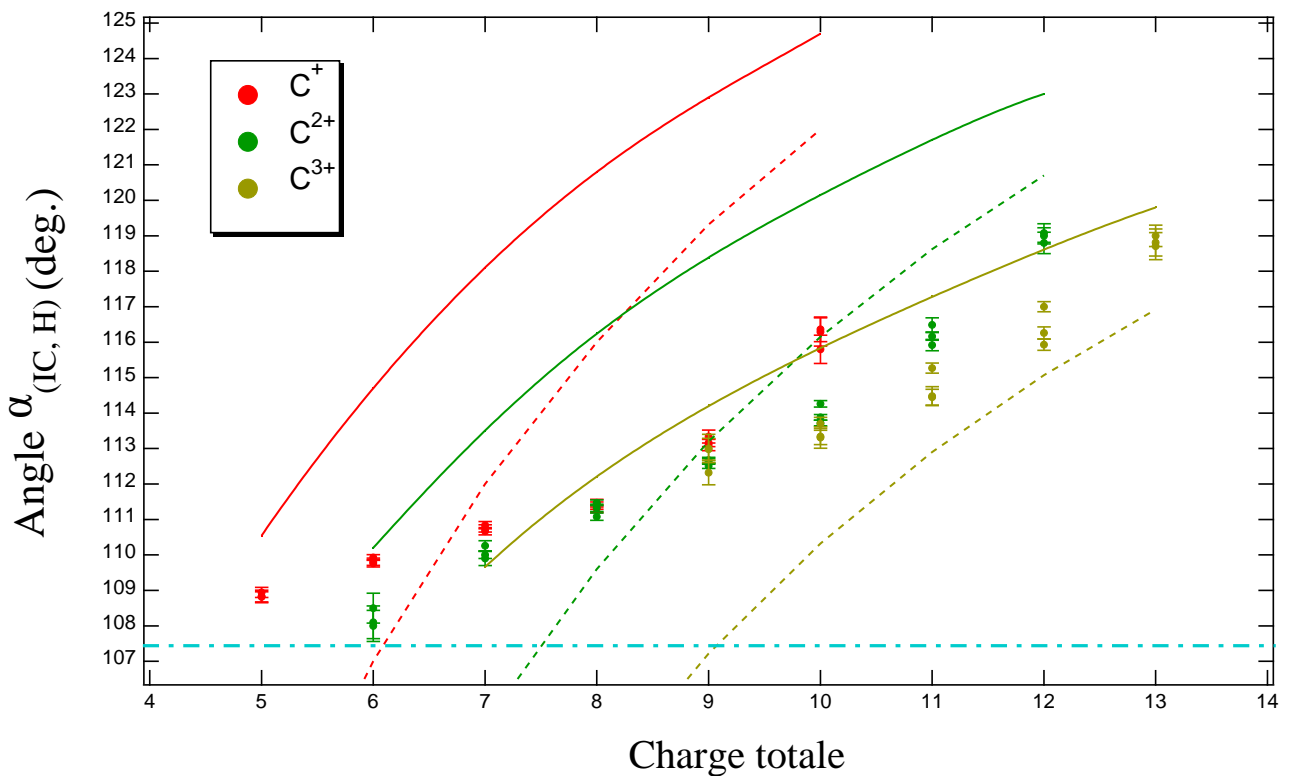


Figure 5-21 Angle entre la direction d'éjection du proton et l'axe moléculaire I-C. Les simulations de $\alpha_{(IC,H)}$ sont représentées par les courbes pointillées pour $R_{IC} = 3\text{Å}$ et les courbes normales pour $R_{IC} = R_0 = 2.14\text{Å}$. La ligne horizontale (en bleu claire) représente $\alpha_{(IC,H)}$ avant la dissociation.

5.7 Conclusion

L'ionisation de CH_3I non linéaire en couche profondes I2p et I2s a été étudiée en utilisant le rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X-tendres. Nous avons démontré que CH_3I se dissocie très majoritairement en ions atomiques (C^{m+} , I^{n+} et H^+) et que la charge totale des ions produits, lors de la photoionisation, peut arriver jusqu'à +15 par l'absorption d'un seul photon. En utilisant différents types d'analyse, comme la corrélation des moments linéaires et des énergies cinétiques partagées entre trois ions mesurés en coïncidence, nous avons caractérisé la dynamique de photodétachement et nous avons déduit qu'il s'agit d'une fragmentation concertée pour toutes les voies ioniques obtenues.

Nous avons aussi introduit un modèle d'explosion coulombienne de création de charge instantanée pour fournir plus d'éclairage sur la dynamique de fragmentation à N-corps. Ces simulations ont permis de confirmer la rupture concertée observée dans CH_3I .

A partir d'une analyse détaillée des énergies cinétiques libérées expérimentales et simulées des ions nous avons pu donner une estimation de l'étirement moyen de la liaison I-C durant la relaxation. En outre, la comparaison de l'angle d'éjection des protons confirme le départ précoce des protons. Il a été trouvé également que la direction d'éjection du carbone est affectée par l'éjection précoce de l'hydrogène. Les deux ions C et I sont émis dos à dos, mais pas suivant l'orientation initiale au moment de l'ionisation ce qui réfute l'hypothèse du recul axial.

5.8 Références

- [1] G. Dujardin, L. Hellner, D. Winkoun, and M. J. Besnard, "Valence and inner shell electronic processes in dissociative double photoionization of CH₃I," *Chemical Physics*, vol. 105, no. 1–2, pp. 291–299, Jun. 1986.
- [2] J. H. D. Eland, "The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPICO," *Molecular Physics*, vol. 61, no. 3, pp. 725–745, Jun. 1987.
- [3] K. Motomura *et al.*, "Charge and Nuclear Dynamics Induced by Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization of CH₃I Molecules by Intense X-ray Free-Electron Laser Pulses," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, no. 15, pp. 2944–2949, Aug. 2015.
- [4] E. Kukk, K. Motomura, H. Fukuzawa, K. Nagaya, and K. Ueda, "Molecular Dynamics of XFEL-Induced Photo-Dissociation, Revealed by Ion-Ion Coincidence Measurements," *Applied Sciences*, vol. 7, no. 6, p. 531, May 2017.
- [5] M.-G. Barthés-Labrousse, "The Auger Effect," *Microscopy Microanalysis Microstructures*, vol. 6, no. 3, pp. 253–262, 1995.
- [6] J.-P. Rueff *et al.*, "The GALAXIES beamline at the SOLEIL synchrotron: inelastic X-ray scattering and photoelectron spectroscopy in the hard X-ray range," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 22, no. 1, pp. 175–179, Jan. 2015.
- [7] S. Seltzer, "XCOM-Photon Cross Sections Database, NIST Standard Reference Database 8." National Institute of Standards and Technology, 1987.
- [8] T. Marchenko *et al.*, "Resonant inelastic x-ray scattering at the limit of subfemtosecond natural lifetime," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 14, p. 144308, Apr. 2011.
- [9] G. B. Armen *et al.*, "Threshold Excitation of Short-Lived Atomic Inner-Shell Hole States with Synchrotron Radiation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 11, pp. 1142–1145, Mar. 1985.
- [10] G. S. Brown, M. H. Chen, B. Crasemann, and G. E. Ice, "Observation of the Auger Resonant Raman Effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 24, pp. 1937–1940, Dec. 1980.
- [11] F. H. Read, "Displaced Electron Energies and the 'Shake-Down' Effect," *Radiation Research*, vol. 64, no. 1, p. 23, Oct. 1975.
- [12] R. Guillemin *et al.*, "Postcollision interaction effects in K L L Auger spectra following argon 1 s photoionization," *Phys. Rev. A*, vol. 92, no. 1, p. 012503, Jul. 2015.
- [13] G. B. Armen, H. Aksela, T. Åberg, and S. Aksela, "The resonant Auger effect," *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 33, no. 2, pp. R49–R92, Jan. 2000.
- [14] R. K. Kushawaha *et al.*, "Auger resonant-Raman decay after Xe L -edge photoexcitation," *Phys. Rev. A*, vol. 92, no. 1, p. 013427, Jul. 2015.
- [15] J. L. Campbell and T. Papp, "WIDTHS OF THE ATOMIC K-N7 LEVELS," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 77, no. 1, pp. 1–56, Jan. 2001.
- [16] A. Niehaus, "Analysis of post-collision interactions in Auger processes following near-threshold inner-shell photoionization," *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 10, no. 10, pp. 1845–1857, Jul. 1977.
- [17] A. K. Kazansky and N. M. Kabachnik, "Nonstationary theory for short-pulse near-threshold photoionization of inner atomic shells," *Phys. Rev. A*, vol. 72, no. 5, p. 052714, Nov. 2005.
- [18] J. N. Cutler, G. M. Bancroft, and K. H. Tan, "Ligand-field splittings and core-level linewidths in I 4 d photoelectron spectra of iodine molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, no. 11, pp. 7932–7943, Dec. 1992.
- [19] G. Dujardin, D. Winkoun, and S. Leach, "Double photoionization of methane," *Physical Review A*, vol. 31, no. 5, pp. 3027–3038, May 1985.

- [20] T. Takanashi *et al.*, “Ultrafast Coulomb explosion of a diiodomethane molecule induced by an X-ray free-electron laser pulse,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017.
- [21] H. Fukuzawa *et al.*, “Deep Inner-Shell Multiphoton Ionization by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 17, p. 173005, Apr. 2013.
- [22] D. W. Lindle, W. Les Manner, L. Steinbeck, E. Villalobos, J. C. Levin, and I. A. Sellin, “Auger electron—photoion coincidence measurements of atoms and molecules using X-ray synchrotron radiation,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 67, no. 2, pp. 373–385, Apr. 1994.
- [23] U. Ankerhold, B. Esser, and F. von Busch, “Decay of and OCS after sulphur 1s photoexcitation: II. Dissociation channels and kinematics,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 30, no. 5, pp. 1207–1222, Mar. 1997.
- [24] B. Erk *et al.*, “Ultrafast Charge Rearrangement and Nuclear Dynamics upon Inner-Shell Multiple Ionization of Small Polyatomic Molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 5, Jan. 2013.
- [25] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [26] V. Pletser, *Lagrangian and Hamiltonian analytical mechanics: forty exercises resolved and explained*. 2018.
- [27] W. C. Gear, “Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations.” Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- [28] L. Verlet, “Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules,” *Physical Review*, vol. 159, no. 1, pp. 98–103, Jul. 1967.
- [29] E. Hairer, C. Lubich, and G. Wanner, “Geometric numerical integration illustrated by the StrmerVerlet method,” *Acta Numerica*, vol. 12, pp. 399–450, May 2003.
- [30] P. D. Mallinson, “The microwave spectrum of CH₂DI,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 55, no. 1–3, pp. 94–107, Mar. 1975.
- [31] A. L. Allred and E. G. Rochow, “A scale of electronegativity based on electrostatic force,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 5, no. 4, pp. 264–268, Jan. 1958.
- [32] B. R. Weiner, H. B. Levene, J. J. Valentini, and A. P. Baronavski, “Ultraviolet photodissociation dynamics of H₂S and D₂S,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 3, pp. 1403–1414, Feb. 1989.

Chapitre 6

6. Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, les effets dynamiques induits lors de la photoionisation en couche interne, par des rayons X tendres, d'atomes et des petites molécules polyatomiques, à savoir l'argon, le disulfure de carbone et l'iodométhane, ont été étudiés en détail. Les vecteurs quantité de mouvement ont été mesurés pour les ions et les électrons détectés en coïncidence par la technique de spectroscopie du moment avec un angle solide de détection de 4π stéradians.

En premier lieu, les mesures montrent la formation d'ions multiples chargés. En effet, la charge totale atteint (+7) après l'ionisation de l'argon en couche 1s, (+6) pour l'ionisation de CS_2 en couche S1s et jusqu'à (+15) pour CH_3I après l'ionisation en couche I2s par l'absorption d'un seul photon. On note que la charge totale élevée produite dans CH_3I est très proche de la charge créée dans un atome isolé avec un nombre identique d'électrons et de section efficace d'absorption similaire. Cela indique que les mécanismes de réarrangement électronique sont efficaces et rapides dans les systèmes polyatomiques.

L'étude de la distribution angulaire du photoélectron, issue de l'ionisation de l'argon en couche profonde proche du seuil d'ionisation d'1s, a mis en évidence une perturbation de la valeur du paramètre d'asymétrie β du photoélectron causée par l'émission de l'électron Auger. Cette observation montre un nouveau visage de l'interaction postcollisionnelle qui dé-

passé l'échange énergétique classique entre le photoélectron et l'ion résiduel. La combinaison des données expérimentales avec le modèle théorique développé par nos collaborateurs [1] montre l'existence effective d'un autre type d'échange électronique du moment angulaire entre le photoélectron et l'électron Auger malgré la divergence entre les tendances théoriques et expérimentales de l'écart $\Delta\beta$ en fonction de l'énergie de photon. Cette divergence devra faire l'objet d'études supplémentaires. Notamment, les mesures ont été faites sur Ar^+ et Ar^{2+} , il est utile de faire des tests sur l'ensemble des états de charge produits de l'argon à une énergie de photon proche du seuil d'ionisation où l'effet PCI est dominant, ainsi qu'une étude de la variation du paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, afin d'avoir une image plus globale sur ce phénomène. En outre, le PCI devrait être étudié également dans des systèmes moléculaires en regardant la photoémission dans le référentiel moléculaire (MFPAD³) afin de pouvoir fournir une description plus détaillée, c'est-à-dire sans intégration angulaire, et directement comparable aux éléments de matrice calculés théoriquement.

Par ailleurs, nos études sur la dynamique de fragmentation des petites molécules « CS_2 et CH_3I » montrent qu'une imagerie par triple coïncidence (ion-ion-ion) peut fournir des informations utiles sur la géométrie de la molécule. Concernant la fragmentation concertée qui est la voie majoritaire pour la dissociation de CS_2 et la voie unique pour CH_3I , nous avons remarqué un pliage de la molécule avant la dissociation ce qui remet en question l'hypothèse du recul axial.

Dans le cas de la dissociation séquentielle de CS_2 nous avons pu confirmer la rotation de la molécule avant la dissociation. Nous avons également montré comment combiner différentes observables comme, par exemple, l'angle de déjection et l'énergie cinétique des particules permet de séparer les deux types de fragmentation présentés dans le cas où il s'agit d'une voie mixte.

Concernant CH_3I , des informations supplémentaires sur la dynamique d'ionisation et de fragmentation ont été obtenues à partir de la comparaison des énergies cinétiques des fragments mesurées pour chaque état de charge final de la molécule avec le résultat du modèle d'explosion coulombienne instantanée qui suppose la rupture immédiate de toutes les liaisons chimiques. Grâce à cette comparaison nous avons pu donner une estimation directe du déplacement moyen de la liaison I—C avant la dissociation concertée de CH_3I .

³ *Molecular-Frame Photoelectron Angular Distributions*

En outre, l'extraction de l'angle d'éjection des particules a permis de déterminer l'orientation de la molécule. Ces motifs angulaires des fragments peuvent être exploités pour déterminer un axe moléculaire dans d'autres applications, par exemple les études de la photoémission dans le référentiel moléculaire.

En complément à nos mesures qui ont été réalisées sur une source synchrotron de troisième génération, il est envisageable d'utiliser des sources HHG afin de réaliser des expériences pompe sonde pour étudier l'aspect temporel du transfert de charge entre l'iode (absorbeur) et le groupement méthyle (réservoir d'électrons). Des mesures d'exploration pour déterminer la faisabilité de telles mesures ont déjà été faites par notre groupe sur les sources lasers rapides d'Attolab.

Dans ce travail nous nous sommes concentrés sur les processus de relaxation non radiative. Suite aux résultats obtenus sur CS_2 , nous pouvons étendre ces études dans un avenir proche, en mesurant les distributions angulaires de photons $K\alpha$ dans le cadre moléculaire (MFPhAD⁴) émis lors de la relaxation d'un trou central de $S1s$ dans CS_2 . Notre technique expérimentale combinée par le nouveau détecteur de photons X développé dans notre groupe [2] (voir annexe A), avec une haute efficacité dans une gamme d'énergie de 1 à 5 keV, pourrait donner la possibilité de mesurer efficacement les fragments ioniques en coïncidence avec les photons. La longueur d'onde du photon $K\alpha$ dans CS_2 est de 4,8 Å, ce qui est comparable à la distance entre les deux atomes de soufre. Les deux atomes de S étant équivalents dans CS_2 et indiscernables, l'émission de photons délocalisée par les deux centres devrait donner lieu à des interférences. Des franges pourraient être observées dans les distributions angulaires des photons comme ceux observés par la fameuse expérience de double fente de Young il y a 200 ans. Les MFPhAD sont les empreintes uniques de ces effets. De plus, les franges constitueront une mesure directe des distances internucléaires.

Pour finir, une autre étude s'offre à nous comme perspective inspirée du phénomène de localisation et délocalisation présenté dans la section (4.2) est de regarder l'effet ICD (Interatomic Coulombic Decay) dans des agrégats de type Van-der-Waals composés de deux ou trois atomes identiques. L'ICD prédit par Cederbaum et al en 1997 [3] est un processus de désexcitation électronique ultrarapide non radiatif durant lequel l'excès d'énergie des espèces excitées est transféré à l'un des voisins et l'ionise.

⁴ *Molecular-Frame Photon Angular Distributions*

La figure 6-1, représente un PIPICO des fragments ioniques provenant de dimère d'argon issu d'une expérience que nous avons faite récemment. Nous avons observé que la charge totale produite distribuée entre les 2 fragments atteint jusqu'à +9 sachant que dans le cas du monomère la charge totale obtenue ne dépasse pas +7 comme évoqué auparavant. Ceci est une preuve de l'échange énergétique entre les deux atomes voisins par ICD. Les données sont en cours de traitement. L'ICD a été abordé [4] dans le contexte de la radiothérapie anticancéreuse, qui utilise encore généralement l'irradiation, à large bande, de tissus biologiques pour détruire les cellules cancéreuses, ce qui entraîne des effets indésirables considérables. Le marquage de cellules cancéreuses avec des marqueurs moléculaires contenant au moins un atome d'un élément lourd (Z élevé) pour une excitation résonnante par rayons X bien définis, afin de localiser les dommages causés par le rayonnement au site requis à l'intérieur d'un système biologique tout en laissant autour du tissu non affecté [5], est ainsi une perspective attrayante.

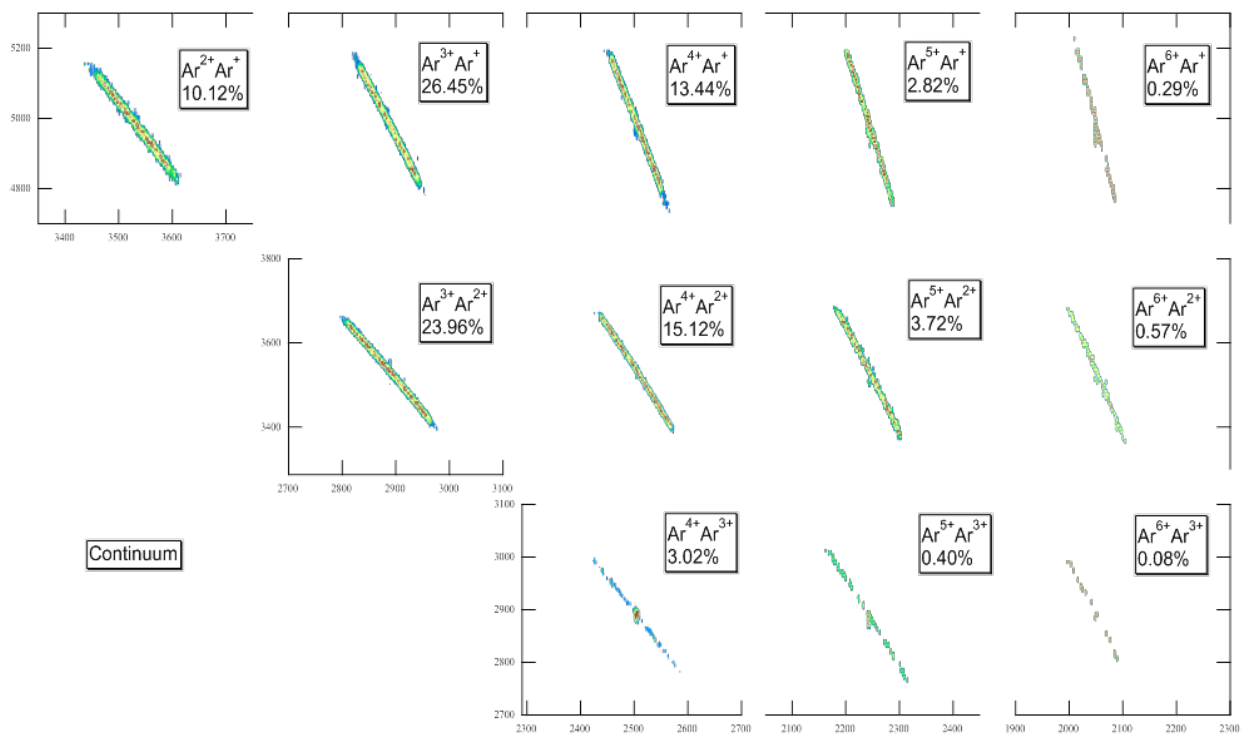


Figure 6-1 Carte de coïncidence PIPICO enregistrée suite à la photoionisation de dimère d'argon à 10 eV au-dessus du seuil de la couche Ar1s.

Références :

- [1] L. Gerchikov and S. Sheinerman, “Energy dependence of angular momentum transfer in post-collision interaction. Classical view,” *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 51, no. 6, p. 065201, Mar. 2018.
- [2] I. Ismail *et al.*, “Time and position sensitive photon detector for coincidence measurements in the keV energy range,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 11, p. 113101, Nov. 2018.
- [3] L. S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli, “Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, no. 24, pp. 4778–4781, Dec. 1997.
- [4] K. Gokhberg, P. Kolorenč, A. I. Kuleff, and L. S. Cederbaum, “Site- and energy-selective slow-electron production through intermolecular Coulombic decay,” *Nature*, vol. 505, no. 7485, pp. 661–663, Jan. 2014.
- [5] A. K. Pradhan *et al.*, “Resonant X-ray Enhancement of the Auger Effect in High- Z Atoms, Molecules, and Nanoparticles: Potential Biomedical Applications [†],” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 45, pp. 12356–12363, Nov. 2009.

Annexe **A**

Détecteur des photons X

Le détecteur des photons X (TMCPs) est composé d'une photocathode en transmission (TPC), suivie de deux MCPs ordinaires placées en chevron devant les lignes à retard comme la configuration décrite dans le paragraphe (2.2.3). Ce TPC a un diamètre de 80mm. Il est composé de trois couches :

- Une couche d'iodure de césium(CsI)
- Une couche d'or d'environ 30 nm d'épaisseur
- Et une couche de polycarbonate de 1 μ m

La distance et la différence de potentiel entre le TPC par rapport aux MCPs jouent un rôle important dans l'optimisation de la résolution. La valeur optimale enregistre une distance de 1 mm combinée à une différence de potentiel de +500 V sur le TPC. La polarisation du TPC a deux avantages principaux: premièrement, les électrons générés à la sortie du TPC vont être accélérés vers les MCPs jusqu'à une énergie correspondant à l'efficacité de détection maximale des MCP pour les électrons [1]. Deuxièmement, l'efficacité des MCPs est améliorée car les électrons secondaires émis dans la zone inter-canaux de la face avant des MCP peuvent être renvoyés vers les canaux voisins par le biais du champ électrique appliqué [2]. La résolution temporelle et spatiale du système a enregistré 100 ps et 100 μ m, respectivement.

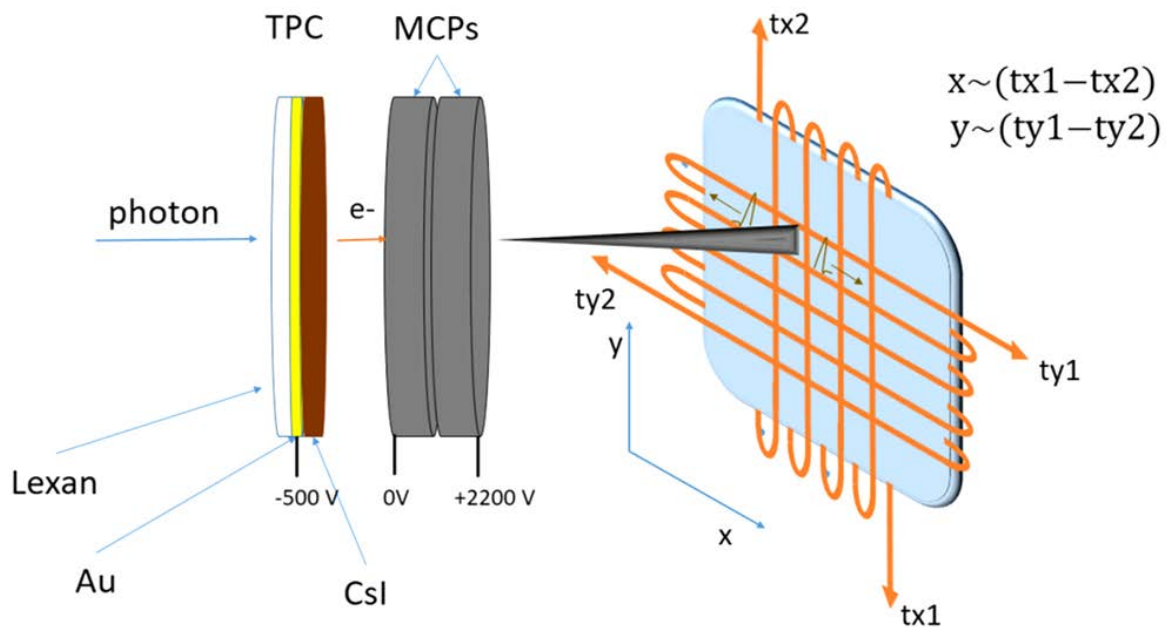


Figure A-1 Vue schématique du nouveau système de détection. La photocathode à transmission (TPC) est composée de trois couches: polycarbonate, Au et CsI. Elles sont placées juste avant les galettes à microcanaux. Les coordonnées x , y sont mesurées en tant que différence du temps d'arrivée aux extrémités de chaque ligne à retard. La résolution du détecteur (FWHM) obtenue est de $100 \pm 7 \mu\text{m}$ [3].

Références

- [1] G. W. Fraser, “The electron detection efficiency of microchannel plates,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 206, no. 3, pp. 445–449, Mar. 1983.
- [2] B. Deconihout, F. Vurpillot, M. Bouet, and L. Renaud, “Improved ion detection efficiency of microchannel plate detectors,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 73, no. 4, pp. 1734–1740, Apr. 2002.
- [3] I. Ismail *et al.*, “Time and position sensitive photon detector for coincidence measurements in the keV energy range,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 89, no. 11, p. 113101, Nov. 2018.

Résumé

Etude de la dynamique de photodissociation de molécules ionisées en couche interne par spectroscopie de moment

La Photoionisation d'atomes ou de molécules en couche électronique profonde par des rayons X engendre des processus qui sont caractérisés par les échelles de temps très courtes, de l'ordre de la femtoseconde, et des corrélations électroniques très fortes au sein des systèmes irradiés.

Dans ce manuscrit, nous avons étudié expérimentalement les effets dynamiques issus de la photoionisation de l'atome de " l'argon " en couche 1s, de la molécule linéaire " le disulfure de carbone " en couche 1s du soufre et de la molécule nonlinéaire " l'iodométhane " en couche L de l'iode, dans le domaine des rayons X tenders (2-12 keV) en utilisant la méthode de corrélations vectorielles des moments des particules chargées émises lors de l'irradiation.

Dans la première partie, nos nouveaux résultats expérimentaux sur l'argon combinés avec le modèle théorique développé par nos collaborateurs ont montré l'existence effective du transfert de moment angulaire dû au PCI entre le photoélectron et l'électron Auger, dont ses effets sont apparents sur le paramètre d'asymétrie β . Dans la deuxième partie, la dynamique de fragmentations à trois corps de CS_2 a été interprétée à l'aide d'une combinaison des observables géométriques et cinématiques. Nous avons montré que la molécule subit un pliage dans le cas concerté et une rotation dans le cas séquentiel. Nous avons pu également séparer les différents types de fragmentation dans le cas où il s'agit d'une voie mixte. Dans la dernière partie, nous avons montré la présence des voies concertées massives après la dissociation de CH_3I . Nous avons également observé la formation des ions multiples chargés où la charge totale induite est arrivée jusqu'à +15 par l'absorption d'un photon unique. Enfin, la comparaison des données expérimentales avec des simulations de modèle d'explosion coulombienne, nous a permis d'estimer le déplacement moyen de la molécule durant la relaxation.

Abstract

Photodissociation dynamics of ionized molecules in inner-shell by momentum spectroscopy

The photoionization of atoms or molecules in inner electronic shell by X-rays generates processes that are characterized by very short time scales, of the order of the femtosecond, and very strong electronic correlations within the irradiated systems.

In this manuscript, we experimentally studied the dynamical effects resulting from the photoionization of "argon" atom in 1s shell, the linear molecule "carbon disulfide" in sulfide 1s shell and the nonlinear molecule "iodomethane" in iodine L-shell, in the tender X-ray range (2-12 keV) using momentum vector correlation method of the charged particles emitted during irradiation.

In the first part, our new experimental results on argon combined with the theoretical model developed by our collaborators have shown the effective existence of the angular momentum transfer due to the post-collision interaction (PCI) between the photoelectron and the Auger electron, whose effects are apparent on the asymmetry parameter β . In the second part, the three-body fragmentation dynamics of CS₂ were interpreted using a combination of geometric and kinematic observables. We have shown that the molecule undergoes a bent in the concerted case and a rotation in the sequential case. We have also been able to separate the different types of fragmentation in the case where it is a mixed way. In the last part, we have shown the presence of massive concerted pathways after dissociation of CH₃I. We also observed the formation of multiply charged ions where the total charge induced reached up to +15 by single photon absorption. Finally, the comparison of experimental data with Coulomb explosion model, allowed us to estimate the average displacement of the molecule during relaxation.