



HAL
open science

Photoionisation multiple des vapeurs métalliques

Abdelbaki Khalal Mehdi

► **To cite this version:**

Abdelbaki Khalal Mehdi. Photoionisation multiple des vapeurs métalliques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Universites, UPMC University of Paris 6, 2018. Français. NNT: . tel-02434742

HAL Id: tel-02434742

<https://hal.science/tel-02434742>

Submitted on 14 Jan 2020

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

École doctorale de Physique en Île-de-France

Laboratoire de Chimie Physique- Matière et Rayonnement

Photoionisation multiple des vapeurs métalliques

KHALAL Mehdi Abdelbaki

Thèse de Doctorat de Physique

Dirigée par Francis Penent et Pascal Lablanquie

Soutenue le 17/09/2018

Jury:

Rapporteurs :	BOZEK John
	PATANEN Minna
Examineurs :	ADOUI Lamri
	BERRAH Nora
	LAMOUR Emily
Directeurs :	PENENT Francis
	LABLANQUIE Pascal

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mes directeurs de thèse Messieurs Pascal Lablanquie et Francis Penent, Directeurs de Recherche au CNRS, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'avoir suivi l'avancement de mon travail avec beaucoup d'attention. Vous m'avez appris énormément de choses et il m'est difficile de trouver les mots pour vous exprimer ma gratitude. Merci pour tout.

Je remercie Monsieur Alain Dubois, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, pour son accueil chaleureux.

Cette thèse a été réalisée grâce au financement accordé par le labex Plas@Par. Je tiens à leur exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je remercie chaleureusement Madame Minna Patanen et Monsieur John Bozek qui ont accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Mesdames Nora Berrah et Emily Lamour ainsi que Monsieur Lamri Adoui de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de ma thèse.

Un grand Merci à Madame Lidija Andric et Jérôme Palaudoux pour leurs conseils et leur soutien durant ces années de thèse.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette thèse ont été obtenus au synchrotron SOLEIL. J'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé à ces expériences et en particulier à Messieurs Jean-Marc Bizau, Denis Cubaynes, Kenji Ito, Kari Jänkälä, Matiaz Zitnik, Klemen Bucar et Ralph Puttner.

Je tiens également à remercier tous les membres du LCPMR grâce à qui j'ai pu travailler dans une excellente ambiance durant ces trois années de thèse. Je ne peux vous citer tous mais je tiens à vous exprimer toute ma sympathie: Sévan, Antoine, Marie, Xuan, Meiyi, Jiatai, Aladine, Mostafa, Carla, Selma, Alter, Bastien, David... Un grand Merci pour les merveilleux moments passés au labo et pour votre bonne humeur.

Mes remerciements vont également à ma famille et en particulier à mes parents et à mes sœurs Doria et Noor pour leur amour et leur soutien. Je tiens à exprimer ma gratitude à toute la famille GUIDOUM pour leur aide et leurs encouragements.

Table des matières

I. Introduction.....	7
I.1. Effet photoélectrique	7
I.2. Photoionisation multiple de valence	9
I.3. Ionisation en couche interne.....	10
I.4. Désexcitation des lacunes en couche interne	11
a) Voie de désexcitation radiative	11
b) Déclin Auger.....	12
- Processus Auger simple	12
- Processus Auger multiples	13
- Processus Auger en cascades	14
II. Dispositif expérimental.....	16
II.1. La bouteille magnétique.....	16
a) Principe de fonctionnement	16
b) Propriétés et avantages d'un spectromètre de type bouteille magnétique	20
c) Historique.....	21
II.2. Le rayonnement synchrotron	23
a) Principe de fonctionnement	23
b) Lignes de lumière	25
II.3. Description du dispositif expérimental HERMES	27
a) L'enceinte	28
b) L'aimant.....	28
c) Le tube de vol	30
d) Détecteurs MCPs	30
e) Le convertisseur Temps-Numérique (TDC)	32
f) Le chopper.....	33
g) Tube ralentisseur.....	33
h) Le four	34
i) Acquisition et traitement de données	38
j) Calibration Temps/ Energie.....	42
k) Aimant percé.....	43
II.4. Détection des électrons et des ions en coïncidence	45

a) Détection des ions avec la lampe He	48
b) Détection des ions sur synchrotron.....	49
III Résultats : Le Potassium	58
III.1. Spectroscopie des ions K^{n+}	60
a) Spectres expérimentaux des états multiples chargés	61
b) Attribution de l'état K^{2+} inconnu.....	64
III.2. Ionisation en couche 2p dans le potassium.....	68
a) Spectre de photoélectrons $2p^{-1}$ et satellites	68
b) Bilan du déclin Auger multiple.....	69
c) Déclin par simple Auger	72
- Reconstruction du spectre Auger des trous 2p à partir du spectre Auger du cœur	
valence.....	74
d) Déclin par double Auger.....	76
- Etats finaux K^{3+} peuplés	76
- Répartition d'énergie entre les deux électrons Auger : processus direct et en cascade	
.....	77
- Attribution des états K^{2+} intermédiaires formés lors de la cascade Auger	80
e) Déclin par triple Auger	87
f) Comparaison avec le déclin Auger résonant dans l'argon	90
IV. Résultats: Le Rubidium.....	92
IV.1. Spectroscopie des ions Rb^{n+}	92
IV.2. Ionisation en couche 3d	96
a) Spectre de photoélectrons $3d^{-1}$ et satellites	96
b) Bilan du déclin Auger multiple.....	98
c) Déclin par simple Auger	101
- Filtrage du spectre Auger conventionnel suivant l'origine de la lacune.....	102
- Reconstruction du spectre Auger des trous 3d à partir du spectre Auger du cœur	
valence.....	105
- Observation du shake down et du shake up suite au déclin Auger	107
- Observation à haute résolution du déclin vers $Rb^{2+} 4p^{-2}nl$ grâce au champ retardateur	
.....	109
d) Déclin par double Auger.....	112
- Etats finaux Rb^{3+} peuplés.....	113
- Attribution des états Rb^{2+} intermédiaires formés lors de la cascade Auger.....	117

V. Ionisation en couche interne des ions	121
V. 1. Point sur l'Etat actuel de l'ionisation en couche interne des ions	121
a) Expériences sur faisceaux d'ions	121
- Description du dispositif MAIA	122
b) Une méthode alternative : l'ionisation cœur-valence du Neutre	123
V. 2. L'ionisation en couche interne 4d de l'ion Xe^+	125
a) Avec MAIA	125
b) Avec HERMES.....	126
c) Attribution des états $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 4d de l'ion Xe^+	128
d) Déclin Auger des états $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$	130
e) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis.....	133
V. 3. L'ionisation en couche interne 2p de l'ion K^+	135
a) Observation des états $K^{2+} 2p^{-1} 4s^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 2p de l'ion K^+	136
b) Déclin Auger des états $K^{2+} 2p^{-1} 4s^{-1}$	138
c) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis, existence d'un processus séquentiel	138
V. 4. L'ionisation en couche interne 3d de l'ion Rb^+	141
a) Observation des états $Rb^{2+} 3d^{-1} 5s^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 3d de l'ion Rb^+	141
b) Déclin Auger des états $Rb^{2+} 3d^{-1} 5s^{-1}$	143
c) Comparaison des déclins Auger des trous $3d^{-1}$ dans Rb^{2+} et dans Kr^+	144
d) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis	145
VI. Conclusion	147
Bibliographie.....	151
Annexe 1	160
Annexe 2	169
Annexe 3	180

I. Introduction

Le travail de cette thèse est une contribution à l'étude de la photoionisation multiple de vapeurs métalliques et plus précisément de vapeurs atomiques alcalines. Dans ce premier chapitre, nous allons présenter les différents mécanismes qui mènent à la photoionisation simple ou multiple d'atomes. L'effet Auger sera ainsi largement détaillé avec les processus qui lui sont associés.

I.1. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz en 1887 [Her87]. Il correspond à l'émission d'électrons par un matériau métallique soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence adéquate ν (figure I.1). L'énergie des électrons émis ne dépend pas de l'intensité du rayonnement incident mais uniquement de sa fréquence. De plus et pour un matériau donné, aucun électron n'est émis si la fréquence ν est inférieure à une certaine valeur ν_0 appelée fréquence seuil.

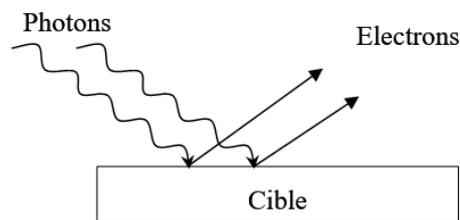


Figure I.1. Description schématique de l'effet photoélectrique.

L'interprétation de cet effet a été donnée par Einstein [Ein05] sur la base de la nature corpusculaire de la lumière. Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν peut être considéré comme un faisceau de grains de lumière appelés photons. Chaque photon possédant l'énergie $E = h\nu$ (h est la constante de Planck), peut être absorbé par un électron du matériau. Ce dernier sera donc éjecté avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - E_b$ où E_b est l'énergie de liaison de l'électron d'une orbitale donnée (figure I.2). Pour un rayonnement électromagnétique de fréquence ν donnée, seuls les électrons ayant une énergie de liaison E_b inférieure à $h\nu$ peuvent être éjectés. L'effet photoélectrique est considéré comme étant la base (ou l'ancêtre) de la spectroscopie de photoélectrons (PES ou Photoelectron Spectroscopy).

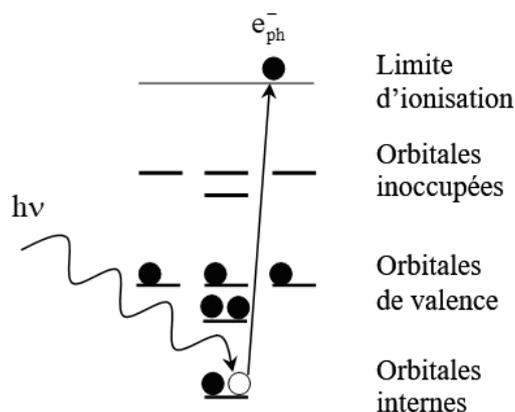


Figure I.2. Effet photoélectrique sur une orbitale interne d'un atome: un électron (photoélectron) est éjecté après l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$.

En jouant sur l'énergie des photons incidents, il est possible d'explorer les différentes couches atomiques. Ainsi, si cette énergie devient importante (variant entre 10 eV et 10 keV), on peut non seulement ioniser les électrons des couches de valence mais également ceux des couches internes. L'énergie d'ionisation des électrons des couches internes est caractéristique de l'atome considéré et de son environnement chimique dans une molécule ce qui a conduit à l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis qui a valu le prix Nobel à Kai Siegbahn en 1981). A ces énergies de photons de courte longueur d'onde, les sections efficaces d'ionisation sont prédominantes pour les électrons des couches internes alors que les électrons de valence deviennent « transparents » pour le rayonnement.

Alors que dans un modèle de champ moyen à électrons indépendants (de type Hartree-Fock), un photon n'interagira qu'avec un seul électron et ne pourra initier qu'une simple ionisation, on observe cependant des processus d'ionisation multiple dès lors que l'énergie des photons est supérieure aux seuils d'ionisation multiple. C'est la photoionisation multiple qui devient possible en raison des corrélations entre électrons. Dans ce cas de figure, l'énergie apportée par le photon est partagée entre les électrons qui seront éjectés. Plusieurs études ont été consacrées à l'étude de la double photoionisation, car il était possible de détecter expérimentalement deux électrons émis en coïncidence avec deux analyseurs (ou plus) indépendants. Mais, avec le dispositif expérimental dont dispose notre équipe (et qui sera décrit en détails dans le chapitre II), la détection en coïncidence de 3, 4... et jusqu'à 6 électrons émis est devenue possible et c'est ce qui a permis les études relatives à la photoionisation multiple.

Dans le cadre de ce travail, les sources de photons utilisées (lampe pulsée à hélium et rayonnement synchrotron) sont caractérisées par des puissances faibles (de l'ordre du μW) et

correspondent à $\sim 10^{10-12}$ photons par seconde (soit de l'ordre de $\sim 10^{4-6}$ photons dans un pulse de lumière de 100 ps sur synchrotron en mode à un paquet). Avec de tels flux, les photons arrivent un à un sur la cible, et, par conséquent, c'est l'absorption d'un seul photon (et non pas de deux ou plusieurs photons absorbés simultanément) qui est à l'origine des processus d'ionisation multiple que nous avons observés (contrairement aux processus observés sur les XFEL : lasers à électrons libres dans le domaine des rayons X ou le flux est de l'ordre de 10 ordres de grandeurs supérieur et donne lieu à des processus multiphotoniques).

Dans ce qui suit, nous allons présenter les différents types de photoionisations multiples.

I.2. Photoionisation multiple de valence

La photoionisation multiple de valence correspond à l'émission de plusieurs électrons appartenant à la couche de valence (électrons externes) d'un atome (ou d'une molécule) suite à l'absorption d'un photon.

Lorsque deux photoélectrons sont éjectés, nous parlons de double photoionisation de valence (figure I.3). Cette dernière peut être directe :



Les deux électrons sont émis simultanément et partagent l'énergie en excès disponible de manière continue (distribution en forme de U)

$$h\nu = E(M^{2+}) + E(e_1) + E(e_2) \quad (I.2)$$

$E(M^{2+})$ est l'énergie de l'ion doublement chargé M^{2+} et $E(e_1)$ et $E(e_2)$ sont les énergies cinétiques des deux électrons émis.

La double photoionisation de valence est dite séquentielle lorsqu'un premier électron est éjecté pendant qu'un second est excité simultanément conduisant à la formation d'un état intermédiaire excité simplement chargé de l'ion M^{+*} . Si l'énergie de cet état est supérieure à celle de l'ion doublement chargé, un processus d'autoionisation se produit avec éjection d'un deuxième électron dans une deuxième étape. La durée de vie de l'état intermédiaire dépend du couplage de cet état excité (résonance) avec le continuum et est de l'ordre de 1 à quelques fs.



Dans ce cas, les énergies des électrons émis sont discrètes car elles dépendent des niveaux d'énergie respectifs des ions M^{+*} et M^{2+} .

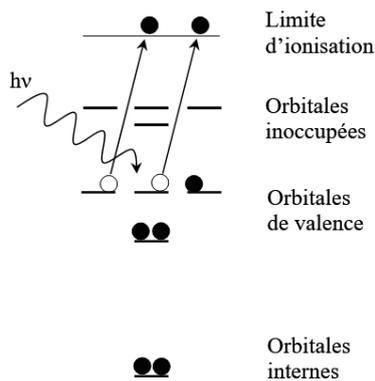


Figure I.3. Représentation de la double photoionisation de valence directe.

I.3. Ionisation en couche interne

Lorsque les photons incidents possèdent une énergie élevée (au-dessus d'une centaine d'eV), un électron des couches internes peut absorber cette énergie. Il sera ainsi éjecté de son orbitale (figure I.4) suivant l'équation suivante :

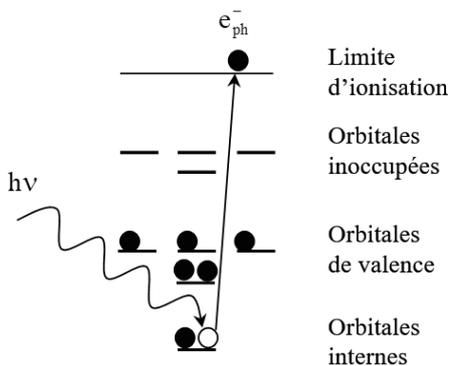


Figure I.4. Processus d'ionisation en couche interne après l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Un photoélectron est ensuite éjecté.

L'ion atomique (ou moléculaire) ainsi formé se trouve dans un état excité caractérisé par une grande énergie interne qui est supérieure aux seuils d'ionisation multiple en couche de valence. Cet état très excité est donc plongé dans plusieurs continua d'ionisation et va se désexciter. Il peut se désexciter suivant une voie radiative ou suivant l'un des processus Auger que nous allons développer dans les prochains paragraphes.

Le processus d'ionisation en couche interne peut être accompagné par l'excitation d'un électron d'une orbitale de valence vers une orbitale plus élevée : c'est le processus de shake-up. Il peut

aussi être accompagné par l'éjection simultanée d'un électron de valence (processus de shake-off) et on a alors une double ionisation cœur-valence.

I.4. Désexcitation des lacunes en couche interne

a) Voie de désexcitation radiative

Dans ce cas, le retour à l'état fondamental se fait comme suit : un électron (d'un niveau d'énergie supérieur à celui de la lacune créée) vient combler cette lacune. La différence d'énergie entre ces deux niveaux se traduit par l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$. Ce processus, appelé également fluorescence X, est représenté dans la figure I.5. Il est décrit par l'équation suivante :

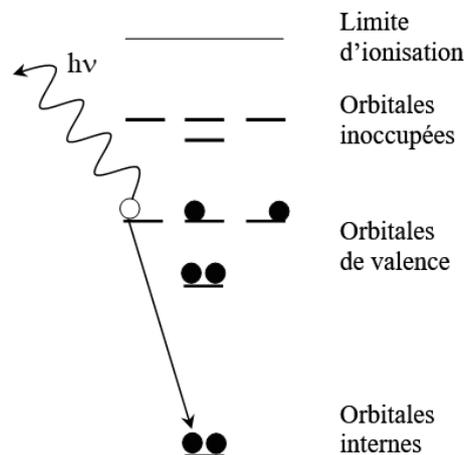


Figure I.5. Processus de désexcitation radiative : un électron vient combler la lacune créée suite à l'ionisation en couche interne. L'excédent d'énergie va permettre l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$.

Cette voie de désexcitation est due au rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) des électrons. « Classiquement » l'accélération des électrons est maximale quand ils passent au voisinage du noyau et c'est à ce moment-là qu'ils peuvent émettre un photon. Ce processus devient important lorsque l'ionisation concerne des couches profondes (couche K) dans les atomes lourds. La figure I.6 représente le taux de désexcitation par voie radiative et par processus Auger après une ionisation en couche K d'un atome en fonction du numéro atomique Z [Kra79]. Ainsi, pour les éléments légers et les couches peu profondes, la désexcitation se fait préférentiellement par le biais de mécanismes faisant appel au processus Auger.

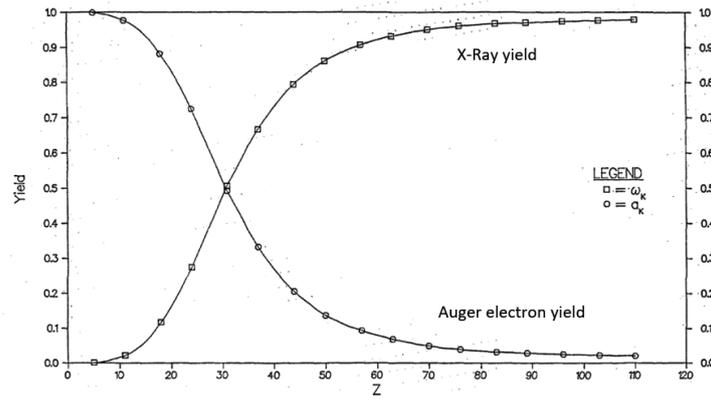


FIGURE 5. K shell fluorescence and Auger yields.

Figure I.6. Représentation du taux de désexcitation par voie radiative et par processus Auger et ce après une ionisation en couche K d'un atome en fonction du numéro atomique Z [Kra79].

b) Déclin Auger

Le déclin Auger est un processus de désexcitation possible d'un ion suite à une ionisation en couche interne (figure I.7.a). Le niveau d'énergie de cet ion excité peut être supérieur à celui de l'ion ayant perdu 2 ou 3 électrons de la couche de valence (i.e. doublement ou triplement ionisé) voire au-delà. L'ionisation en couche interne peut être le résultat de l'absorption d'un photon (figure I.7.a) mais également résulter d'une collision électron-atome ou ion-atome. Dans tous les cas, on pourra observer un spectre d'électrons Auger caractéristique de l'atome et de la couche interne ionisée.

- Processus Auger simple

Dans le processus Auger simple, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune de la couche profonde comme le montre la figure I.7.b. L'excédent d'énergie permet à un autre électron d'être éjecté (cet électron, appelé électron Auger, sera noté e_A). L'échange d'énergie entre les deux électrons concernés est dû à l'interaction Coulombienne entre deux électrons et la probabilité de déclin Auger est donnée par l'élément de matrice $\langle i|1/r_{12}|f \rangle$ entre l'état initial et final du système.



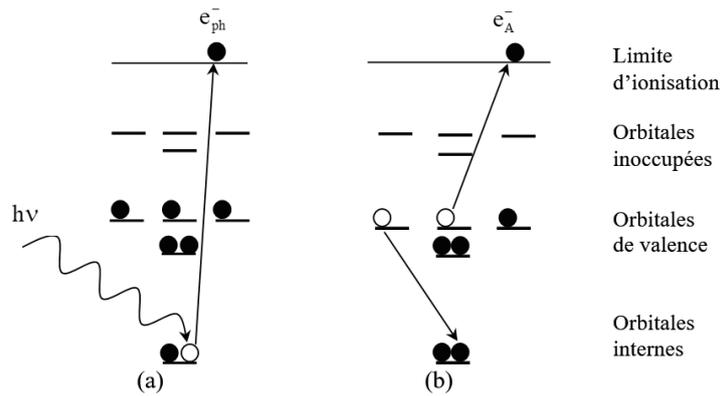


Figure I.7. Représentation du déclin Auger simple : (a) ionisation en couche interne où un photoélectron e_{ph}^- est éjecté, (b) un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune profonde et l'excédent d'énergie permet à un autre électron d'être éjecté (c'est l'électron Auger noté e_A^-).

L'énergie cinétique de l'électron Auger $E(e_A)$ dépend des énergies respectives de l'état excité $M^{+*}(nl^{-1})$ et des états finaux l'ion M^{2+} :

$$E(e_A) = E(M^+(nl^{-1})) - E(M^{2+}) \quad (I.7)$$

Dans ce processus Auger, les localisations de la lacune initiale et des 2 lacunes finales sont très importantes, car elles interviennent dans la nomenclature utilisée pour la description d'un processus Auger donné. Ainsi pour chaque lacune, il faudra préciser :

- la couche électronique en utilisant les lettres majuscules K, L, M,... qui correspondent respectivement aux nombres quantiques principaux 1, 2, 3...
- Pour chaque lettre majuscule, un nombre en indice sera associé et qui indiquera le nom de la sous-couche électronique 1, 2, 3, 4, 5... pour les sous couches respectives s, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}....

Une transition Auger sera décrite en donnant la localisation de la lacune initiale suivie de celles des deux lacunes finales. Par exemple, la notation $L_{3-}M_{2,3}M_{2,3}$ dans l'argon signifie qu'une lacune a été créée en couche 2p_{3/2} (L_3). Un électron de la couche 3p ($M_{2,3}$) vient combler la lacune et est accompagné par l'émission d'un électron de la couche 3p ($M_{2,3}$).

- Processus Auger multiples

Lorsqu'une lacune en couche interne est créée suite à l'absorption d'un photon d'énergie hv, l'ion obtenu peut aussi se trouver dans un état d'énergie supérieure à celle du niveau de l'état triplement ionisé. La désexcitation peut se faire via l'émission simultanée de deux électrons Auger (figure I.8) :

$$M^+(nl^{-1}) \rightarrow M^{3+} + e_{A1} + e_{A2} \quad (I.8)$$

Il s'agit d'un processus Auger double direct dans lequel les deux électrons Auger émis simultanément (et notés e_{A1} et e_{A2}) se partagent l'énergie disponible de façon continue:

$$E(e_{A1}) + E(e_{A2}) = E(M^+(nl^{-1})) - E(M^{3+}) \quad (I.9)$$

Le processus Auger multiple est analogue au processus Auger double mais avec l'émission simultanée de trois (ou plus) électrons Auger. La désexcitation se fait suivant ce mécanisme lorsque l'ion obtenu est dans un état d'énergie supérieure à celle du niveau de l'état quatre fois (ou plus) ionisé.

Ces processus impliquent des corrélations multi-électroniques et deviennent de moins en moins probables avec le degré d'ionisation. Le processus double Auger direct, implique des corrélations à trois électrons avec un électron venant combler la lacune initiale pendant que deux électrons sont émis simultanément.

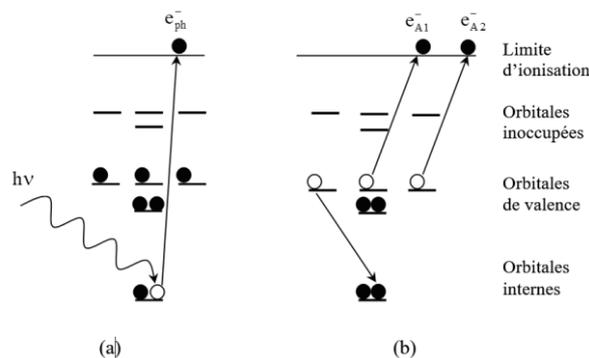


Figure I.8. Représentation du déclin Auger double: (a) ionisation en couche interne où un photoélectron e_{ph} est éjecté, (b) un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune profonde et l'excédent d'énergie permet à deux électrons d'être éjectés (électrons Auger notés e_{A1} et e_{A2}).

- Processus Auger en cascades

Les processus Auger multiples directs que nous venons de décrire correspondent à l'émission simultanée des électrons Auger. Cette émission d'électrons Auger peut aussi s'effectuer en cascades. Le cas le plus simple se produit quand une lacune très profonde est créée dans une première étape et qu'elle est comblée par un électron d'une couche interne moins profonde avec émission d'un premier électron Auger. L'ion doublement chargé avec cette lacune en couche interne peut à son tour subir un second déclin Auger. On peut aussi avoir des déclins Auger successifs après création d'une lacune dans les premières couches internes. Après émission d'un premier électron Auger (figure I.9), on peut aboutir à un état de l'ion au-dessus du seuil de triple ionisation. L'état de l'ion obtenu est autoionisant, il se désexcite ensuite en émettant un second électron suivant l'équation suivante :

$$M^+(nl^{-1}) \rightarrow M^{*2+} + e_{A1} \rightarrow M^{3+} + e_{A2} \quad (I.10)$$

Dans ce cas, l'existence d'un état intermédiaire de courte durée de vie ($\sim 1\text{fs}$) fait que les électrons Auger ne peuvent pas se partager de façon continue l'énergie disponible. Leurs énergies respectives dépendent des niveaux d'énergie des états initial, intermédiaire et final de l'atome (ou molécule) considéré :

$$E(e_{A1}) = E(M^+(n l^{-1})) - E(M^{2+}) \quad (\text{I.11})$$

$$E(e_{A2}) = E(M^{2+}) - E(M^{3+}) \quad (\text{I.12})$$

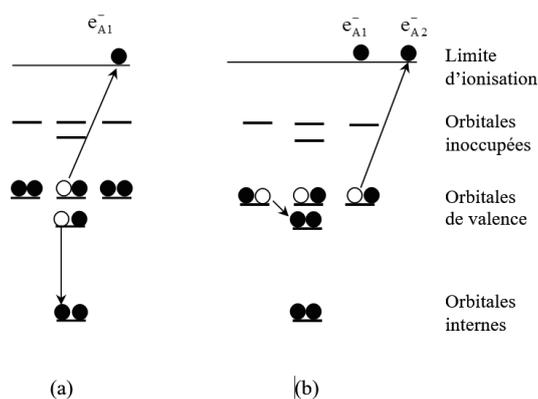


Figure I.9. Représentation du déclin Auger en cascade: (a) la lacune en couche interne est comblée avec l'émission d'un premier électron Auger e_{A1} , (b) la nouvelle lacune est comblée avec l'émission d'un second électron Auger e_{A2} .

L'énergie des électrons Auger est définie à une largeur naturelle près qui dépend de la durée de vie de l'état intermédiaire à partir du principe d'incertitude ($\Delta E \cdot \Delta t > \hbar$ ($6,58 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s}$) $\Delta E = 100 \text{ meV} \Leftrightarrow \Delta t = 6,58 \text{ fs}$). Si l'état final de l'ion est stable, il n'introduit pas de largeur supplémentaire sur le pic Auger.

II. Dispositif expérimental

II.1. La bouteille magnétique

La spectroscopie électronique conventionnelle se base principalement sur l'utilisation d'analyseurs électrostatiques (analyseurs hémisphériques, cylindriques, plaques parallèles...) [Gra83].

Dans un analyseur, un champ électrique disperse spatialement les électrons de différentes énergies, avec une condition de focalisation des trajectoires entre les fentes d'entrée et de sortie. La fente de sortie est souvent remplacée par un détecteur étendu sensible en position qui permet de détecter simultanément une gamme d'énergie d'environ 10% autour d'une énergie moyenne de passage.

On rencontre aussi des spectromètres par temps de vol d'électrons (tube de vol) [Hem98] et, tout récemment, des spectromètres AR-TOF (Angular Resolved - Time Of Flight) qui permettent de remonter aussi à l'angle d'émission des électrons en plus de leur énergie [Ovs13]. Ils permettent la détection de toutes les énergies simultanément mais nécessitent des sources de photons pulsées brèves (\sim ns) pour définir les temps de vol des électrons par rapport à l'instant d'ionisation. En général, ces tubes de vol ne peuvent collecter les électrons que sur un angle solide réduit. L'énergie des électrons (non-relativistes) est donnée simplement par $1/2mv^2$ avec $v=L/T$ (L longueur de vol, T temps de vol).

Pour bien maîtriser les trajectoires des électrons, on doit éviter tout champ magnétique parasite et pour cela on utilise des blindages en mu-métal autour de l'analyseur et des optiques.

Contrairement à tout cela, la bouteille magnétique, qui est aussi un spectromètre par temps de vol d'électrons, repose sur l'utilisation de champs magnétiques : un champ intense et inhomogène pour collecter les électrons et paralléliser leurs trajectoires et un champ faible et homogène, pour les guider jusqu'au détecteur. Nous allons dans un premier temps décrire le principe général de fonctionnement avant de nous intéresser plus particulièrement à notre dispositif HERMES (High Energy Resolution Multi Electron Spectrometer).

a) Principe de fonctionnement

Le concept de bouteille magnétique a été développé par Beamson *et al.* [Bea81] et par Kruit et Read [Kru83] dans les années 80. L'idée est de créer un champ magnétique qui permette de collecter les électrons émis lors des processus d'ionisation sur un angle solide allant de 2π à 4π et de les guider jusqu'à un détecteur distant. Ce champ résulte de la combinaison de deux

champs magnétiques distincts. Le premier va jouer le rôle de « miroir magnétique » en repoussant tous les électrons de la zone d'interaction vers le tube de vol. Ce champ est créé par un aimant permanent qui impose un champ intense ($\sim 0,5$ à 1 Tesla) et inhomogène dans la zone d'interaction, rapidement décroissant (dipolaire en $\sim 1/r^3$: de l'ordre de 1 mT à 5 cm de l'aimant), qui permet de paralléliser les trajectoires des électrons en les amenant vers une zone de champ faible et homogène (~ 1 mT) créé par un solénoïde bobiné autour du tube de vol. Ce champ guide ensuite les électrons jusqu'au détecteur situé au bout du tube de vol ($L=2$ m). Les lignes de champs résultant de la combinaison de ces deux champs magnétiques sont schématisées dans la figure II.1 et prennent la forme d'un goulot de bouteille.

Les électrons sont soumis à la force de Lorentz $\vec{F} = -e\vec{v} \times \vec{B}$ où \vec{v} est la vitesse de l'électron, e sa charge élémentaire et \vec{B} le champ magnétique. La force étant en tout point perpendiculaire au vecteur vitesse, son travail est nul et par conséquent l'énergie cinétique des électrons reste constante. Cela permet de changer la direction du vecteur vitesse sans changer son module. C'est ainsi que les électrons, quelle que soit leur direction d'émission initiale après l'ionisation, sont « repoussés » vers le tube. Afin de retrouver l'expression de cette force, on exprime la vitesse en coordonnées cylindriques (v_r, v_θ, v_z). On définit les composantes parallèle $v_{//} = v_z$ et perpendiculaire $v_{\perp} = (v_r, v_\theta)$ du vecteur vitesse. Dans la zone inhomogène, la composante radiale du champ B_r est déduite de la relation $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ et on trouve : $B_r = -\frac{r}{2} \frac{\partial B_z}{\partial z}$.

Cela nous permet de remonter à la composante parallèle de la force appliquée à l'électron :

$$F_{//} = -e v_\theta B_r = e v_\theta \frac{r}{2} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (\text{II.1})$$

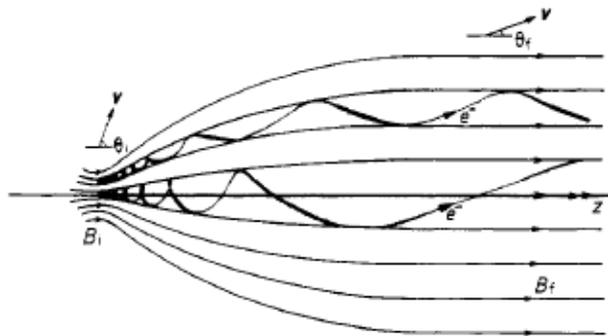


Figure II.1. Représentation schématique des lignes de champs magnétique de la bouteille magnétique (figure 1 de la référence [Kru83]).

La force est proportionnelle à l'inhomogénéité du champ $\frac{\partial B_z}{\partial z}$ créé par l'aimant permanent dans la zone d'interaction. C'est de cette force que dépend la résolution du spectromètre. Imaginons que deux électrons ayant la même énergie cinétique soient émis dans deux directions opposées : celui qui est émis dans la direction du tube de vol va atteindre le détecteur en premier tandis que l'autre va parcourir une certaine distance vers l'aimant avant d'être repoussé vers le détecteur. Le temps nécessaire pour rebrousser chemin va induire un élargissement de la résolution en énergie d'où l'importance d'avoir un champ intense avec un fort gradient pour repousser les électrons quelle que soit la direction dans laquelle ils sont émis (figure II.2). A noter que les électrons émis exactement à 180° vers l'aimant ne seront pas repoussés vers le détecteur et ceci quelle que soit leur énergie car la force reste nulle. En pratique, les électrons émis vers l'aimant dans un certain angle solide (de l'ordre de $\pm 5-10^\circ$ autour de 180° , en fonction de l'énergie des électrons) ne seront pas repoussés car ils heurteront l'aimant avant d'avoir pu rebrousser chemin (angle de perte).

Au départ, les électrons spiralent autour des lignes de champs à la fréquence cyclotron $\omega_i = \frac{e B_i}{m}$ sur un rayon $r_i = \frac{v \sin(\theta_i)}{\omega_i} = \frac{v \sin(\theta_i) m}{e B_i}$ où l'indice « i » correspond à la zone où les électrons sont créés, θ_i est l'angle entre le vecteur vitesse et l'axe (Oz) et m est la masse de l'électron. Le moment angulaire de rotation l est donné par la relation :

$$l_i = m r_i v = m^2 v^2 \frac{\sin^2(\theta_i)}{e B_i} \quad (\text{II.2})$$

La variation adiabatique du champ magnétique (cette variation doit rester faible quand l'électron fait un tour; on définit le paramètre d'adiabaticité : $\chi = 2\pi m v / e B^2 \cdot |dB/dz|$ qui doit rester petit [Bea81]) le long de l'axe (Oz) conduit à la conservation du moment angulaire. En tout point de la trajectoire de l'électron, le moment angulaire est conservé alors que le champ B varie fortement.

Pour des électrons très rapides, on voit que le rayon cyclotron sera trop grand pour que le champ puisse être supposé constant. L'hypothèse adiabatique ne tient plus et les électrons ne sont plus confinés autour d'une ligne de champ. En pratique, on commence à perdre des électrons au-delà de 200 eV car la composante de la vitesse perpendiculaire au champ devient trop importante, en conséquence l'angle solide dans lequel on les détecte diminue lentement avec leur énergie.

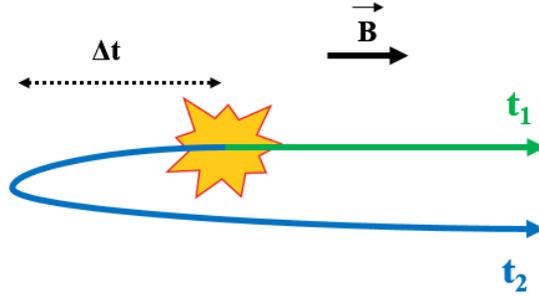


Figure II.2. Deux électrons ayant la même énergie mais émis initialement dans deux directions différentes. La trajectoire bleue met un certain temps Δt afin de rebrousser chemin vers le détecteur. Cela se traduit par un élargissement dans la résolution en énergie ΔE .

On a donc : $l_f = m^2 v^2 \frac{\sin^2(\theta_f)}{e B_f}$ avec θ_f l'angle entre le vecteur vitesse dans le tube de vol et l'axe (Oz). De $l_f = l_i$, on déduit :

$$\frac{\sin(\theta_i)}{\sin(\theta_f)} = \sqrt{\frac{B_i}{B_f}} \quad (\text{II.3})$$

Cette équation montre clairement que le passage de l'électron de son point de départ dans un champ intense B_i vers son point d'arrivée dans un champ faible B_f conduit à des valeurs de l'angle θ_f très faibles. A titre d'exemple, si on considère les valeurs suivantes : $B_i = 0,5 \text{ T}$, $B_f = 10 \text{ Gauss} = 0,001 \text{ T}$ et $\theta_i = 90^\circ$, on trouve la valeur $\theta_f = 2,6^\circ$, ce qui implique des trajectoires des électrons pratiquement parallèles à l'axe (Oz) dans le solénoïde où règne un faible champ magnétique. Le temps de vol d'un électron qui spirale avec un angle θ par rapport aux lignes de champ dans le solénoïde sera donné par $T = L/v \cdot \cos\theta \approx T_0(1 + \theta^2/2)$ si T_0 correspond à la trajectoire rectiligne (soit, pour $\theta = 2,6^\circ$, une différence de l'ordre de 1% qui est totalement négligeable). On a donc une petite correction au deuxième ordre en θ pour le temps de vol dans le solénoïde qui donne en principe des pics dissymétriques.

L'image de la zone d'interaction est agrandie au niveau du détecteur par un facteur de grandissement $= \sqrt{\frac{B_i}{B_f}}$. Avec un détecteur de 40 mm de diamètre (galettes de microcanaux) et un grandissement de ~ 20 , on verra donc une zone de $\sim 2 \text{ mm}$ (ceci est un avantage car on ne détectera pas les électrons formés par ionisation du gaz résiduel tout au long du faisceau de photons, mais uniquement ceux créés dans une zone de 2 mm).

b) Propriétés et avantages d'un spectromètre de type bouteille magnétique

L'utilisation de la bouteille magnétique a permis de mettre en évidence des phénomènes physiques qui étaient inaccessibles par les techniques de spectroscopie électroniques conventionnelles. Cela est devenu possible grâce à :

- Une luminosité maximale avec la capacité de collecter tous les électrons sur un angle solide de $\sim 4\pi$. Quelle que soit la direction initiale d'émission de l'électron lors du processus d'ionisation, ce dernier sera repoussé par le champ magnétique vers le détecteur. Cet énorme avantage se fait aux dépens de l'information angulaire qui est perdue car on ne peut pas reconstruire les trajectoires dans la zone de champ très inhomogène. Cependant, même s'il était possible d'accéder aux angles initiaux d'émission d'un électron lors de l'ionisation, il est quasiment impossible de corrélérer les informations angulaires entre 3 électrons (ou plus) en coïncidences.
- La capacité de détecter simultanément les électrons quelle que soit leur énergie cinétique. Ce point est très important car généralement les processus d'ionisation et de désexcitation mettent en jeu des électrons dont les énergies cinétiques sont complètement différentes. Il est donc crucial de pouvoir mesurer l'énergie des électrons sur la totalité de la gamme et non sur une gamme restreinte (comme c'est le cas pour les analyseurs hémisphériques avec détection sensible en position qui ne peuvent détecter simultanément qu'une plage d'énergie ΔE de 10% autour d'une énergie moyenne E).
- La capacité de détecter plusieurs électrons en coïncidences (2, 3, 4..... et même jusqu'à 7). L'effet photoélectrique classique implique l'émission d'un seul électron. L'effet Auger conduit à l'émission de deux électrons (un photoélectron et un électron Auger). Cependant, il existe d'autres processus de photoionisation qui impliquent l'émission de plus de deux électrons. Ces processus sont beaucoup plus complexes et ne peuvent être étudiés que par des techniques de multi-coïncidences. On peut citer par exemple l'effet double Auger direct où un photoélectron est émis et suivi par l'émission de deux électrons Auger. Les deux électrons Auger n'auront pas des énergies fixes mais se partageront l'énergie de façon continue sur une gamme d'énergie donnée. L'utilisation d'un seul analyseur électrostatique ne pourra mettre en évidence la présence de ces deux électrons Auger et encore moins leur corrélation en énergie. Avec deux analyseurs, on peut détecter deux électrons en coïncidence, mais l'angle solide couvert par chaque

analyseur -au mieux quelques % ($\sim 7\%$ de 4π pour $\pm 30^\circ$)- rend les mesures difficiles et totalement impossibles si on veut détecter 3 électrons ou plus.

- Bonne résolution en énergie. Elle dépend de la longueur du tube de vol qui est de 2 m dans notre cas pour des raisons pratiques (notamment pour l'installation sur les lignes de lumière compte tenu de l'espace disponible). On mesure une résolution relative $\Delta E/E=1,5\%$ qui est excellente (~ 20 meV) pour les électrons de faibles énergies. Les électrons plus énergétiques sont beaucoup moins bien résolus ($\Delta E \sim 3$ eV pour des électrons de 200 eV). Néanmoins, il est possible d'utiliser un potentiel électrique retardateur à l'entrée du tube de vol afin de retarder les électrons énergétiques et gagner en résolution en augmentant leur temps de vol (cela sera illustré dans le chapitre IV sur le Rb).
- Transmission (presque) uniforme en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Tant que l'hypothèse d'adiabaticité reste vérifiée, les électrons suivent la ligne de champ sur laquelle ils sont créés jusqu'au détecteur. On a alors une transmission indépendante de l'énergie. L'intensité des pics est directement liée à la section efficace du processus. Néanmoins, on ne peut remonter à des sections efficaces absolues car il est difficile d'estimer avec certitude le volume d'interaction et la densité de la cible. Cependant, il est possible d'extraire des sections efficaces relatives et des rapports de branchement pour différents processus de désexcitation Auger. En réalité, la non-adiabaticité [Bea81] fait qu'on observe une transmission qui oscille d'environ 5% en fonction de l'énergie des électrons en raison de la fréquence cyclotron dans le solénoïde [Col07]. La transmission est maximale quand les électrons font un nombre entier de tours dans le solénoïde [Bea81]. Ce nombre de tours dépend du champ dans le solénoïde. On observe également [Pal06] que la résolution $\Delta E/E$ oscille légèrement, il semble que les effets se compensent en partie et, qu'au final, le produit (transmission x résolution) soit pratiquement constant car on observe peu d'oscillations quand on détecte deux électrons en coïncidence.

c) Historique

Si le principe physique de la bouteille magnétique a été établi dans les années 80, l'utilisation de celle-ci comme outil pour la spectroscopie électronique en coïncidence est venu bien plus tard. Un pas crucial a été franchi avec le développement d'une lampe à hélium pulsée

(décharge HT ~8 kV) par John Eland dans les années 2000 à Oxford (figure II.1). Cette source fournit des photons d'énergie 21,21 eV (correspondant à la transition: $\text{He}^*(1s2p) \rightarrow \text{He}(1s^2) + h\nu$ qu'on note He I) mais aussi de 40,8 eV (transition Lyman α : $\text{He}^{+*}(2p) \rightarrow \text{He}^+(1s) + h\nu$ qu'on note He II $_{\alpha}$) et 48,4 eV ($\text{He}^{+*}(3p) \rightarrow \text{He}^+(1s) + h\nu$ He II $_{\beta}$) et même à 51 eV ($\text{He}^{+*}(4p) \rightarrow \text{He}^+(1s) + h\nu$ He II $_{\gamma}$). Les pulses de lumière ont une durée de ~5-10 ns avec un taux de répétition de l'ordre de 10 kHz. Le temps de vol des électrons dans le tube de 5,5 m est mesuré en prenant comme référence temporelle l'instant où la décharge est produite dans la lampe (antenne pick-up) et permet de remonter à l'énergie cinétique des électrons. Les photons de 40,8 et 48 eV ont une énergie suffisante pour doublement ioniser la plupart des atomes et molécules et c'est ainsi que les spectres des états doublement chargés de plusieurs atomes et molécules ont été mesurés [Ela03a].

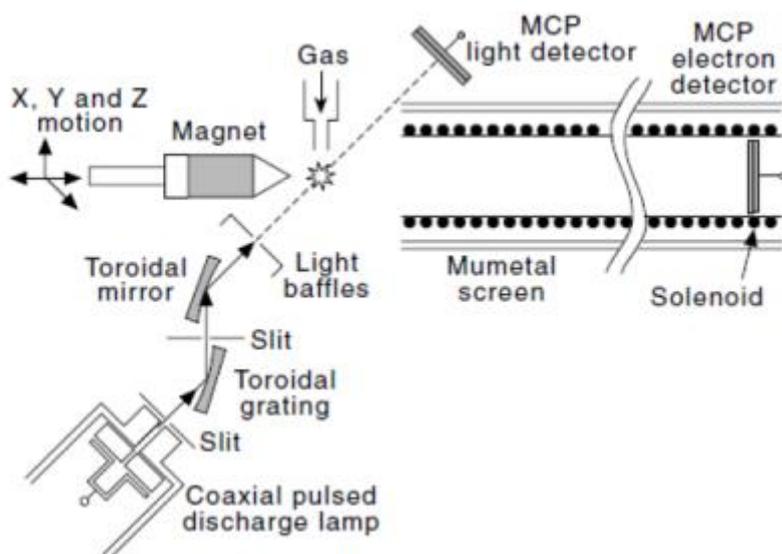


Figure II.3. Dispositif expérimental utilisé par John Eland à Oxford [Ela03b].

Les énergies des photons produits par la lampe He (photons VUV) ne permettent d'ioniser que les électrons de valence. Un second pas important a été franchi en couplant le dispositif de la bouteille magnétique à une source de rayonnement synchrotron. Cela a été réalisé par mon équipe d'accueil (P. Lablanquie et F. Penent) en 2003 à « Super ACO », qui était le prédécesseur du synchrotron SOLEIL, avec une période de 120 ns entre pulses [Pen05]. Les expériences se sont poursuivies au Japon dans le groupe de Kenji Ito au synchrotron « Photon Factory » à Tsukuba. L'intervalle entre deux pulses de lumière est de 624 ns.

Par la suite, c'est au synchrotron « BESSY » à Berlin que le groupe a poursuivi des campagnes expérimentales en utilisant le mode à seul un paquet avec un intervalle de 800,5 ns entre deux pulses de lumière [Pal06, Gam09].

Depuis 2010, c'est au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin) que les campagnes d'expériences sont menées.

II.2. Le rayonnement synchrotron

Le but de ce travail est l'étude expérimentale des processus de photoionisation multiple de vapeurs métalliques. Pour cela nous devons disposer d'une source de photons d'énergie élevée et variable pour pouvoir obtenir des états multiplement ionisés des métaux considérés et accéder aux seuils d'ionisation en couche interne.

Le rayonnement produit par un synchrotron répond à cette demande et nous avons réalisé toutes nos expériences sur le synchrotron SOLEIL.

SOLEIL est un synchrotron de 3^{ème} génération ayant une circonférence de 354 m et fonctionnant à une énergie de 2,75 GeV. La lumière délivrée par SOLEIL est caractérisée par une haute brillance et une large gamme spectrale allant de l'infrarouge aux X durs. Les faisceaux de photons peuvent être également pulsés (remplissage à 1 ou 8 paquets). Ceci a une très grande importance pour nos expériences puisque les énergies cinétiques des électrons détectés sont déduites à partir des temps de vols de ces derniers.

a) Principe de fonctionnement

Le principe de base du rayonnement synchrotron est le rayonnement de freinage (ou Bremsstrahlung) d'une particule chargée soumise à une accélération. Il s'agit dans ce cas d'électrons ultra-relativistes.

Ces électrons sont d'abord émis par un canon à électrons puis accélérés jusqu'à une énergie de 100 MeV dans un accélérateur linéaire (LINAC). Grâce à un autre accélérateur circulaire appelé Booster, les électrons subissent une deuxième accélération pour atteindre une énergie de 2.75 GeV. Ces électrons sont alors injectés dans l'anneau de stockage, de 354 m de circonférence, où ils se regroupent par paquets. Cet anneau contient 32 aimants de courbure (16 doublets qui permettent de refermer la trajectoire des électrons, séparés par des sections droites où sont installés des onduleurs). Les électrons accélérés dans les structures magnétiques (aimants et onduleurs) vont émettre un rayonnement et donc perdre de l'énergie. Des cavités accélératrices (cavités radiofréquence : $f = 352,202 \text{ MHz} \Leftrightarrow T = 2,84 \text{ ns}$) présentes dans

l'anneau de stockage vont restituer de l'énergie à ces électrons (575 kW pour un courant de 500 mA dans l'anneau) pour les maintenir avec la même vitesse à travers un champ accélérateur sinusoïdal. Elles regroupent aussi les électrons en paquets de durée $\delta t \sim 10$ à ~ 100 ps (suivant le courant stocké) séparés de 2,84 ns.

Pour maintenir ces électrons sous un bon vide ($< 10^{-9}$ hPa), des pompes à vide sont utilisées dans l'anneau. De plus, entre deux pompes consécutives, un matériau appelé NEG (Getter Non Evaporable) est déposé sur les surfaces des chambres pour absorber des molécules de gaz présentes et maintenir ainsi un bon niveau de vide homogène dans tout l'anneau (figure II.4). Cette solution offre un pompage réparti qui permet d'utiliser des tubes de faible section qui seraient mal pompés par des pompes classiques (turbo-moléculaires, ioniques) en raison de leur faible conductance.

Plusieurs modes de fonctionnement sont possibles pour le synchrotron SOLEIL :

- 1- remplissage uniforme : 500 mA, 416 paquets ($\delta t \sim 40$ ps) espacés de 2,84 ns.
- 2- mode hybride : ~ 450 mA soit 312 paquets sur $\frac{3}{4}$ de l'anneau espacés de 2,84 ns et un paquet de 5 mA isolé de 148 ns.
- 3- mode à 8 paquets de 11 mA espacés de 148 ns.
- 4- mode « low-alpha » 3 mA avec des paquets plus courts (8 ps).

Mais c'est le mode « *single bunch* » avec un seul paquet de 16 mA ($\delta t \sim 90$ ps) dans l'anneau qui nous intéresse. Ce mode n'est disponible que pendant une période de 6 jours (18 *runs* de 8h) chaque semestre. C'est pendant ces périodes que toutes nos expériences ont été faites.

La fréquence des pulses de lumière en mode à un seul paquet est de 846,64 kHz soit un intervalle en temps entre deux pulses successifs de $T=1,18140 \mu s$. Si on prend un tube de vol de 2 m de long, un électron d'énergie $E_c=eU$ (eV) a une vitesse (en m/ μs pour avoir une unité adaptée aux dimensions de la bouteille et à la période de la lumière) :

$$v(m/\mu s) = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = 0,5931\sqrt{U(V)} \quad (II.4)$$

Le temps de vol des électrons vaut donc : $3,37/\sqrt{E_c(eV)}$ en μs . Le temps de vol d'électrons de 10 eV vaut 1,066 μs . Les électrons plus lents n'auront pas atteint le détecteur avant l'arrivée du pulse de lumière suivant. Si la référence en temps est prise sur le pulse de lumière (Ring Clock) on ne déterminera le temps de vol des électrons lents que modulo $[T=1,18 \mu s]$. C'est pour lever cette ambiguïté que nous avons utilisé un chopper qui ne laisse passer qu'un pulse de photons toutes les 12,5 μs . Il sera décrit plus loin.



Figure II.4. Schéma de principe du synchrotron SOLEIL : (1) : l'accélérateur linéaire, (2) : l'accélérateur circulaire ou Booster, (3) : l'anneau de stockage, (4) : aimants de courbure et onduleurs, (5) : cavité radiofréquence, (6) : émission de rayonnement de freinage et (7) : ligne de lumière [Sol].

b) Lignes de lumière

Les électrons ainsi accélérés vont émettre un rayonnement de freinage au niveau des aimants de courbure et des onduleurs (ou éléments d'insertion). Ce rayonnement est concentré dans un angle donné par :

$$\theta = \frac{1}{\gamma} \text{ où } \gamma = \frac{E}{m c^2} = 5,38 \times 10^3 \text{ (pour SOLEIL)} \quad (\text{II.5})$$

E est l'énergie de l'électron, m est sa masse et c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Le rayonnement produit par les dipôles (aimants de courbure), les wigglers ou les onduleurs dans les sections droites, est envoyé dans les lignes de lumière où sont effectuées différentes expériences utilisant ce rayonnement (figure II.4). Le synchrotron SOLEIL possède 29 lignes de lumière opérationnelles.

Nos expériences ont été réalisées sur les lignes PLEIADES et SEXTANTS qui couvrent les énergies 9-1000 eV et 50-1700 eV respectivement (onduleurs HU256 et HU80 sur PLEIADES et HU80 et HU44 sur SEXTANTS) et peuvent accueillir notre station expérimentale en bout de ligne.

Le flux de photons estimé sur la ligne SEXTANTS est de 1×10^{14} (100 eV) - 2×10^{13} (1000 eV) ph./s/0,1% bw.

Pour couvrir toute la gamme d'énergie, cinq réseaux plans sont nécessaires sur la ligne SEXTANTS. Le flux mesuré pour une résolution de 10000 et un courant de 500 mA dans l'anneau est donné dans la figure II.5. En mode à un seul paquet on doit diviser ces valeurs par 30 environ.

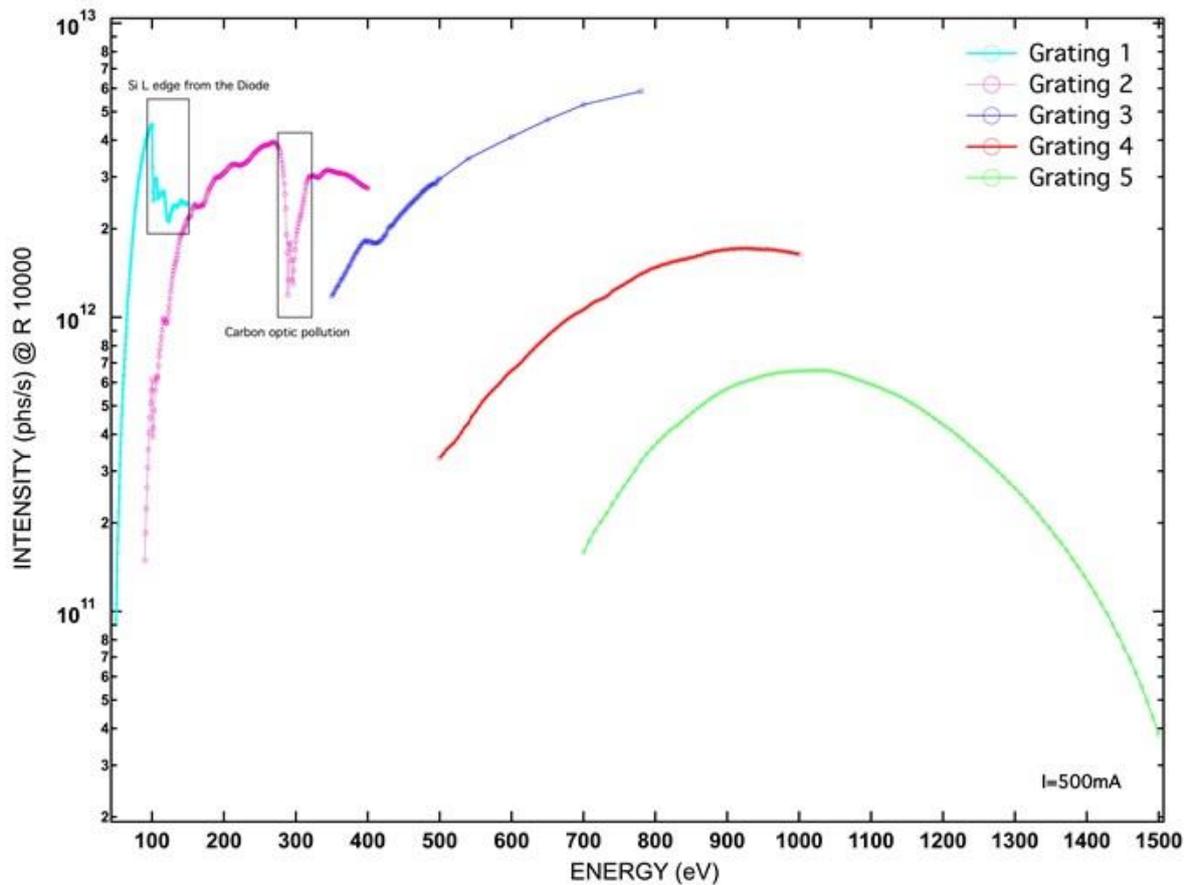


Figure II.5. Flux de photons de la ligne SEXTANTS pour les différents réseaux pour un pouvoir résolvant de 10000 et un courant de 500 mA.

Sur la ligne SEXTANTS nous avons utilisé essentiellement les réseaux 2 et 3 pour nos expériences. Les scientifiques de ligne positionnent les réseaux et calibrent l'énergie à l'aide de filtres d'absorption métalliques présentant un seuil assez proche de l'énergie à laquelle nous faisons nos mesures. Des calibrages plus précis de l'énergie sont faits en mesurant les spectres sur des résonances connues dans les atomes (résonances $2p \rightarrow nl$ dans l'argon) [Kin77].

Le flux sur la ligne PLEIADES est donné sur la figure II.6, nous avons utilisé principalement le réseau 600 traits/mm qui donne le meilleur flux.

Sur ces lignes de lumière, le monochromateur utilise des réseaux holographiques par réflexion à espacement de traits variable (VLS). L'onduleur 'suit' l'énergie de photons de façon optimale pour fournir le meilleur flux en bout de ligne.

Les onduleurs peuvent fournir tous les types de polarisation linéaires horizontale ou verticale, circulaires droite ou gauche, elliptique. La plupart du temps nous avons utilisé la polarisation linéaire horizontale sans que cela ait une incidence notable sur les résultats vu que la bouteille magnétique détecte les électrons émis sur 4π .

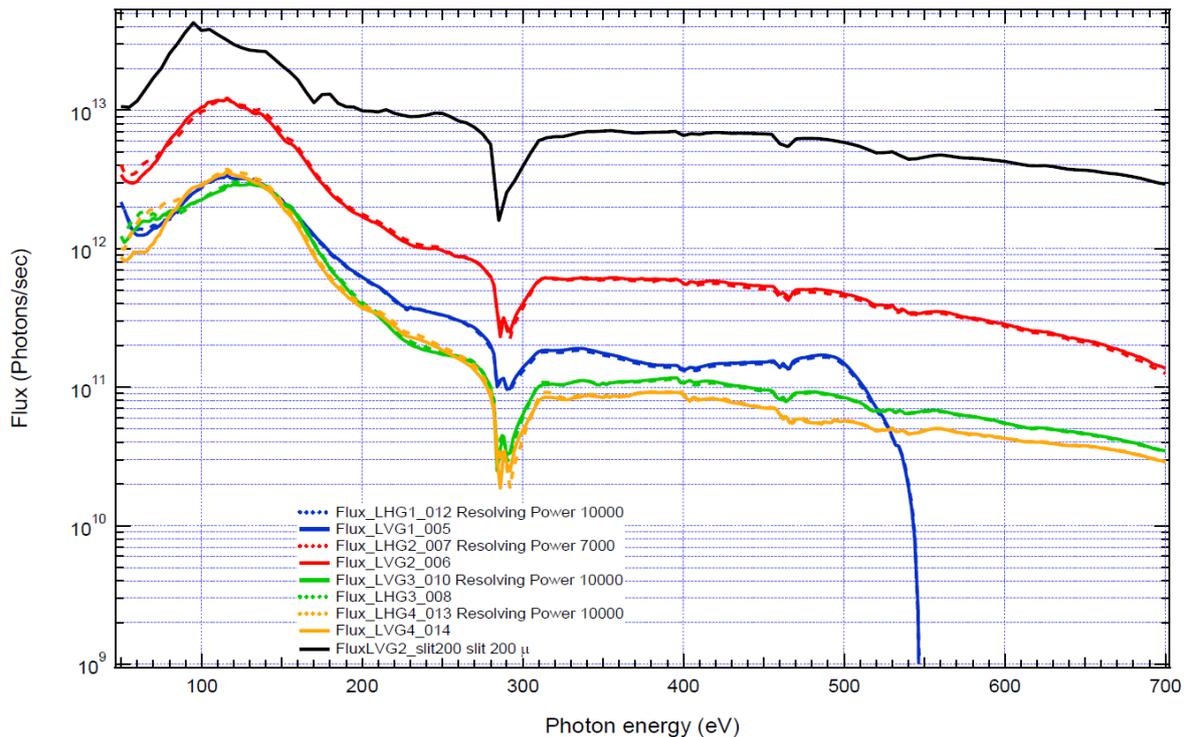


Figure II.6. Flux de la ligne de lumière PLEIADES.

II.3. Description du dispositif expérimental HERMES

HERMES (High Energy Resolution Multi Electron Spectrometer) est un dispositif expérimental développé au LCPMR. Il a été utilisé pour étudier les processus de photoionisation multiple et de relaxation Auger complexes. Le rayonnement synchrotron est indispensable pour mener ces études et en général deux campagnes de mesures par an sont réalisées sur le synchrotron SOLEIL. Le groupe dispose aussi d'une lampe à hélium pulsée qui permet de réaliser des tests au laboratoire.

Des plans du spectromètre sont représentés dans les figures II.7 et II.8. Une description détaillée est présente dans les thèses de Jérôme Palaudoux et de Grégory Gamblin et j'en rappelle seulement les points essentiels et présente les améliorations récentes.

a) L'enceinte

La zone d'interaction entre le rayonnement et la cible gazeuse est au centre d'une chambre à vide en inox (cube inox CF100) qui présente un vide résiduel $<10^{-7}$ hPa. Le gaz cible est introduit au centre de l'enceinte par un capillaire (aiguille) de 0,5 mm de diamètre intérieur et de ~30 mm de long. La densité de gaz dans la zone d'interaction 1 à 2 mm au-dessus de l'aiguille est contrôlée par une micro-fuite. La pression dans la chambre est de $\sim 10^{-6}$ à 10^{-5} hPa mais elle est supérieure par 2 à 3 ordres de grandeur juste-à la sortie de l'aiguille.

Afin de limiter la contribution du signal dû au gaz résiduel dans l'enceinte (autres que le gaz à étudier), un vide poussé de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} hPa doit être maintenu à l'intérieur de l'enceinte. Ce vide est obtenu avec des pompes turbo-moléculaires (500 l/s et 300 l/s sur brides CF100) pompées par des pompes primaires sèches (pompes scroll). Lorsque le gaz est injecté dans l'enceinte, la pression est maintenue en dessous des 10^{-5} hPa. La première pompe turbo-moléculaire est placée au voisinage de l'entrée du gaz. La deuxième est placée au niveau du détecteur à l'extrémité du tube de vol pour éviter la détérioration des galettes MCP par des décharges électriques au cas où le vide ne serait pas bon (10^{-6} hPa).

b) L'aimant

Le champ magnétique intense de la bouteille magnétique est créé par un aimant permanent cylindrique (D=24 mm, L=40 mm) en samarium cobalt (SmCo) terminé en cône (90°) de telle sorte que l'intensité du champ ainsi créé soit la plus importante à l'extrémité ($\sim 0,8$ T). Au cours de ma thèse, j'ai aussi contribué au développement d'un aimant avec un pôle percé pour permettre la détection des ions en coïncidence avec les électrons. Les détails sont donnés un peu plus loin.

La région d'interaction entre les photons et le gaz (point source des électrons) se situe à environ 2 mm de l'extrémité de cet aimant et où l'intensité du champ est autour de 0,5 T. Cet aimant est placé dans l'axe (Oz) du tube de vol.

L'aimant est monté sur un manipulateur possédant trois mouvements de déplacements XYZ. Cela permet de positionner l'aimant en XY de telle sorte que l'image du point source soit centrée sur le détecteur. Pour cela, on peut regarder la variation du taux de comptage d'électrons en fonction de la position de l'aimant et utiliser l'écran phosphore qui est placé à l'arrière du détecteur d'électrons pour centrer l'image : on peut insérer l'aiguille dans le faisceau de photon pour observer directement son image et la centrer sur le détecteur en déplaçant l'aimant, on la retire ensuite jusqu'à ne plus avoir de signal d'électrons de l'aiguille.

Le choix de la distance d entre l'aimant et le point source permet un compromis entre le grandissement M et le gradient du champ magnétique au point source. En éloignant l'aimant, on augmente le signal car on voit une zone plus étendue, mais on dégrade la résolution (temps de retournement des électrons). En pratique, on approche l'aimant au plus près du faisceau de photons, à 1 ou 2 mm, en évitant qu'il ne soit touché par les « ailes » du faisceau de photons (ou par des photons réfléchis) qui induiraient un signal parasite.

Une plaque métallique en molybdène de 0,3 mm d'épaisseur est placée juste devant l'aimant. On polarise cette plaque, avec l'aimant et l'aiguille à un potentiel de $-0,5$ V par rapport au reste de l'enceinte et du tube de vol pour accélérer de manière uniforme les électrons lents pour qu'ils atteignent le détecteur dans un temps fini d'au plus $5 \mu\text{s}$.

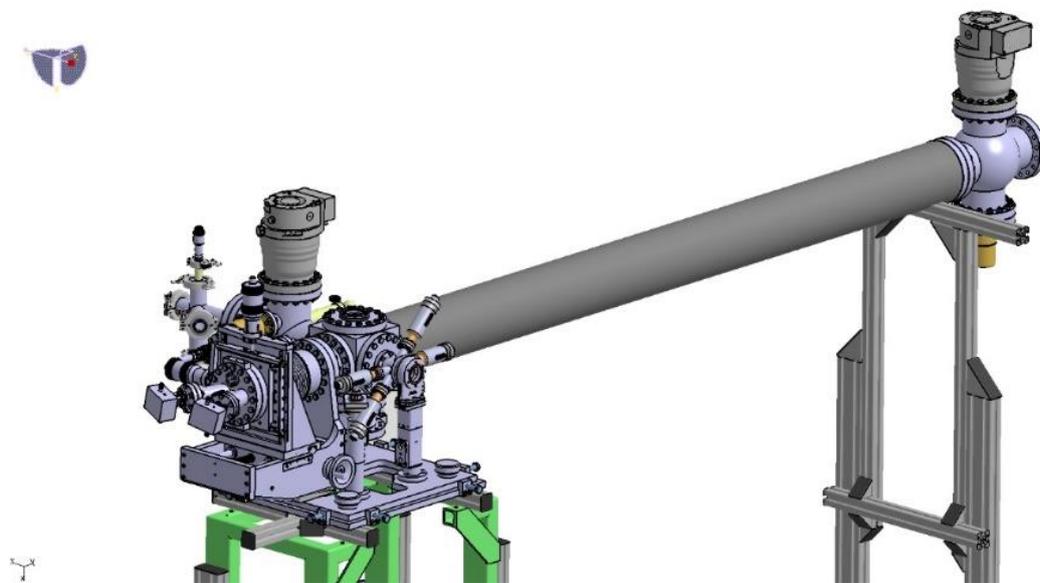


Figure II.7. Plan d'ensemble du dispositif HERMES.

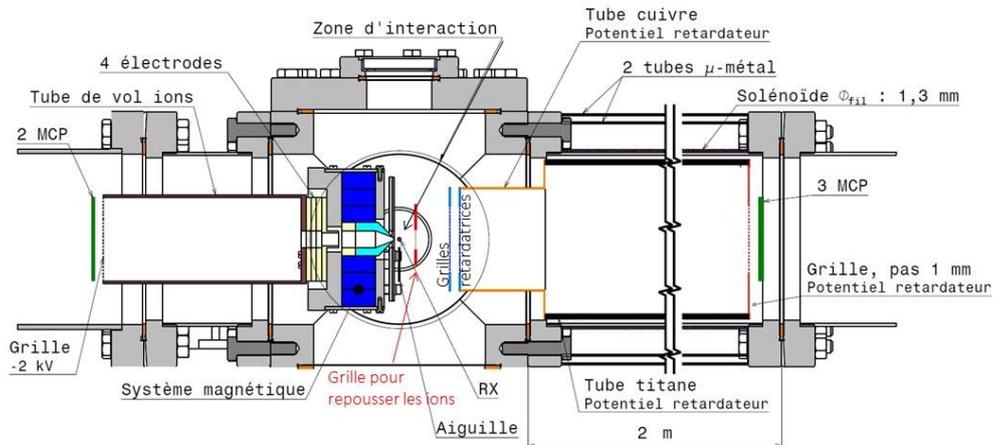


Figure II.8. Plan de l'expérience HERMES (détails de la zone d'interaction).

c) Le tube de vol

Le tube de vol est en inox 316L amagnétique et mesure 2 m de long et 10 cm de diamètre. La longueur est faible comparée à celle du tube de vol de John Eland (5,5 m) mais s'impose pour permettre l'installation à angle droit par rapport aux lignes de lumière à SOLEIL. On arrive cependant à détecter les électrons avec une bonne résolution en temps de vol car, contrairement à la lampe pulsée d'hélium qui délivre des impulsions de 5 à 10 ns de durée, le rayonnement synchrotron fournit des impulsions de moins de 100 ps. Le champ magnétique uniforme de 1 mT est créé grâce à un solénoïde parcouru par un courant de 0,8 A bobiné sur le tube. Pour éviter que les trajectoires des électrons ne soient déviées hors du détecteur par un champ magnétique extérieur transverse (champ magnétique terrestre par exemple), un blindage magnétique du tube de vol avec deux couches de mu-métal est utilisé.

d) Détecteurs MCPs

A l'extrémité du tube de vol, se trouve le détecteur d'électrons constitué d'un ensemble de trois galettes de micro-canaux disposées en « Z-stack ». Cette disposition est choisie pour éviter que des ions qui remontent le champ électrique ne puissent être accélérés le long des trois galettes et générer ainsi d'autres électrons causant un rebond de signal (ion feedback). Les galettes ont des impédances appariées, on applique une tension de l'ordre de 2000 V à l'ensemble soit environ 600-700 V sur chaque galette. La tension sur la face avant de la première galette est de

~200 V (pont diviseur 1 M Ω /10 M Ω sur une seule alimentation haute tension) et permet de détecter avec une efficacité optimale les électrons de toute énergie.

Un électron rentrant dans un canal dans la première galette va générer $\sim 10^3$ électrons à la sortie de la première galette. Cette charge est amplifiée par les deux galettes suivantes pour obtenir une saturation du courant dans la dernière, et un courant de l'ordre de 10^{7-8} électrons en sortie. A la sortie des galettes, les électrons sont accélérés sur une anode qui est également un écran phosphorescent (il permet de visualiser l'impact des électrons sur le détecteur). La couche conductrice transparente devant le phosphore est un oxyde d'indium et d'étain (ITO). Pour visualiser les électrons sur l'écran phosphore, on doit le polariser à 3200 V environ mais il suffit d'être 200 V au-dessus de la tension des galettes pour récupérer les électrons sortant des galettes sur l'anode. Le signal sort des galettes en un temps inférieur à 1 ns. Le signal sur l'anode est découplé de la haute tension par une capacité placée sous-vide au plus près du détecteur. L'amplitude du signal est de l'ordre de 100 mV à 1 V après amplification par un amplificateur rapide (1 GHz) de gain 10 placé à l'extérieur. Le signal est ensuite envoyé sur un discriminateur rapide (300 MHz) qui génère un signal logique NIM de -0,8 V. La distribution des amplitudes du signal est dispersée. On ajuste la tension des galettes et le seuil du discriminateur pour être au-dessus du bruit électronique de façon à ne pas perdre d'électrons « utiles ». Toutefois, on doit vérifier qu'on ne détecte pas de rebonds sur les signaux de plus grande amplitude qui pourraient être confondus avec un second électron.

Par rapport au fonctionnement qui est décrit dans les thèses de Jérôme Palaudoux et Grégory Gamblin, plusieurs améliorations importantes ont été apportées au système de détection.

La première est liée à l'utilisation de galettes Hamamatsu[®] avec des canaux fraisés (*funneled ou tapered* en anglais) [Mat11a] qui offrent une plus grande surface de détection par rapport aux galettes conventionnelles (figure II.9).

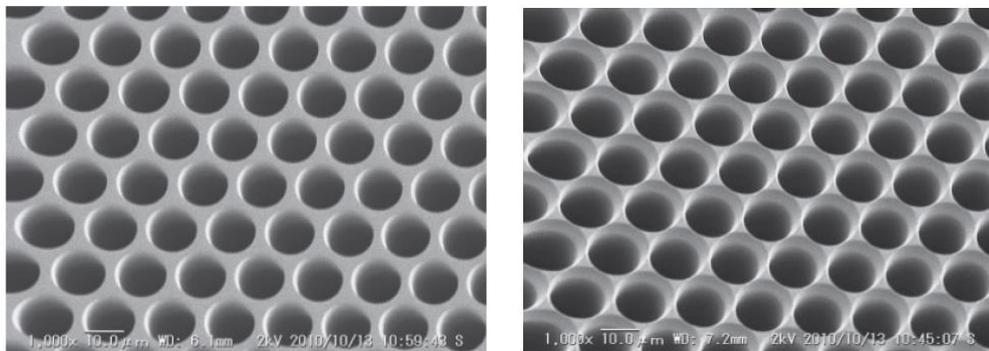


Figure II.9. Comparaison entre galettes standard (à gauche) et galettes avec trous fraisés (à droite).

Avec des galettes conventionnelles, la surface effective de détection correspond à la surface des trous par rapport à la surface totale, elle est de l'ordre de 60%. Avec les trous fraisés, la surface active devient de l'ordre de 90% et des efficacités de détection de 90% ont été mesurées pour des ions [Mat14].

Dans notre montage, nous avons au moins une grille (95% de transmission) devant les galettes mais nous avons dû en ajouter deux autres (90% et 95%) pour pouvoir ralentir les électrons dans le tube de vol. On perd 20% de transmission avec ces 3 grilles mais avec une efficacité des galettes de 90% on a plus de 70% d'efficacité de détection alors qu'on n'en avait que 50% avec des galettes conventionnelles. Le gain devient considérable quand on détecte 3 ou 4 électrons en coïncidence : $(70\%)^4 = 24\%$ contre $(50\%)^4 = 6.2\%$, et rend possible des observations hors d'atteinte jusqu'ici. Nos collaborateurs Slovènes : M. Žitnik et K. Bučar, ont commencé à analyser des résultats sur l'argon montrant, très probablement, la triple ionisation $\text{Ar}(2p^{-3})$ avec 3 photoélectrons suivis de 3 déclin Auger et même $2p^{-2}2s^{-1}$ suivie de 4 électrons Auger, soit 6 ou 7 électrons en coïncidences (résultats restant à valider)[Buč18].

e) Le convertisseur Temps-Numérique (TDC)

Un autre élément important est la réduction du temps mort de l'électronique à environ 3 ns. La durée du signal des galettes peut être inférieure à 1ns (avec un temps de montée de moins de 100 ps), mais après passage dans le préamplificateur puis par le discriminateur rapide, on ne peut discriminer deux électrons successifs que s'ils sont séparés de 3 ns. C'est le nouveau convertisseur temps-digital (TDC-V4) développé à Orsay qui permet de résoudre deux pulses séparés de 2,5 ns. Pour des électrons Auger de 250 eV (C K^{-1} ou Ar L^{-1}) qui ont des temps de vol de ~ 240 ns, on pourra détecter un électron ayant 6 eV en plus ou de moins. Le TDC-V4 a une résolution temporelle de 60 ps qui est optimale compte tenu de la durée du pulse synchrotron en single bunch (~ 90 ps).

La limitation sur la résolution est uniquement due au temps de rebroussement et de parallélisation des électrons, le codage numérique des temps n'introduit aucune dégradation.

Le temps de vol des électrons est pris par rapport au signal d'horloge de l'anneau (Ring Clock) obtenu en divisant la fréquence de base de la radio-fréquence dans une baie électronique de la ligne de lumière. Le décalage entre le signal Ring Clock et le pulse de photons qui arrive sur la cible est fixe et se ramène en un temps T_0 (qui prend aussi en compte les longueurs des câbles dans les différentes voies) qui est déduit par la calibration énergie \rightarrow temps d'électrons d'énergies bien définies : $v=L/(T-T_0)$.

f) Le chopper

Comme mentionné précédemment, le temps de vol d'électrons de moins de ~ 10 eV est supérieur à la période en single bunch et le temps n'est alors mesuré que modulo $[1,18 \mu\text{s}]$. Pour accéder aux temps de vol absolus des électrons, on utilise un hacheur de faisceau (chopper) qui était déjà décrit dans la thèse de G. Gamblin. Il s'agit d'une pompe turbo-moléculaire qui a été modifiée dans ce but. Le principe est un cylindre de 88 mm de diamètre tournant à 800 Hz (4800 tours/mn) muni de 100 fentes de $130 \mu\text{m}$ de large et de 6 mm de long qui donnent un temps d'ouverture de 590 ns. Ce chopper avait été développé pour la photon Factory (période 624ns) et utilisé à BESSY (période 800 ns). Avec une période de $1,18 \mu\text{s}$ à SOLEIL, on pourrait utiliser des fentes plus larges de $250 \mu\text{m}$ qui permettent de laisser passer plus de photons, mais cela reviendrait à construire un autre chopper. Le chopper permet de sélectionner un pulse de lumière toutes les $12,5 \mu\text{s}$. En pratique, il laisse passer les pulses de lumière jusqu'à 60 kHz (au lieu de 80 KHz) car les fentes peuvent ne pas être alignées quand le pulse de lumière arrive. Avec le chopper en place, le taux de comptage d'électrons est divisé par un facteur 30 environ et rend toujours possibles beaucoup d'expériences.

Nous utilisons un channeltron en céramique (Dr Sjuts®) avec une ouverture carrée de 10 mm que l'on insère dans le faisceau de photons à l'arrière de la chambre d'interaction pour savoir quand un paquet de photons a pu passer les fentes du chopper. En fonction de l'énergie des photons et du flux de la ligne de lumière à cette énergie, on peut être amenés à augmenter la tension du channeltron pour compter les pulses de lumière. Le channeltron est assez robuste pour fonctionner à des tensions allant de 1700 à 4000 V. Le signal fourni par le channeltron qui correspond au pulse de lumière n'est pas directement utilisé comme référence pour le temps de vol des électrons car la dispersion temporelle des électrons dans le channeltron peut être de 10 ns. On utilise ce signal pour sélectionner le signal Ring Clock associé et on ne change rien d'autre au câblage.

g) Tube ralentisseur

Une autre modification au dispositif initial a été de rajouter un tube isolé électriquement, à l'intérieur du tube de vol, pour pouvoir ralentir les électrons et augmenter leur temps de vol et améliorer ainsi la résolution en énergie sur les électrons rapides. Comme on peut le voir sur le schéma d'HERMES, ce tube est précédé par deux grilles parallèles transparentes à 90% (fil W doré de $1/10$ avec un pas de 2 mm), et à 95% (grille en or fil $32 \mu\text{m}$ pas 1,238 mm). Les grilles en or étant très difficiles à tendre en raison de leur extrême fragilité, on en a fabriqué une en

tendant un fil de tungstène doré sur un cadre (joint cuivre CF40) avec des encoches tous les 2 mm.

La première grille est à la masse à 4 cm du centre de la chambre et les trajectoires sont déjà parallélisées. La deuxième peut être portée à un potentiel variable avec le tube pour ralentir les électrons (un tube en cuivre existant a été laissé en place et est au même potentiel retardateur). Les électrons sont ralentis sur une distance de 3 mm sans que cela change de manière notable leur angle avec l'axe du tube de vol. Le tube ralentisseur qui vient chemiser le tube de vol est en titane (89x95 mm). Dans un premier temps, nous avons utilisé un tube en inox amagnétique mais nous nous sommes aperçus que la soudure qui avait permis de fabriquer le tube en roulant une feuille d'inox était, elle, magnétique et pouvait perturber les trajectoires des électrons dans le tube. Le diamètre interne du tube de 89 mm est suffisant pour que les électrons qui arrivent sur les galettes (diamètre 40 mm) restent loin des surfaces. Le diamètre externe de 95 mm laisse un espace de 2,5 mm suffisant pour le pompage (un vide de 10^{-8} hPa a pu être obtenu après quelques semaines de pompage). L'isolation du tube est suffisante pour appliquer une tension de 500 V (si on voulait ralentir des électrons Auger de l'oxygène 1s par exemple). Un exemple de l'utilisation du ralentisseur pour améliorer la résolution des électrons Auger du rubidium est présenté dans le chapitre IV.

h) Le four

L'étude des gaz rares et de gaz moléculaires est possible en utilisant une ligne à gaz avec une pression régulée par une micro-fuite que l'on ouvre plus ou moins pour ajuster précisément la densité de la cible (via la lecture de la pression dans l'enceinte). Ceci est très simple à faire mais n'est plus possible pour les vapeurs métalliques. Pour le mercure, un dispositif très simple peut être utilisé [Hut11] en chauffant à 100°C un petit réservoir surmonté d'une aiguille.

Pour étudier des métaux alcalins en phase gaz, un four plus élaboré est nécessaire et a été conçu par l'équipe au début des années 2010. Une photo et un plan de coupe sont montrés sur les figures II.10. Le four est assez comparable à celui de la figure 8 de la référence [Ros95]. Le corps du four en inconel 600 est chauffé par des fils résistifs bifilaires (Thermocoax®) pour éviter de créer un champ magnétique, qui peuvent monter à plus de 1000°C. Un creuset (inconel 600) peut être chargé avec une ampoule contenant 1g de métal alcalin (Na, K, Rb) ou des grains de Li. Un écrou de blocage permet de faire l'étanchéité entre le creuset et le corps du four grâce à une portée conique. En chauffant, la vapeur métallique sort par un tube de 1 mm de diamètre et 15 mm de long qui permet une certaine directivité pour le jet d'atomes. La faible conductance du tube par rapport à un simple diaphragme permet de limiter le cône dans lequel sont émis les

atomes et la consommation du métal à évaporer. Sauf problème, la charge dans le creuset est suffisante pour permettre le fonctionnement du four pendant plusieurs jours [Mur06], ce qui est important pour les expériences sur synchrotron où on a peu de temps pour recharger le four : il faut laisser refroidir le four, casser le vide, recharger le four, remettre en pompage et remonter en température ce qui prend au moins 10 h. Le tube est chauffé à une température supérieure à celle du corps du four pour éviter que le métal ne se condense à l'intérieur et ne le colmate. Les températures du corps et de la sortie du four sont contrôlées par deux thermocouples de type K (chromel/alumel) convenables jusqu'à 1000°C. Les températures nécessaires pour avoir une pression de vapeur de 10^{-3} Torr sont données dans la table II de la référence [Ros95]. Comme nous ne mesurons pas directement les températures dans le creuset contenant le métal mais sur le corps du four, elles ne sont qu'indicatives pour nous.

K et Rb étant très réactifs à l'air (surtout s'il est humide), on doit charger le four sous atmosphère inerte d'azote dans une boîte ou une poche à gants, avant de le monter sur notre enceinte en maintenant un flux d'azote. On bouche le tube de 1 mm pendant toutes ces opérations et on ne le débouche qu'une fois qu'on met la chambre sous vide.

Le four est placé dans une chemise en cuivre refroidie par un circuit d'eau qui permet d'éviter que le four, en rayonnant, ne chauffe l'aimant qui pourrait être démagnétisé (maximum $\sim 80^\circ\text{C}$ pour un aimant NdFeB, $\sim 300^\circ\text{C}$ pour $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$).

L'isolation thermique entre le corps du four et la chemise de refroidissement est faite par des rondelles d'alumine et par un écran thermique (feuille de molybdène 1/10) entre les deux.

L'ensemble est monté sur une bride CF100 qui prend la place du manipulateur XYZ supportant l'aiguille. Le four peut être positionné en XYZ et centré par rapport au faisceau de photons grâce à un soufflet CF100 réglable avec 3 vis.

Deux diaphragmes de 4 mm sont ajoutés devant le tube de sortie du four, ils permettent de limiter le cône d'émission de la vapeur métallique et ils peuvent être polarisés. On peut avoir une idée du jet atomique à la sortie du four en voyant le dépôt de métal (Li dans ce cas) sur les plaques devant l'aimant et sur le piège à azote liquide (figure II.11).

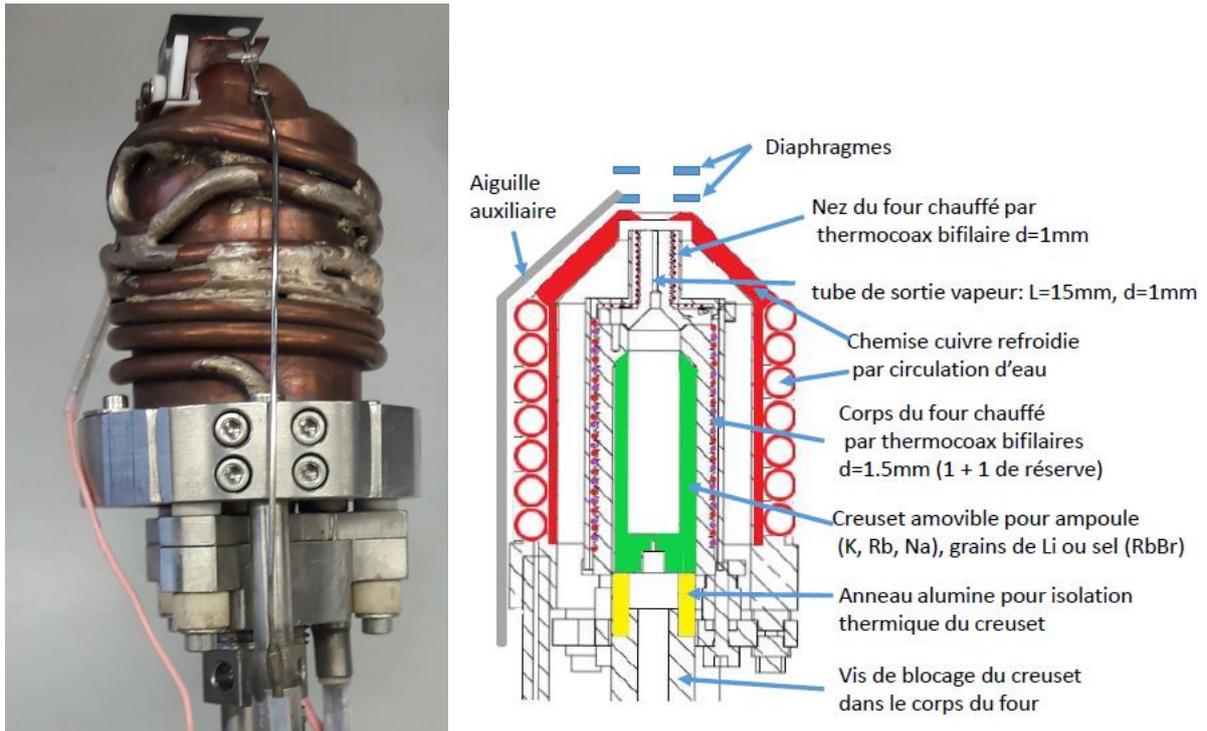


Figure II.10. Photo et schéma en coupe du four.



Figure II.11. Photos des dépôts de lithium après utilisation du four.

Quand on évapore des alcalins et qu'ils se déposent sur une surface, le potentiel de contact, lié au travail d'extraction des électrons (potentiel d'ionisation), varie de pratiquement de 2 eV. Pour les alcalins, il est de l'ordre de 2,2 eV alors que pour la plupart des métaux il est de 4,2 eV [Ash]. Au fur et à mesure, que les vapeurs alcalines se déposent sur les surfaces voisines de la zone d'interaction, on voit un décalage des temps de vol des électrons lié à la variation des potentiels de contact. Quand les surfaces sont recouvertes, les potentiels se stabilisent et il n'y a plus de dérive.

Comme le travail d'extraction des électrons est de l'ordre de 2,2 eV pour les alcalins, la lumière visible ($\lambda < 560$ nm) peut induire un effet photoélectrique. C'est ce que nous avons pu observer, à nos dépens, quand le signal d'électrons a augmenté de manière inexplicable (des millions de coups par seconde). Il était dû à la lumière du jour, rentrant dans l'enceinte par les hublots, qui ionisait les alcalins déposés sur la plaque fixée devant l'aimant. Il a suffi d'occulter les différents hublots pour supprimer ce signal parasite. En outre, même avec le piège à azote liquide pour condenser la vapeur alcaline, il semble que la vapeur diffuse jusqu'au détecteur et se dépose sur les galettes de micro-canaux. Comme pour les photocathodes des photomultiplicateurs qui sont constituées, entre autres, de dépôts d'alcalins, le dépôt d'alcalins sur la surface des galettes génère un signal d'électrons parasite au bout d'un long temps d'opération. Ce signal parasite persiste même quand le rayonnement synchrotron n'est plus présent. On a du mal à en comprendre l'origine exacte (champ électrique dans les galettes, effet de pointe suffisant pour ioniser un atome déposé... ?) mais, fort heureusement, ce signal disparaît quand on arrête le four. On peut supposer que le dépôt de vapeur sur les galettes est temporaire et éliminé par le pompage, car les galettes ont fonctionné parfaitement par la suite. Il faut rester conscient que l'on peut avoir ce type de désagréments avec les alcalins.

La montée en température du four se fait de manière très progressive en quelques heures : compte tenu de l'inertie thermique du four et de son isolation, il n'est pas possible de réguler la température à la baisse, on doit donc atteindre doucement une température à laquelle la pression de vapeur dans le creuset permet la formation d'un jet atomique suffisamment dense pour obtenir un signal exploitable.

L'encombrement de la chemise et la position de l'aimant au plus près du faisceau de photons empêchent d'approcher la sortie du four plus près que 12 mm du faisceau de photons.

Dans cette thèse, je ne présente que les résultats sur K et Rb mais nous avons aussi utilisé le four pour Na et Li et aussi pour le sel RbBr pour lequel il a fallu monter la température à plus de 600°C.

Un des objectifs de l'équipe était de pouvoir, à terme, étudier aussi la triple ionisation du lithium avec le partage d'énergie entre 3 électrons. La section efficace de triple ionisation étant très faible et le signal pouvant être contaminé par d'autres processus, il était important de pouvoir valider le signal où 3 électrons sont détectés par la détection en coïncidence de l'ion triplement chargé associé. C'est pour cela qu'un aimant percé permettant de détecter les ions dans la direction opposée aux électrons a été construit. Il est décrit au § II.3.k.

i) Acquisition et traitement de données

La figure II.12 montre la logique d'acquisition des données. La détection d'un premier électron initie la procédure d'acquisition des données par le convertisseur temps-digital (TDC-V4) en envoyant ce signal sur la voie START du boîtier d'interface ISIBox (Fig. II.13). Le signal électrons est pris sur la couche conductrice d'ITO (Indium Tin Oxide) qui recouvre l'écran phosphore à l'arrière des galettes à l'aide d'une capacité qui le découple de la haute tension. Il passe par un préamplificateur rapide (1 GHz) et un discriminateur rapide (Phillips 704 à 300 MHz) et ressort sous forme d'un signal logique NIM -0.8 V qui est envoyé simultanément sur le canal START du rack d'interface ISIBox (figure II.13) afin de déclencher la mesure (ouverture d'une fenêtre de 8 μ s si on ne détecte que des électrons ou plus $\sim 20 \mu$ s si on veut détecter des ions à des temps plus longs) et sur le canal 5 (CH5) afin d'enregistrer les temps de vol des électrons successifs. La fonctionnalité « BACKWARD_DURATION » du TDC-V4 (fabriqué par la plate-forme DTPI à Orsay -voir Fig. II.14) permet d'enregistrer les temps de vol précédant l'instant de déclenchement (START). C'est grâce à cette fonctionnalité que le temps de vol du premier électron qui déclenche le START peut être enregistré dans le canal 5. Avec les anciens TDC (ISITime, CTNM5...) [Gam09] il fallait dupliquer et retarder le signal d'électrons pour qu'il arrive avec un certain délai (> 10 ns) après le START pour être « vu » par le TDC.

La référence temporelle, qui correspond, à un offset près, à l'instant d'ionisation, est donnée par le signal des photons. C'est le signal pick-up de la décharge HT de la lampe He pour les expériences au laboratoire. C'est le signal du RING CLOCK ($T=1,18 \mu$ s) en mode à un seul paquet de SOLEIL et, quand le chopper est inséré, c'est le signal du channeltron qui détecte le pulse de photons qui a traversé les fentes du chopper ($T \sim 12,5 \mu$ s) qui sélectionne le signal RING CLOCK qui suit. Le signal « pulse de photons » est envoyé sur le canal 0 (CH0) de l'interface ISIBox. Dans le cas des coïncidences «électrons-ions», le chopper est inséré et le signal du pulse de photons détecté par le channeltron est également utilisé pour déclencher le pulse d'extraction des ions (avec un délai de ~ 300 ns pour l'électronique). Les ions sont détectés par des galettes au bout d'un tube de vol de 12 cm (+ 5 cm de zone d'accélération) à l'arrière de l'aimant (voir Fig. Manip). Le signal d'ion discriminé et mis en forme (NIM) et envoyé sur le canal 7 (CH7) de l'interface ISIBox.

Les temps d'arrivée des signaux sur les différentes voies utilisées sont accumulés en mode liste par le TDC au format 32 bits. Les 26 bits de poids le plus bas ($2^{25} \dots 2^0$) sont réservés pour le codage des temps et les 6 bits de poids les plus hauts sont réservés pour l'étiquetage (Label)

comme le montre le tableau II.1. Les canaux d'arrivée du signal (CH0-CH9) sont codés sur les bits 2^{30} - 2^{27} (16 voies possibles mais uniquement 8 dans notre version de l'interface ISIBox).

Le TDC-V4 est installé sur un bus PCI de l'ordinateur. Le tout est piloté par un programme LabVIEW qui permet de sélectionner : le mode d'opération, les canaux utilisés (CH0, CH5 et CH7 avec nos choix de câblage), et le temps d'ouverture de la fenêtre temporelle après un START.

Un affichage « rudimentaire », dans un écran LabVIEW, des temps de vol dans les différents canaux permet de vérifier le fonctionnement, en temps réel, de l'acquisition des données. Le rôle principal du programme LabVIEW est le transfert des données, qui sont stockées en temps réel dans la mémoire FIFO du TDC, vers un fichier sur le disque dur de l'ordinateur. Les données ainsi enregistrées peuvent être traitées « au vol » en cours d'accumulation avec le logiciel IGOR. Avec la puissance des ordinateurs que nous utilisons, on peut charger les données qui sont enregistrées en continu sur le disque dur dans la mémoire vive et les traiter à l'aide des programmes que nous avons écrits dans IGOR sans perturber la prise de données, en tâche de fond, par LabVIEW.

Pour « faire simple », nos programmes de traitement des données sous IGOR consistent à charger la liste des « évènements » et à les trier ensuite. Un « évènement » est constitué par les temps d'arrivées des photons (dans le canal 0), des électrons (dans le canal 5) et des ions (dans le canal 7) après l'ouverture d'une fenêtre temporelle (8 ou 20 μ s) par un START. On peut alors choisir d'afficher le temps de vol de tous les électrons par rapport au pulse de photons (CH5 – CH0), ou les coïncidences entre deux électrons (parmi 2 électrons ou plus) en affichant les temps de vol des électrons les uns par rapport aux autres dans une matrice 2D. Le traitement de données pour isoler des processus plus complexes sera fait *a posteriori* car il demande en général un temps de calcul plus important. Il est toutefois important d'avoir un affichage rapide des données en cours d'accumulation pour vérifier que l'expérience se déroule correctement.

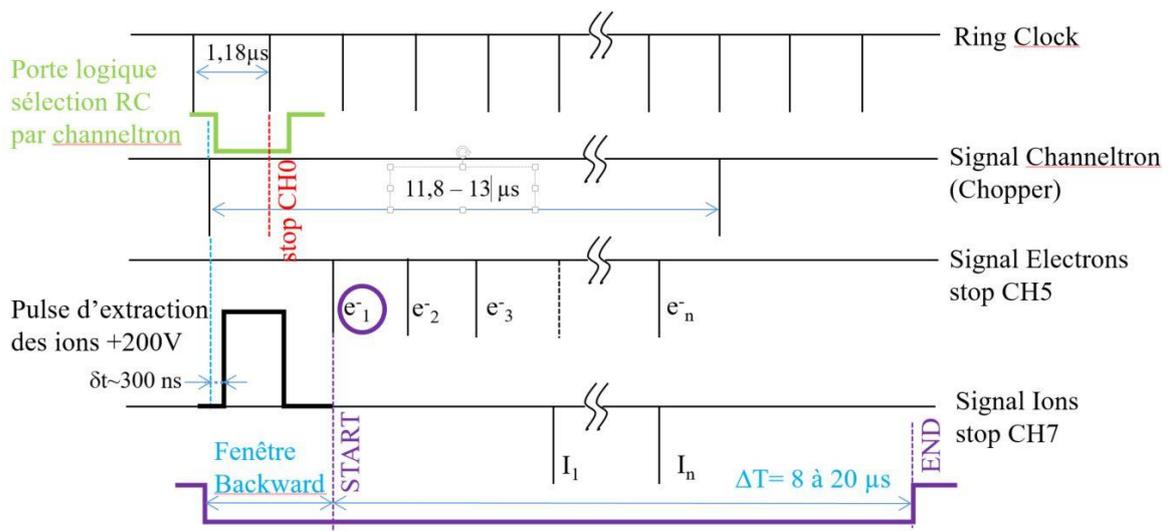


Figure II.12.A. Logique d'acquisition sur synchrotron. Le processus est initié par la détection d'un premier électron qui lance le START et ouvre une fenêtre temporelle pendant laquelle les temps d'arrivée de tous les signaux (Ring Clock, électron, ions) sont codés.

Etiquettes	Données
$2^{31} 2^{30} 2^{29} 2^{28} 2^{27} 2^{26}$	$2^{25} 2^{24} 2^{23} \dots 2^2 2^1 2^0$

Etiquette	2^{31}	2^{30}	2^{29}	2^{28}	2^{27}
Start	1	0	0	0	0
End of event	1	1	0	0	0
Electron (CH5)	0	0	1	0	1
Ion (CH7)	0	0	1	1	1
Ring Clock (CH0)	0	0	0	0	0

Tableau II.1. Format des données enregistrées par le TDC-V4.

Le label correspond au choix de la voie dans le boîtier d'interface ISIBOX (CH0=Ring Clock, CH5=électrons, CH7=ions)

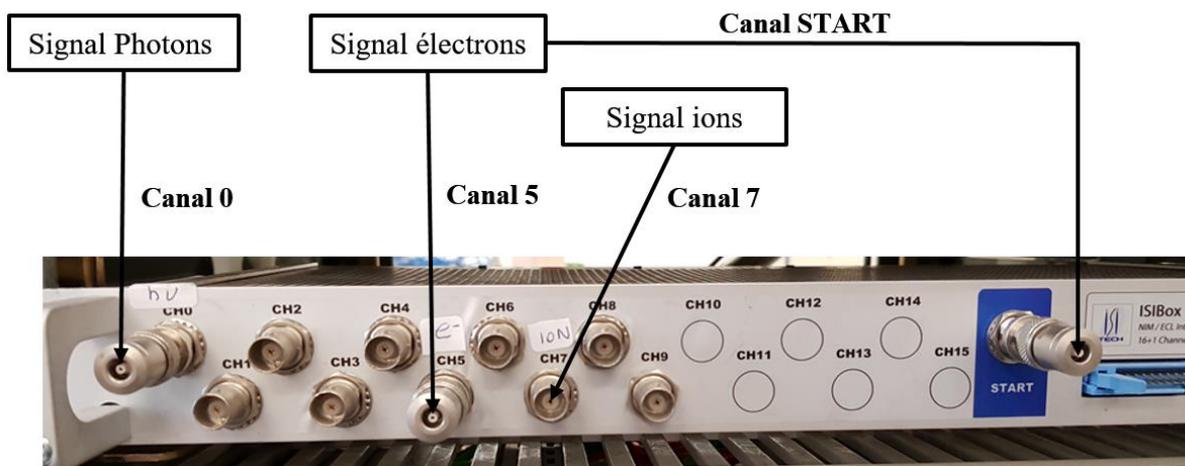


Figure II.12.B. Boitier d'interface ISIBox.

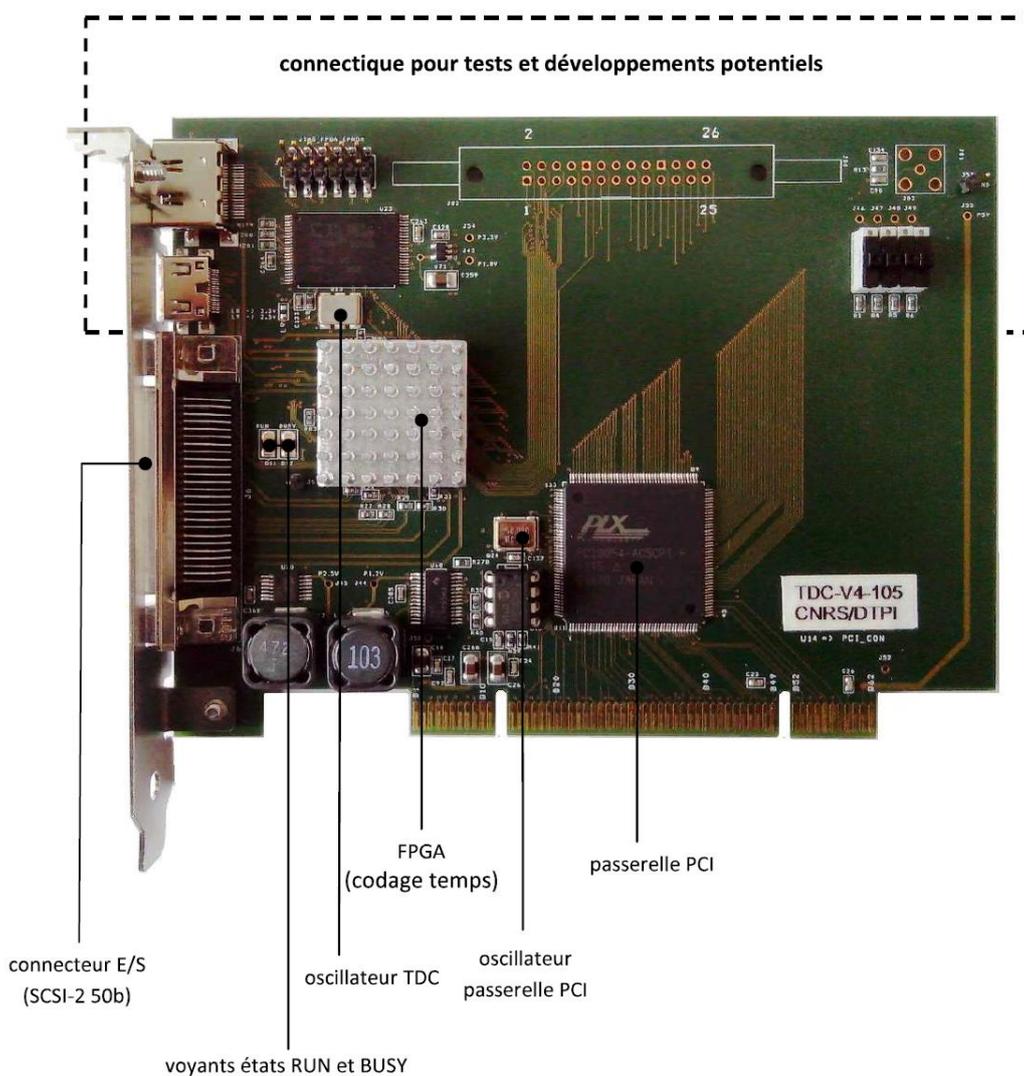


Figure II.12.C. Le convertisseur temps-digital TDC-V4. Il est installé sur un bus PCI de l'ordinateur.

j) Calibration Temps/ Energie

La relation entre les temps de vol des électrons mesurés expérimentalement et l'énergie cinétique est donnée par la formule suivante:

$$f(E) = \frac{A}{\sqrt{E+E_0}} + T_0 \quad (\text{II.6})$$

Où A, E₀ et T₀ sont les paramètres d'ajustement et qui sont reliés à des paramètres physiques liés à l'expérience. « A » prend en compte la distance parcourue par les électrons entre la zone d'interaction et le détecteur (~ longueur du tube de vol). E₀ correspond au potentiel répulsif appliqué (-V₀) dans la zone d'interaction (sur l'aimant et l'aiguille) pour accélérer les électrons de faible énergie cinétique afin qu'ils arrivent en un temps fini (~5 μs) au détecteur. T₀ correspond au retard entre le déclenchement de l'acquisition (Start) et la détection du photon (et prend en compte les câblages et délais électroniques).

La figure II.13 correspond à un spectre de calibration obtenu en mesurant le spectre de photoélectrons de l'hélium à différentes énergies de photons. Les points expérimentaux en bleu sont ajustés par la courbe en rouge et les trois paramètres A, E₀ et T₀ sont déduits. Un exemple de la photoionisation du Xe à 92 eV est présenté dans la figure II.14 avec un spectre en temps de vol (en rouge) et le spectre associé en énergie cinétique (en noir).

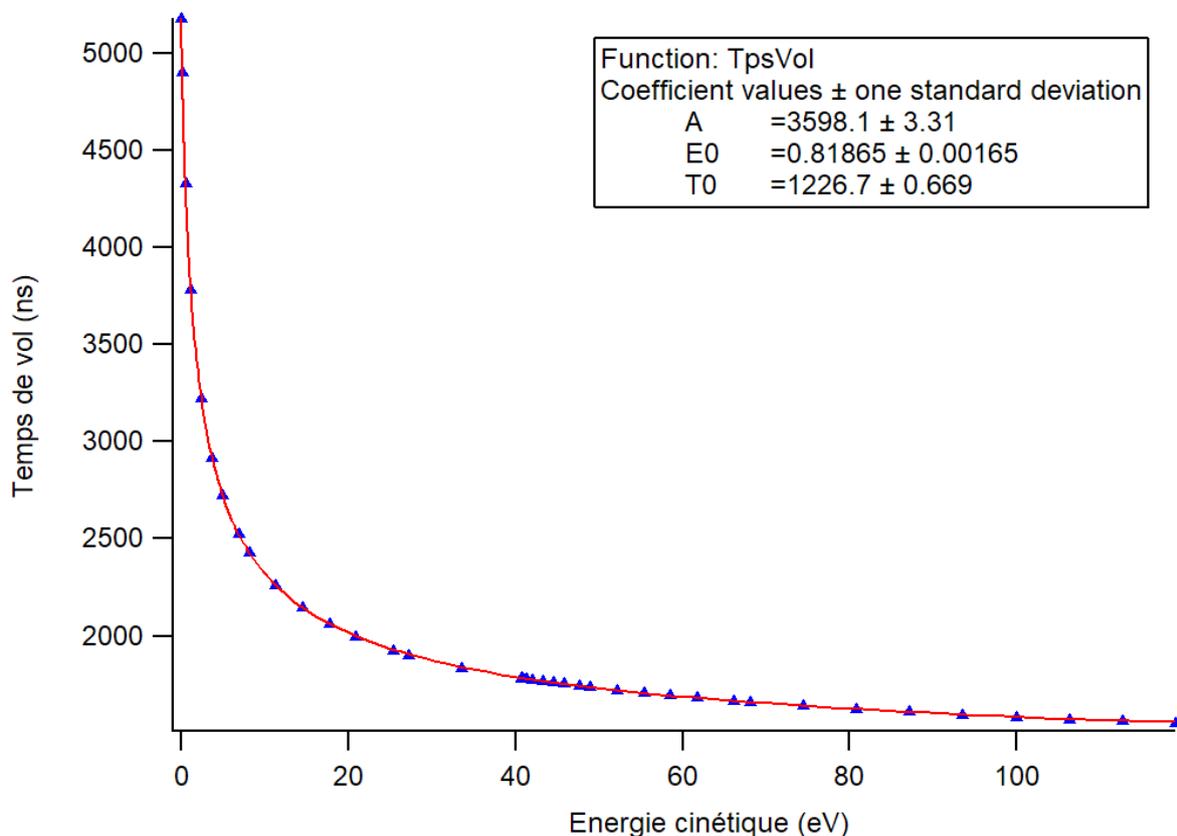


Figure II.13. Courbe de calibration Temps/Energie.

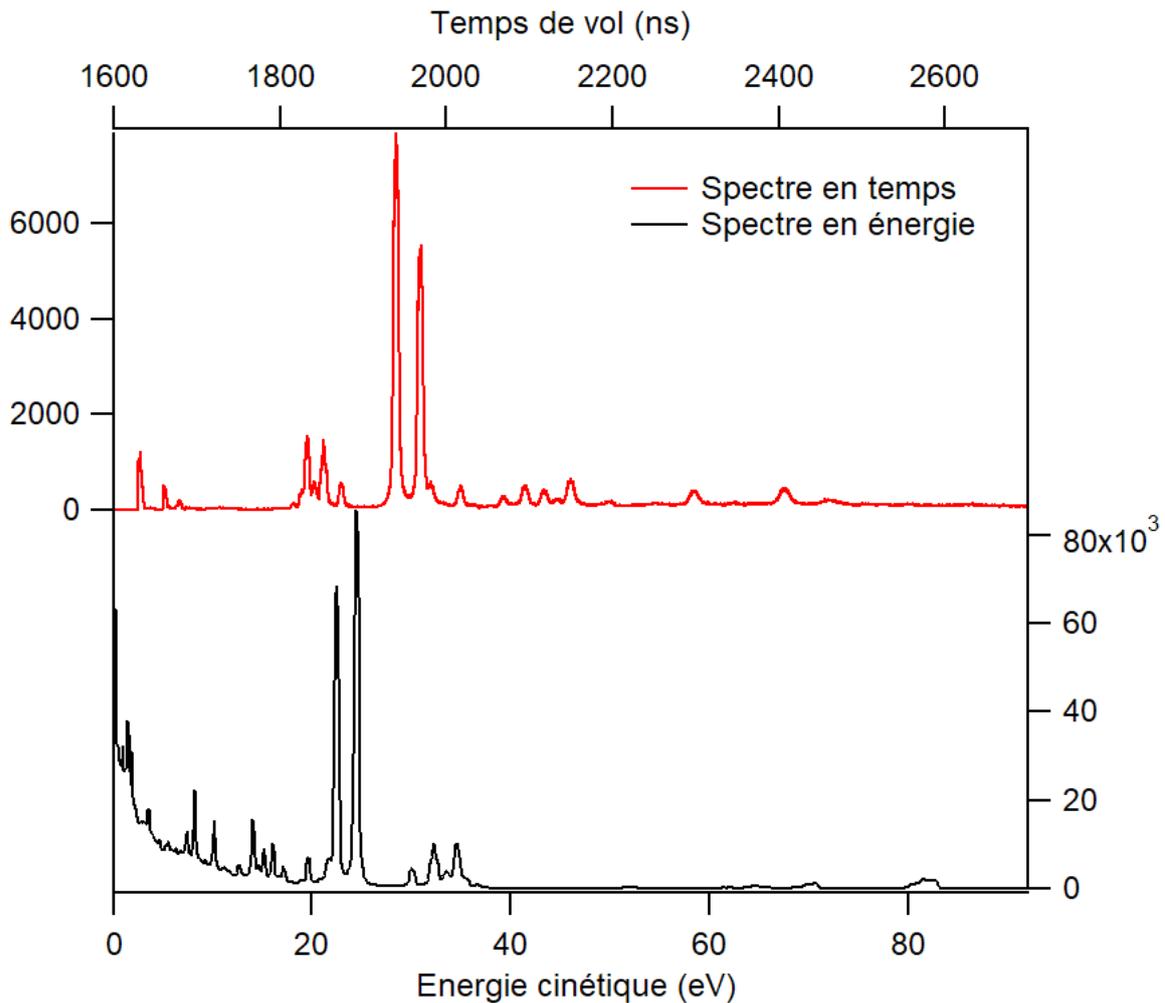


Figure II.14. Spectre en temps de vol (en rouge) et en énergie (en noir) d'ionisation du Xe à une énergie de photon de 92 eV. Les deux pics intenses correspondent aux pics photoélectrons $4d_{3/2,5/2}^{-1}$.

k) Aimant percé

J'ai commencé à travailler sur ce projet pendant mon stage de M1. L'idée de départ était d'utiliser une pièce polaire en fer doux conique et percée sur son axe, magnétisée par des aimants permanents. Au cours de mon stage de M1, j'ai pu montrer que la meilleure géométrie avec 3 aimants consistait à les placer dans le plan perpendiculaire à l'axe et non pas en pyramide. Pour permettre d'approcher le four avec sa chemise de refroidissement encombrante et aussi le piège à azote liquide en face du four, la géométrie qui a été choisie et qui a conduit à la réalisation d'un premier prototype a été une géométrie en croix avec 12 aimants cubiques de 12 mm assemblés 3 par 3 et venant magnétiser une pièce polaire en fer doux percée par un trou de 2 mm. En évitant la pièce de support des aimants on libère un espace pour approcher le four et le piège du faisceau de photons. Les aimants doivent être maintenus dans une pièce de

support en dural et bloqués contre le pôle en fer doux. S'il n'y a aucune difficulté à plaquer les deux premiers aimants sur la pièce polaire, les forces magnétiques s'opposent fortement à l'approche des deux derniers dans le sens de la magnétisation voulue.

J'ai utilisé le logiciel RADIA [Rad], développé à l'ESRF pour simuler les insertions magnétiques du synchrotron, afin de trouver la forme optimale du pôle en fer doux et cartographier le champ magnétique créé. RADIA incorpore un certain nombre de fonctions écrites en langage MATHEMATICA®. L'optimisation m'a conduit à un pôle en fer doux qui ne « plonge » que de 8mm dans les aimants permanents de 12 mm (et 12 mm pour des aimants de 20 mm). Un espaceur en dural de 4 mm (8 mm) (non magnétique) comble l'espace et est utilisé comme électrode pour accélérer les ions après leur passage dans le pôle en fer doux. Avec des aimants au Néodyme de faible coût (~2 € pièce) présentant un champ au contact de 0,5 T, on obtient un champ de 0,8 T au sommet du cône en fer doux. Le champ magnétique est canalisé par le pôle en fer doux et concentré à son extrémité sans qu'on sature l'aimantation. On comprend l'importance que le fer doux soit plus court que les aimants car on veut canaliser le champ d'un seul côté dans la partie conique et, au contraire, limiter le champ de l'autre côté.

RADIA n'est pas une méthode de calcul par éléments finis mais repose sur une méthode de calcul d'intégrale aux limites. L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un maillage de tout l'espace pour calculer le champ en tout point mais simplement une géométrie pour les aimants et les pièces polaires.

Les étapes de la modélisation avec RADIA peuvent se résumer comme suit :

- On définit la géométrie et la position de chaque élément du dispositif qu'on souhaite modéliser. Pour cela on utilise la fonction **radObjThckPgn** qui permet de créer un polygone dans le plan puis de l'étirer afin d'obtenir un élément en 3 dimensions.
- A chaque élément est associé un matériau grâce à la fonction **radMatApl**. Nous avons utilisé du NdFeB pour les aimants permanents et du Steel37 pour le pôle en fer doux.
- Chaque élément est divisé en « sous-éléments » avec la fonction **radObjDivMag**. La précision croît si l'on divise l'objet en plusieurs sous éléments dans lesquels la magnétisation est supposée constante mais cela se traduit par un temps de calcul bien plus long : il faut donc trouver un bon compromis. On comprend toutefois que le pôle en fer doux conique qui concentre le champ magnétique des aimants permanents devrait être découpé finement pour obtenir une bonne précision.
- Une matrice d'interaction est créée pour englober tous les sous éléments.

- On lance la procédure de « relaxation » avec la fonction **RadSolve** qui, par un processus d'itérations, va calculer le champ magnétique en chaque point de l'espace.

Notre deuxième prototype a été construit avec 12 aimants de 20x20x10 mm. C'est celui qui est visible dans la figure II.8 montrant l'expérience HERMES en coupe. Le trou pour détecter les ions fait 4mm et le champ mesuré vaut 0,9 T. Le champ magnétique créé par de tels assemblages d'aimants est plus intense que celui d'un aimant permanent magnétisé suivant l'axe de la bouteille magnétique (figure II.15). Il est probable que l'on pourrait améliorer la géométrie de la pièce polaire pour augmenter le champ magnétique au sommet, mais il fallait qu'elle soit la plus simple possible à réaliser par l'atelier du laboratoire. Il existe d'autres matériaux (alliages fer-cobalt) présentant des champs à saturation plus importants que le fer doux qui donneraient des champs plus forts. Le but était d'avoir un prototype fonctionnel pour faire une démonstration de principe pour les coïncidences électrons/ions.

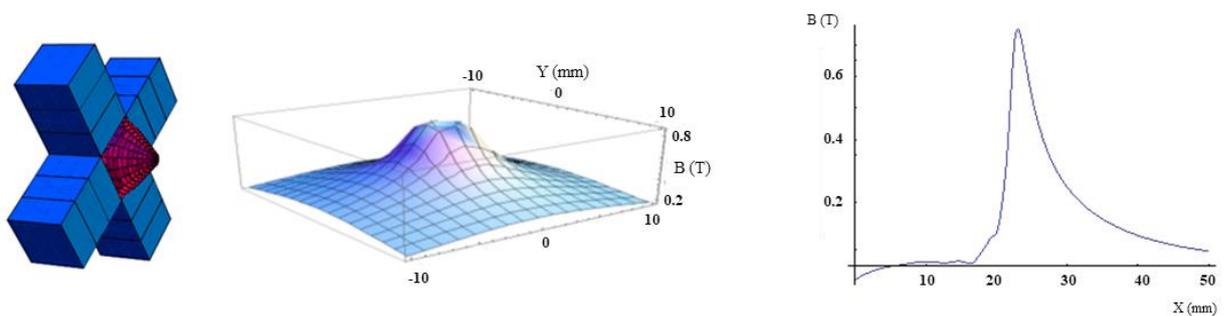


Figure II.15. Simulation du champ magnétique produit par l'aimant percé. Les aimants permanents sont en bleu et pointent vers le pôle en fer doux (rouge).

II.4. Détection des électrons et des ions en coïncidence

Différentes options ont été développées pour permettre la détection des ions en coïncidence avec les électrons dans une bouteille magnétique :

On citera tout d'abord la solution utilisée par John Eland [Ela06] qui consiste à utiliser un aimant annulaire magnétisé axialement. Avec un trou de 10 mm pour permettre l'extraction des ions (voir figure II.16), on a un système efficace pour les coïncidences électrons/ions. Malheureusement, le champ magnétique créé par ce type d'aimant est de moins de 0,1 T et le gradient de champ est plus faible que pour un aimant plein et on perd alors beaucoup en résolution en énergie pour les électrons ($\Delta E/E = 5\%$).

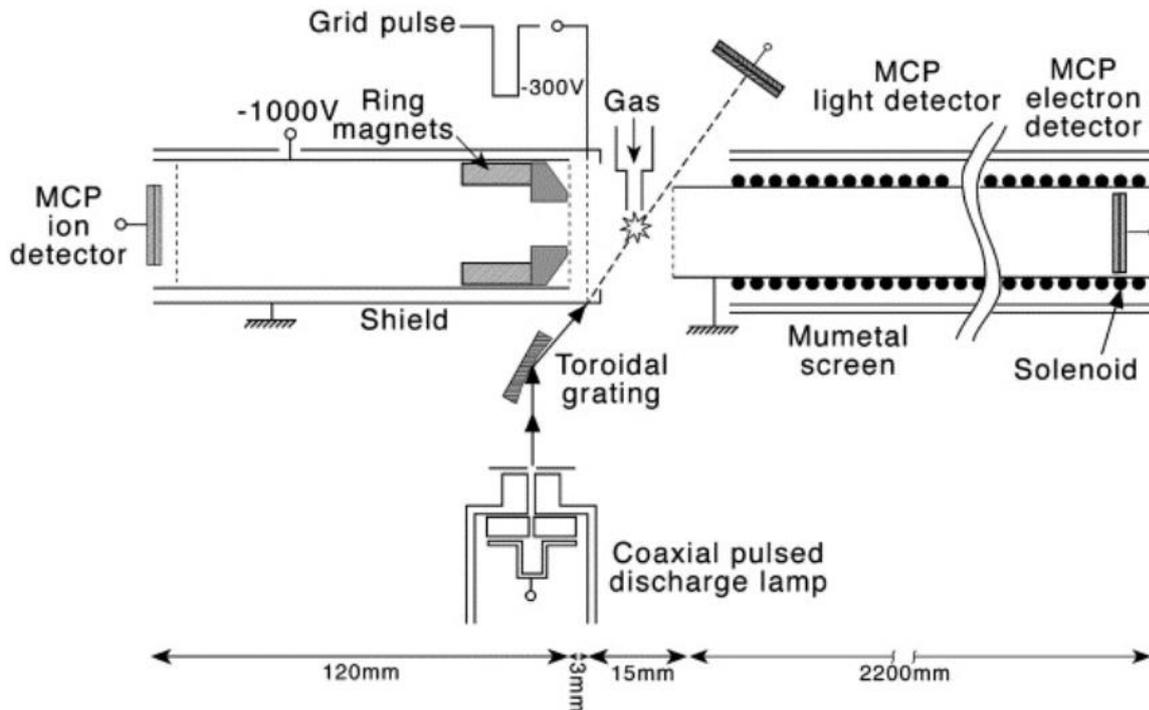


Figure II.16. Dispositif pour les coïncidences électrons-ions. Figure 1 de la référence [Ela06].

Une seconde option, à laquelle John Eland a également contribué, consiste à utiliser le même détecteur pour détecter les électrons et les ions. Pour que cela soit possible, il faut, une fois que les électrons ont quitté la zone d'interaction, appliquer un potentiel de plusieurs kV dans la zone d'interaction pour accélérer les ions qui pourront alors être détectés par les galettes. Cette solution a été développée au Japon pour des sources laser [Mat11b] et sur le synchrotron BESSY avec un chopper synchrone [Ela12].

Le principal inconvénient est qu'il faut pulser un potentiel de ~ 4 kV à la fréquence de la source de lumière. Si cela est possible avec une source laser à 1 kHz, cela devient plus difficile sur synchrotron avec un chopper à 80 KHz car la puissance dissipée en fV^2 peut devenir trop importante. En outre, pour que les ions volent bien jusqu'au détecteur, il faut que le champ électrique qui les repousse soit parfaitement aligné sur l'axe. Il faut noter également que le temps de vol des ions peut être très long et qu'on n'a en général pas besoin d'un tube aussi long pour faire de la spectroscopie de masse sur les ions. Si le temps de montée du pulse d'extraction des ions est de l'ordre de quelques dizaines de ns, il peut générer des parasites sur les détecteurs qui se comportent comme des antennes. Même si ces problèmes ont pu être résolus dans la référence [Ela12], ils constituent une difficulté expérimentale.

La troisième option, développée encore une fois par John Eland, consiste à utiliser un aimant plein et à extraire les ions dans la direction perpendiculaire à l'axe de la bouteille en face de l'aiguille d'introduction du gaz [Ela15].

Si cette solution offre une bonne résolution en énergie pour les électrons, elle ne peut pas s'appliquer à l'étude des vapeurs métalliques car un piège doit être placé en face du jet de vapeur et on ne peut pas non plus envisager de condenser la vapeur sur le détecteur (galettes de microcanaux).

La solution de laquelle nous nous sommes le plus approchés a été développée à Hambourg sur le synchrotron PETRA dans la thèse de Sacha Deinert [Dei13]. Avec une bouteille magnétique de 60 cm et 3 aimants (secteur angulaire de 120° magnétisés radialement) venant magnétiser une pièce polaire conique et un temps de vol de quelques cm, une bonne résolution est obtenue sur les électrons et les ions. Malheureusement cette géométrie ne permet pas d'approcher un four de la zone d'interaction.

Elle a par contre confirmé le fait qu'on obtient un champ très intense au sommet d'une pièce en fer doux en plaçant les aimants dans le plan perpendiculaire à l'axe de la bouteille comme je l'avais trouvé dans mon stage de M1 de manière totalement indépendante.

La disposition des aimants en croix pour magnétiser une pièce terminée en cône offre une géométrie qui permet d'approcher un four assez près de la pointe de l'aimant et du faisceau de photons.

C'est cela qui nous a fait choisir l'aimant creux, avec extraction des ions sur l'axe, en appliquant un champ d'extraction pulsé de 200 V à la fréquence du chopper sur une grille faisant face à l'aimant à 10 mm (voir figure II.8). Pour pouvoir accélérer les ions afin qu'ils rentrent dans la pièce polaire percée et la traversent, on doit éloigner l'aimant à ~ 3 mm du faisceau de photons, on garde ainsi une résolution suffisante sur les électrons.

Les ions entrent dans le trou de l'aimant, recouvert d'une grille, après avoir été accélérés par une différence de potentiel de 60 V (3 mm/10 mm x 200 V). A la sortie de la pièce polaire, ils sont accélérés jusqu'à 1 kV par un système d'électrodes (polarisées par un pont diviseur alimenté par une alimentation HT) (voir figure II.8). Ils volent sur 12 cm dans un tube de vol d'ions avant d'être accélérés sur la face avant des galettes des ions portée à -2 kV. L'idée était de reproduire un spectromètre d'ions de type Wiley-McLaren amélioré par John Eland pour avoir une focalisation au deuxième ordre. Cet objectif n'est pas atteint car la zone d'accélération des ions n'est pas assez uniforme en raison de la longueur de la pièce polaire creuse (voir Fig. II.8). Nous avons fait la mise au point des coïncidences électrons-ions au laboratoire avec la lampe à hélium pulsée avant de l'utiliser sur synchrotron.

a) Détection des ions avec la lampe He

La lampe à hélium permet de travailler à ~ 5 kHz et fournit principalement deux énergies 21,21 eV (He I) et 40,8 eV (He II $_{\alpha}$). La figure II.17 présente le spectre de photoionisation de la molécule d'oxygène à 21,21 eV. Les électrons sont détectés dans la bouteille magnétique. Après un délai de ~ 300 ns après le pulse de lumière, un pulse de 200 V est appliqué sur la grille pour repousser les ions à travers l'aimant creux. Les signaux des électrons et des ions sont détectés séparément sur deux voies du TDC. Pour des raisons de simplicité dans le traitement des données avec le logiciel IGOR PRO[®], on choisit de regrouper les temps de vol des électrons et des ions dans une seule et même « wave » (c'est-à-dire dans un même tableau de données) à une seule dimension (plutôt que d'avoir une onde à deux dimensions avec un index différent pour les électrons et les ions) et la distinction entre électrons et ions se fait en rajoutant un décalage en temps pour les ions pour qu'ils soient bien identifiables.

Les résultats sont présentés dans la figure II.16. Le spectre en vert correspond au spectre de masse des ions détectés : ce sont les ions O₂⁺ qui sont majoritairement produits. En traçant le spectre en temps de vol des électrons qui sont détectés en coïncidence avec cet ion, on obtient la courbe en noir qui se superpose en grande partie avec la courbe rouge (spectre en temps de vol des électrons sans coïncidence avec des ions). Cependant on remarque l'absence des pics vibrationnels qui ont des temps de vols élevés (entre 4000 et 5000 ns). Ces derniers correspondent au niveau vibrationnels de l'état dissociatif 1 ²Σ_g⁻ et ressortent dans la courbe en bleu et qui correspond aux électrons en coïncidence avec les ions O⁺.

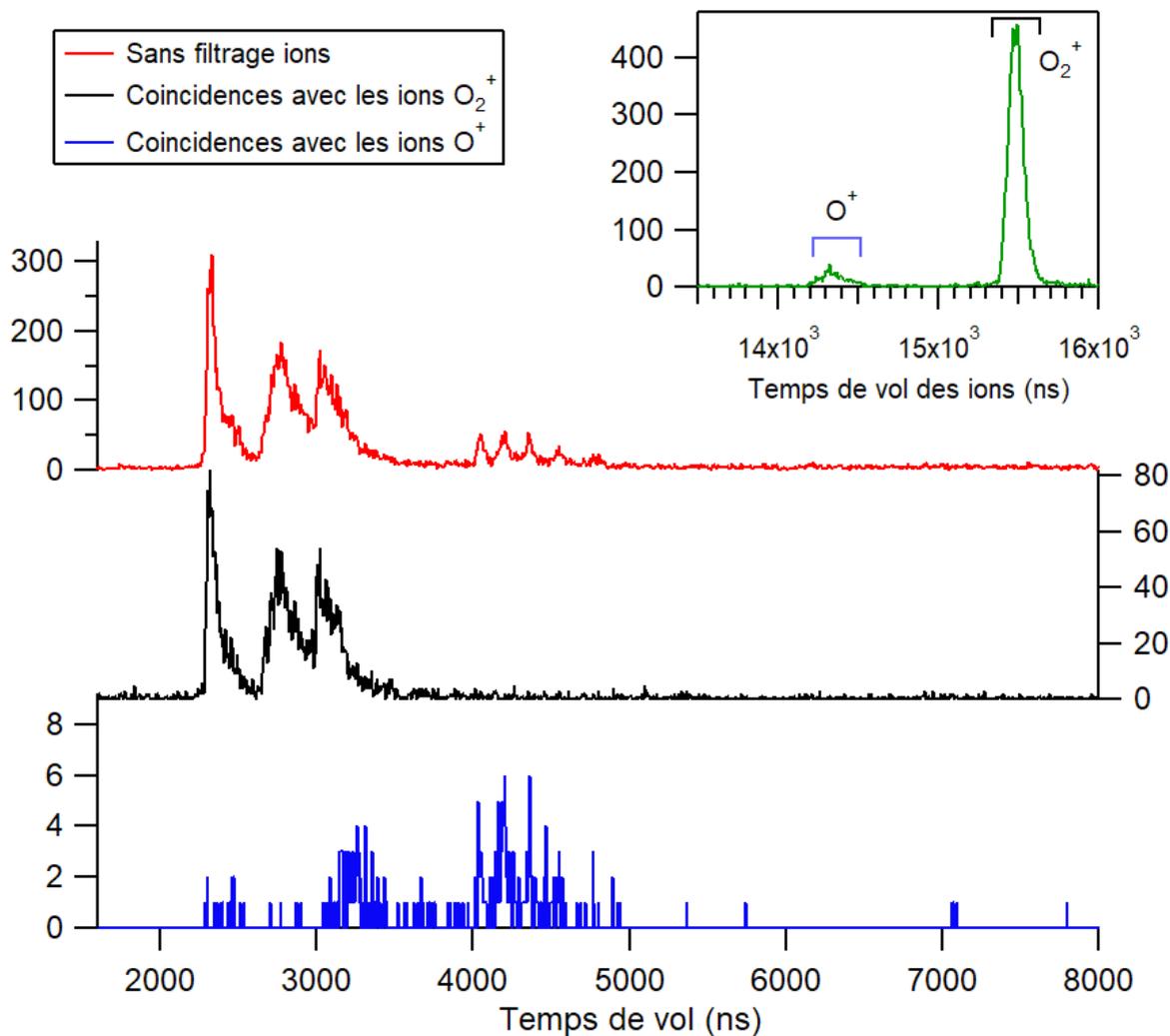


Figure II.17. Spectre de photoionisation de la molécule d'oxygène par la raie He I de la lampe et filtré suivant l'état final de l'ion produit.

b) Détection des ions sur synchrotron

La figure II.18 montre le spectre en temps de vol (ToF) des électrons et des ions produits lors de l'ionisation d'atomes de Xe à 135 eV. La détection des électrons et des ions est assurée par deux détecteurs MCP différents et les signaux correspondants sont envoyés dans des canaux différents du TDC. Les temps de vol des électrons et des ions sont mis dans une « wave » 1D pour traiter, avec les mêmes programmes, les coïncidences entre électrons seuls ou entre électrons et ions. Les temps de vol des ions sont décalés ici de 20 μs pour éviter tout recouvrement entre électrons lents dans la bouteille magnétique ($\sim 5 \mu\text{s}$) et ions rapides Xe^{4+} ($\sim 6 \mu\text{s}$) dans le tube de vol des ions.

Le spectre en bleu correspond au spectre en temps de vol des électrons. A cette énergie de photons, c'est la section efficace de la couche 4d qui domine et on peut donc voir un doublet à 2232,6 et 2238,8 ns qui correspondent aux temps de vol des photoélectrons $4d^{-1}_{5/2}$ et $4d^{-1}_{3/2}$ et dont les énergies cinétiques respectives sont de 67,5 et 65,5 eV. Les autres pics correspondent principalement au spectre des électrons Auger émis par la suite.

Le spectre en rouge correspond au spectre en temps de vol des ions détectés en coïncidence avec les électrons. A cette énergie, on produit principalement des ions doublement et triplement chargés correspondant à des processus de relaxation par simple et double Auger de la lacune en couche 4d. On détecte aussi un signal correspondant à des ions simplement et quadruplement chargés. Les ions Xe^+ sont produits par la photoionisation de valence. Le seuil de quadruple ionisation du xénon est de ~ 106 eV et est donc supérieur au seuil d'ionisation en couche 4d ($\sim 67,5$ eV). Cela veut dire que les états de $Xe^{+*}(4d^{-1})$ ne peuplent pas des états finaux de Xe^{4+} et ces derniers sont donc formés par des processus plus complexes.

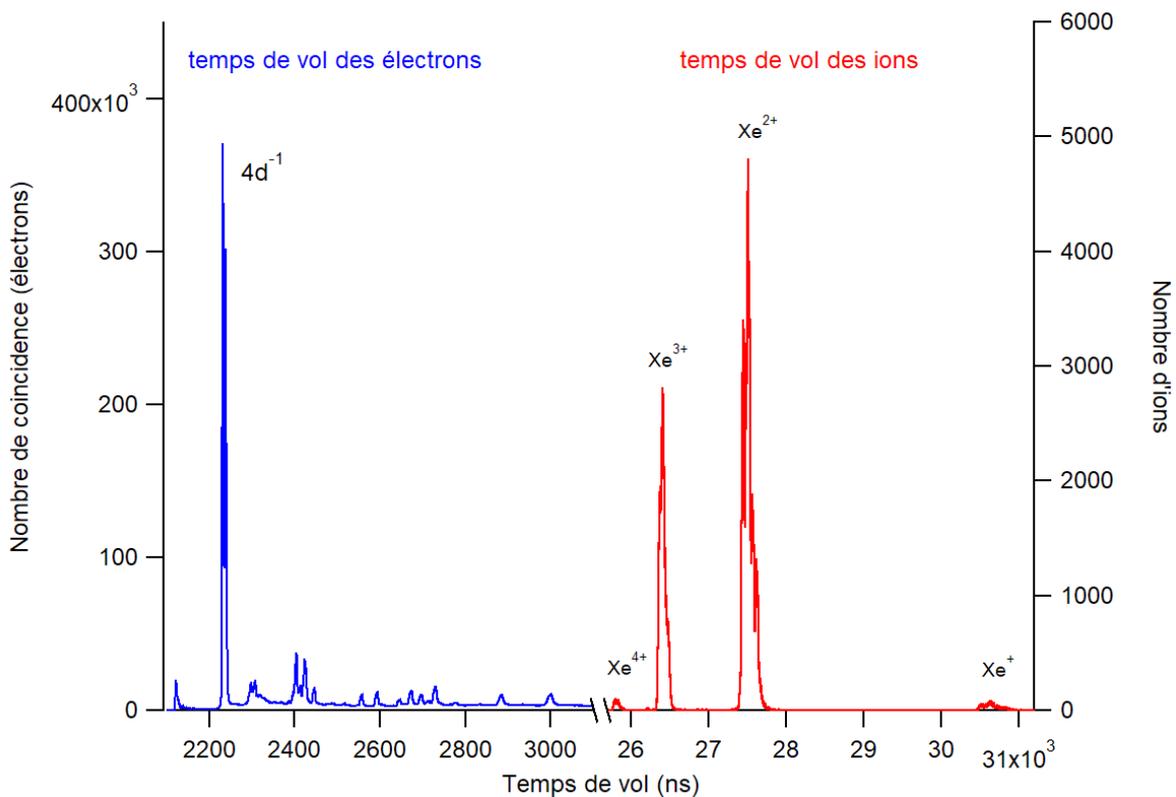


Figure II.18. Spectre en temps de vol des électrons et des ions produits par l'ionisation d'atomes de Xe par des photons d'énergie de 135 eV. (Le temps de vol des ions est décalé de 20 μs).

La figure II.19 représente un spectre de coïncidences en temps de vol entre les électrons et les ions. Cette représentation permet d'accéder à une information supplémentaire : il est possible d'extraire le spectre électronique en filtrant suivant chaque état de charge final de l'ion Xe^{n+} . On peut voir deux bandes horizontales intenses dont les temps de vol sont de 26400 et ~ 27500 ns (offset de 20 μs inclus) qui correspondent aux ions Xe^{2+} et Xe^{3+} . On observe le long de ces bandes des îlots intenses qui correspondent principalement à des pics de photoélectrons et d'électrons Auger. On remarquera que les deux bandes présentent un pic intense à ~ 2250 ns qui correspond aux photoélectrons 4d. Par contre, on voit clairement que les pics suivants ne sont pas distribués de la même façon sur les deux bandes pointant ainsi la différence entre la voie de désexcitation par simple et double Auger.

Afin de pouvoir estimer l'efficacité de détection des ions et des électrons en coïncidence, on trace sur la figure II.20 le spectre de tous les électrons détectés (en noir) et le spectre des électrons détectés en coïncidence avec les ions (en bleu). Le rapport des surfaces donne 9.1%. Cela nous permet d'estimer l'efficacité de détection des ions.

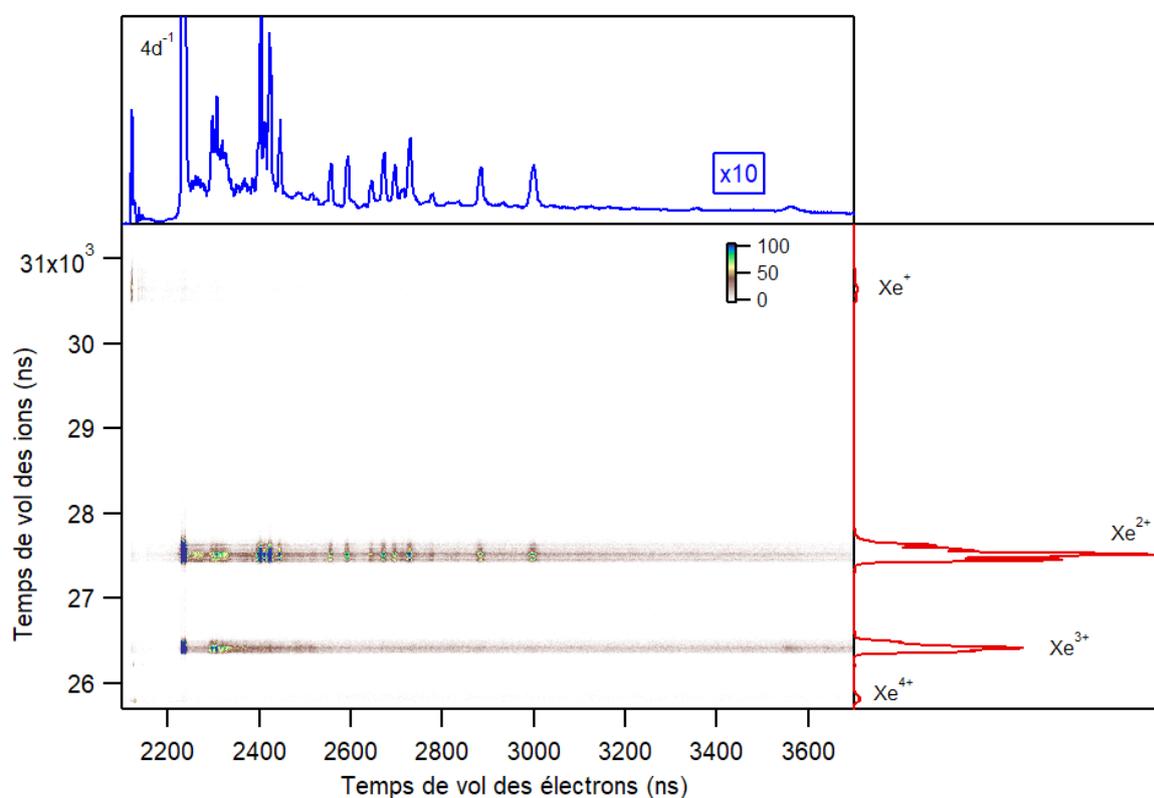


Figure II.19. Corrélation des temps de vol des électrons et des ions détectés en coïncidences et produits par l'ionisation d'atomes de Xe par des photons de 135 eV. Le pas de temps pour l'histogramme est de 1,2 ns.

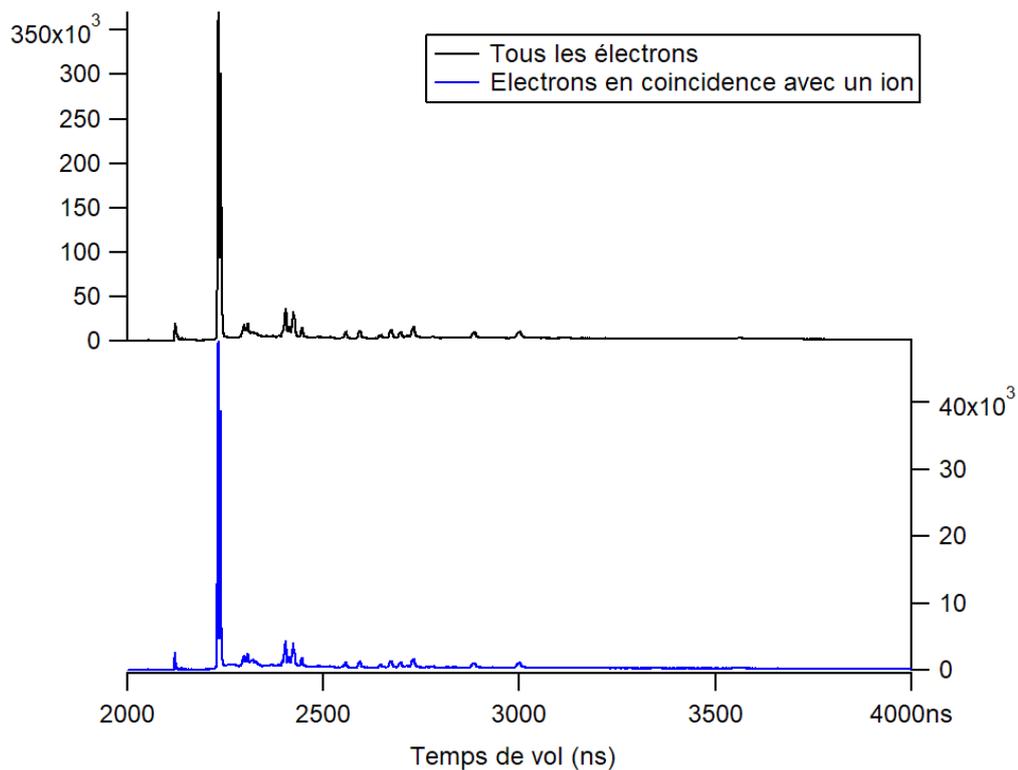


Figure II.20. Spectres des électrons avec et sans filtrage d'ions.

Des mesures à 220 eV et 350 eV ont permis de détecter des ions de charge plus élevée. La charge maximale obtenue correspond à l'ion Xe^{6+} . Le temps de vol des ions dépend de la charge et de la masse de ces derniers. Pour les ions de Xe^{2+} on observe que les différents isotopes du Xe sont résolus. Les pics les plus intenses correspondent aux ions ^{132}Xe (26,9%), ^{129}Xe (26,4%), ^{131}Xe (21,2%), ^{134}Xe (10,4%), ^{136}Xe (8,8%). La figure II.21 montre la courbe de calibration des temps de vol des ions en fonction de $\sqrt{m/q}$.

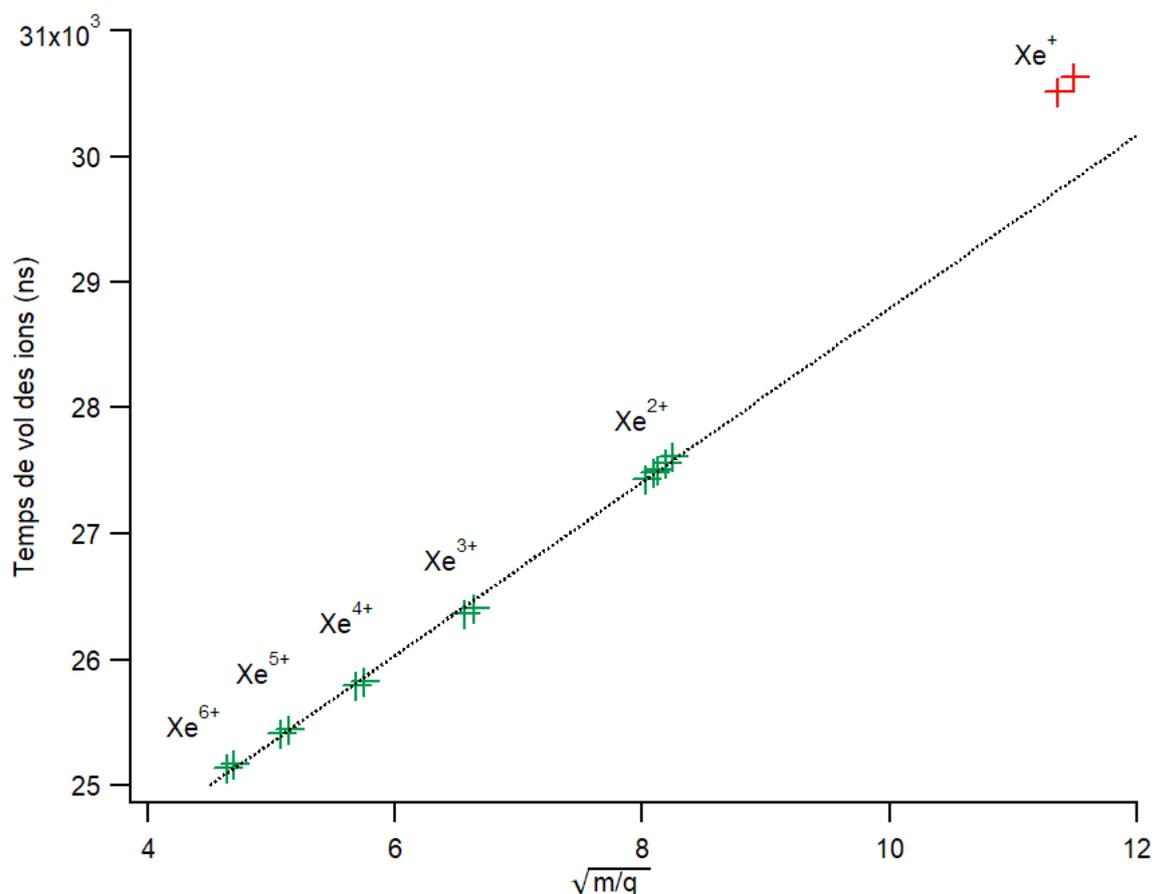


Figure II.21. Courbe de calibration des temps de vol des ions en fonction de $\sqrt{m/q}$.

Mis à part les ions simplement chargés, on voit que l'ajustement par une droite reproduit bien les points expérimentaux. On obtient:

$$ToF = 689,24 * \sqrt{\frac{m}{q}} + 21900 \quad (\text{II.7})$$

Où les 21900 ns correspondent à la somme des 20 μs (offset ajouté pour distinguer les électrons des ions) et le temps $T_0 \sim 1900$ ns issu de la calibration.

On observe aussi que l'efficacité de détection des ions dépend de l'énergie des photons. La valeur de 9,1% obtenue à 135 eV passe à 3,5% pour des énergies de 220 et 350 eV. Ceci voudrait dire que les ions multiplement chargés sont moins bien détectés. Ces derniers acquièrent des vitesses plus élevées. On observe donc un resserrement des pics à partir de la charge 4.

Le deuxième aimant creux dont l'ouverture est plus grande (4 mm) a aussi été testé pour la détection des ions Xe^{n+} . On observe cette fois ci que la résolution sur les ions est moins bonne et les différents isotopes ne sont plus distinguables. Néanmoins, les pics entre les différents états de charge sont bien séparés et ceci est largement suffisant pour nos analyses et nos

filtrages. On remarque aussi que l'efficacité de détection des ions est plus élevée que précédemment et on trouve une valeur trois fois supérieure à l'efficacité trouvée avec l'aimant précédant à cette même énergie. On note également que cette efficacité est constante et ne dépend plus de l'énergie des photons contrairement à précédemment. On peut en conclure que les zones d'interactions vues par les spectromètres d'électrons et d'ions ne se recouvrent pas parfaitement. Comme la zone vue pour les électrons dépend du grandissement de la bouteille magnétique (et donc de l'intensité du champ magnétique dans la zone d'interaction) et que la zone vue pour les ions de la taille du trou dans la pièce polaire, on doit trouver un compromis sur la position de l'aimant qui permette de préserver une bonne résolution sur les électrons et d'accélérer les ions pour les extraire efficacement. Le réglage est d'autant plus critique que le trou de l'aimant est petit et peut expliquer que l'on ait perdu les ions les plus chargés.

Le filtrage du spectre d'électrons suivant l'état de charge de l'ion final est représenté dans la figure II.22. L'énergie des photons ici est de 350 eV et on arrive à détecter des ions de charge 6^+ . Le spectre en noir représente le spectre de tous les électrons détectés sans appliquer de filtrage. On y aperçoit un pic à ~ 280 eV correspondant aux photoélectrons de la couche 4d. On peut voir aussi de nombreux pics d'énergie inférieure à 50 eV qui correspondent aux pics Auger après ionisation en couche 4d. On sélectionne par la suite les électrons détectés en coïncidence avec chaque ion final Xe^{n+} .

Le spectre en orange correspond à l'état final Xe^+ . Le nombre de coups détectés est très faible (~ 200 coups) en comparaison avec l'intensité du signal des électrons non filtrés (~ 80000 coups). On y voit trois pics à 323, 327 et 338 eV qui correspondent à l'émission d'un électron de la couche de valence. Même avec un zoom, Ces pics restent difficilement distinguables sur le spectre en noir (spectre non filtré) car ce signal est tellement faible qu'il est noyé dans le bruit de fond. Ce filtrage permet donc d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit.

Le signal en rouge correspond aux ions finaux doublement chargés. Ce signal est intense et montre que ces états finaux sont principalement peuplés par le déclin simple Auger du trou 4d. Le spectre en bleu correspond aux ions finaux triplement chargés qui sont peuplés par un déclin double Auger du trou 4d et 4p.

Les ions Xe^{4+} sont peuplés par le déclin du trou $4p^{-1}$ et $4s^{-1}$ [Hik07]. Tandis que les ions Xe^{5+} sont seulement peuplés par des états $4s^{-1}$. La formation des ions Xe^{6+} est plus complexe.

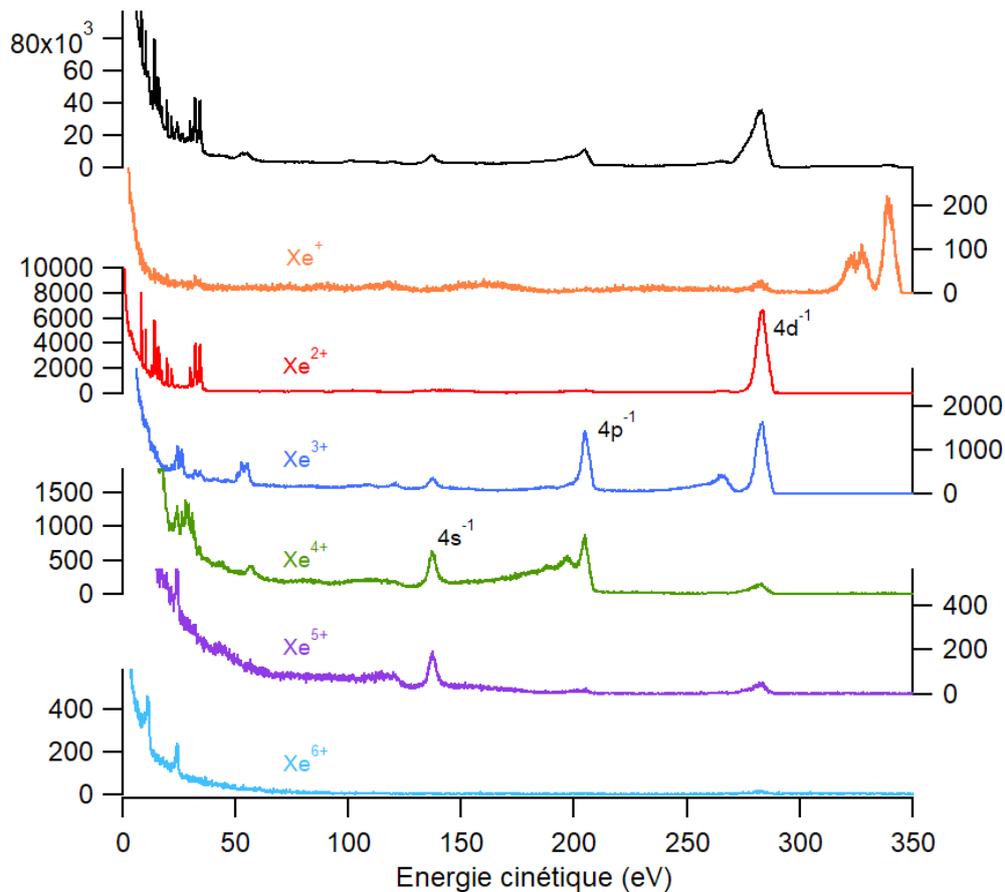


Figure II.22. Spectres d'électrons filtrés en fonction de l'état de charge de l'ion final. Le spectre noir représente tous les électrons détectés sans filtrage.

Nous avons vu que le filtrage par état final de la charge d'ion permet d'extraire le spectre électronique propre à chaque voie de désexcitation. Un autre avantage est la possibilité d'éliminer la plupart des fausses coïncidences qui peuvent polluer le vrai signal. Un exemple est illustré dans la figure II.23 où on peut voir deux matrices de coïncidences obtenues à 135 eV avec et sans filtrage d'ions. Le but est de voir le processus de double ionisation cœur-valence et son déclin par l'émission d'un électron Auger. Ce processus met en jeu trois électrons (deux photoélectrons et un électron Auger) et l'état final produit est un ion Xe^{3+} . La figure du haut représente la corrélation en énergie des électrons deux à deux (c'est-à-dire : (E_1, E_2) ; (E_1, E_3) ; (E_2, E_3)) dans tous les processus où trois électrons sont détectés (soit un événement avec (E_1, E_2, E_3)). Les deux lignes verticales entre 60 et 70 eV correspondent aux photoélectrons de la couche $4d_{3/2,5/2}$ en coïncidence avec un des deux électrons Auger : ce processus ne nous intéresse pas ici. Les lignes en diagonales dont la somme est ~ 45 eV correspondent au processus $4d^{-1}5p^{-1}$. Entre 30 et 35 eV et à ~ 20 eV on peut voir des lignes verticales qui viennent chevaucher les lignes diagonales du processus $4d^{-1}5p^{-1}$. Ces lignes verticales sont des lignes

parasites dues à de fausses coïncidences. Ces fausses coïncidences correspondent aux électrons du simple Auger de la couche 4d. Ce processus met en jeu deux électrons (un photoélectron et un électron Auger) et peuple des états de Xe^{2+} . Néanmoins ce signal est si intense que parfois un troisième électron parasite est créé et on se retrouve ainsi avec un évènement avec trois électrons ($E_1, E_2, E_{\text{parasite}}$) qui se superpose aux vrais évènements à trois électrons.

Le filtrage du spectre électronique avec les ions permet de pallier ce problème. Ceci est illustré dans la figure du bas où on peut voir que les lignes verticales parasites ne sont plus présentes ou, pour le moins, extrêmement atténuées. De plus, ce spectre filtré nous permet de distinguer les lignes verticales parasites de celles qui correspondent à de vrais processus physiques notamment celle à ~ 25 eV qui représente des états satellites (ionisation en couche 4d et excitation de l'électron 5s vers 6s). Le signal filtré est certes dix fois moins intense et dépend de l'efficacité de détection des ions mais ceci est compensé par un bien meilleur rapport signal sur bruit.

On peut aussi mieux distinguer les deux diagonales qui correspondent à la corrélation en énergie des deux photoélectrons $4d^{-1}5s^{-1}$. Ces dernières sont noyées par les lignes verticales parasites dans la figure du haut.

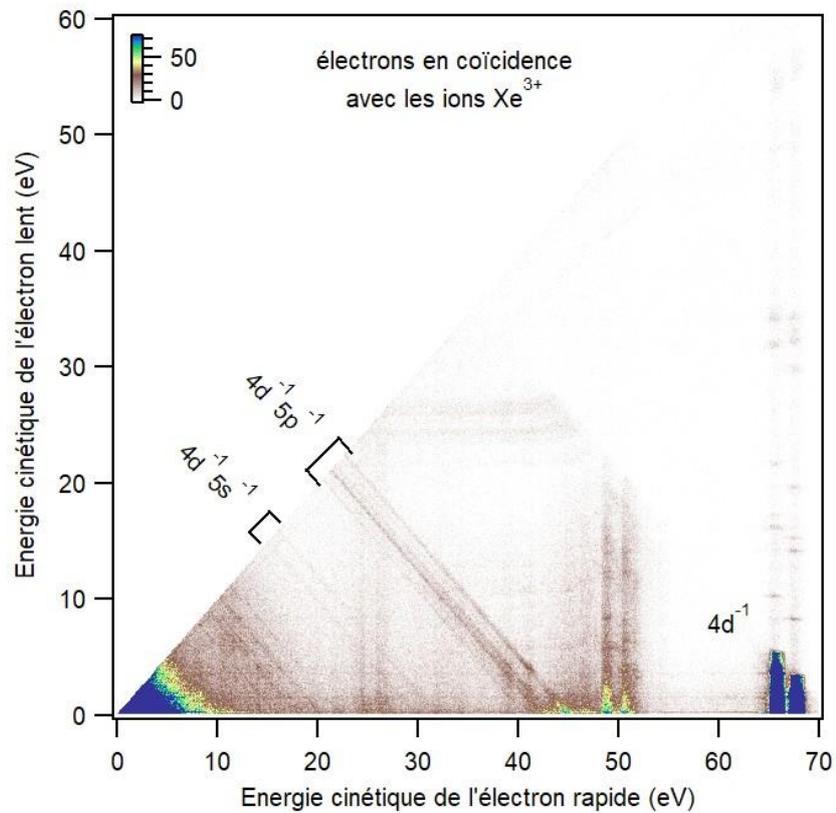
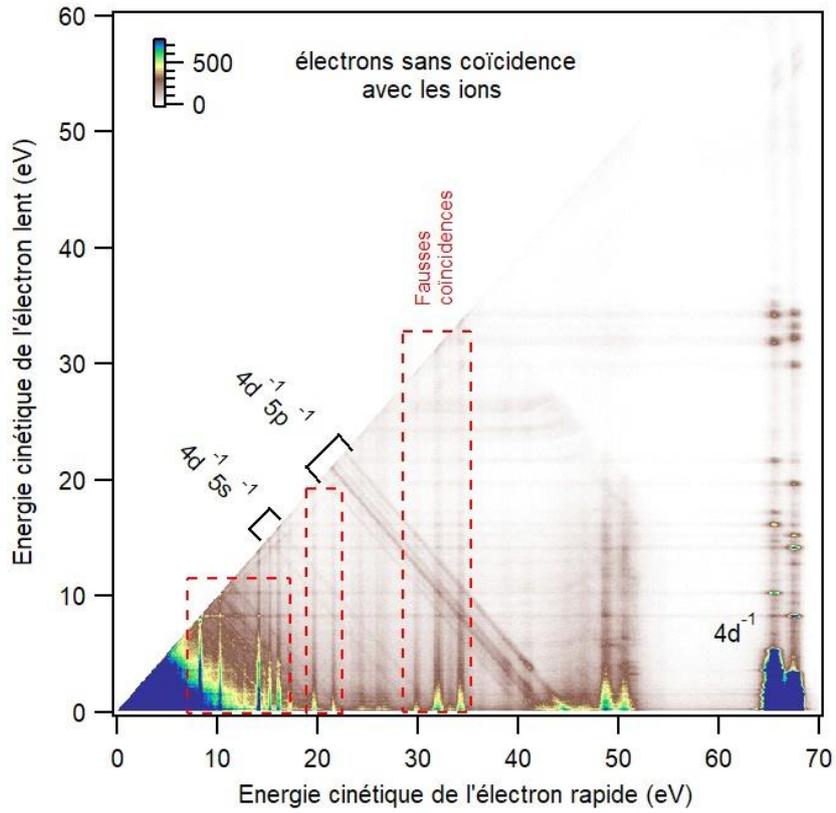


Figure II.23. Deux matrices de coïncidences obtenues à 135 eV avec et sans filtrage d'ions : la figure du haut représente la corrélation en énergie des électrons deux à deux dans tous les processus où trois électrons sont détectés et la figure du bas correspond aux électrons en coïncidence avec les ions Xe³⁺.

III Résultats : Le Potassium

Le potassium de symbole K (du latin *Kalium* et de l'arabe *qali*, alkali) est le 7^{ème} métal le plus abondant de la croûte terrestre [San08, Lid05]. Il a été découvert par le chimiste britannique Humphry Davy qui est parvenu à l'isoler par électrolyse de la potasse en 1808. Son point de fusion est à 63,38°C et le point d'ébullition est à 759°C [Lid05]. L'isotope dominant est le ³⁹K (93,26%) suivi du ⁴¹K (6,73%). L'isotope ⁴⁰K (0,0117%) est radioactif (période 1,277×10⁹ ans) et contribue pour moitié à la radioactivité naturelle du corps humain (~4000-5000 Bq).

Le cortège électronique du potassium comporte 19 électrons. La configuration électronique de l'état fondamental est 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s ²S_{1/2}. La configuration de cœur est celle de l'argon avec en plus un électron externe de valence en couche 4s : [Ar]4s. Cet électron est faiblement lié avec une énergie de première ionisation de seulement 4,34 eV [Kra15].

Des études spectroscopiques sur le potassium ont été menées dès les années 1930 [Bow28, Bow34, Kru37], et ont permis de cartographier les niveaux d'énergie du potassium neutre et des ions potassium Kⁿ⁺. Une vaste littérature existe et a été compilée par Sansonetti en 2008 [San08]. La plupart de ces expériences consistait à exciter ou ioniser le système par un arc électrique et à mesurer le rayonnement émis lors de la désexcitation à l'aide d'un spectrographe. En identifiant l'état fondamental et en attribuant correctement les différentes transitions énergétiques, il est possible de remonter aux niveaux d'énergies excités de l'atome K et des ions Kⁿ⁺. L'attribution des niveaux d'énergies se fait grâce à des calculs théoriques basés sur des méthodes semi empiriques. Les avancées récentes, sur le plan théorique et expérimental, ont permis d'affiner ces résultats. Le travail expérimental de Pettersen *et al.* [Pet07] a permis de mesurer plus de 120 nouvelles transitions dans K II (K⁺) qui ont été attribuées aux configurations 3p⁵3d¹, 3p⁵4f¹, 3p⁵5f¹ et 3p⁵6f¹. Une autre expérience a été menée par Alna'Washi *et al.* [Aln14] sur le synchrotron ALS (Advanced Light Source) à Berkeley qui repose sur la photoionisation d'un faisceau d'ions de K²⁺. Un des résultats importants de cette étude est que le seuil d'ionisation de K²⁺ dans son état fondamental est mesuré à 45,717 eV soit 0,089 eV en dessous de la valeur donnée dans les tables du NIST [Kra15] issu d'un calcul MCDF. Cela montre l'importance de garder un regard critique sur les résultats spectrographiques obtenus précédemment. Même si les transitions optiques sont mesurées très précisément, il est plus difficile d'extrapoler les seuils d'ionisation des ions si l'on n'a pas de séries de Rydberg bien visibles et on peut alors cumuler les erreurs en passant d'un degré

d'ionisation au suivant. Notre méthode, même si elle ne prétend pas à la même précision que la spectroscopie optique, permet d'éviter ce problème.

Nous présentons dans le tableau III.1 les seuils d'ionisation simple et multiple du potassium tirés du NIST [Kra15]. Suite aux travaux de Alna'Washi *et al.* [Aln14], les seuils d'ionisation supérieurs ou égaux à 3 doivent être abaissés de 89 meV par rapport à ces valeurs du NIST, comme expliqué ci-dessus. Les seuils d'ionisation en couches internes et de valence sont présentés dans le tableau III.2. Les énergies de liaison des trous $2p_{1/2,3/2}$ sont tirées des travaux de Jänkälä *et al.* [Jän06] et celui du $2s_{1/2}$ de nos propres expériences. Pour les couches moins profondes 3s et 3p, il faut tenir compte du couplage avec l'électron externe 4s. Le couplage avec un trou en couche 3s donne deux niveaux 3S et 1S comme le montre les travaux de Palaudoux *et al.* [Pal15]. Le couplage de la couche 3p avec la couche 4s donne naissance à plus d'états comme on peut le voir dans la figure III.1(c) de la référence [Mää07]. On y distingue au moins cinq états répartis entre 24,4 et 25,1 eV. L'état de plus faible énergie est le $2p^{-1} \ ^3P_2$.

Seuils d'ionisation multiple	Energie (eV)
K^+ (1S_0)	4,340
K^{2+} ($^2P_{3/2}$)	35,965
K^{3+} (3P_2)	81,768 - 0,089
K^{4+} ($^4S_{3/2}$)	142,685 - 0,089
K^{5+} (3P_0)	225,345 - 0,089
K^{6+} ($^2P_{1/2}$)	324,785 - 0,089

Tableau III.1. Seuils d'ionisation simple et multiple du potassium. Source: NIST Atomic Spectra Database [Kra15]. Notez que les valeurs données par le NIST pour les seuils d'ionisation avec n plus grand que 3, sont surestimées de 89 meV si on tient compte de la mesure de Alna'Washi *et al.* [Aln14], voir le texte.

Ionisation simple	Energie (eV)
$3p^{-1} (^3P_2)$	24,488
$3s^{-1} (^3S)$	40,742
$3s^{-1} (^1S)$	41,100
$2p_{3/2}^{-1}$	300,58
$2p_{1/2}^{-1}$	303,39
$2s_{1/2}^{-1}$	385

Tableau III.2. Seuils d'ionisation en couche interne et de valence dans le potassium.

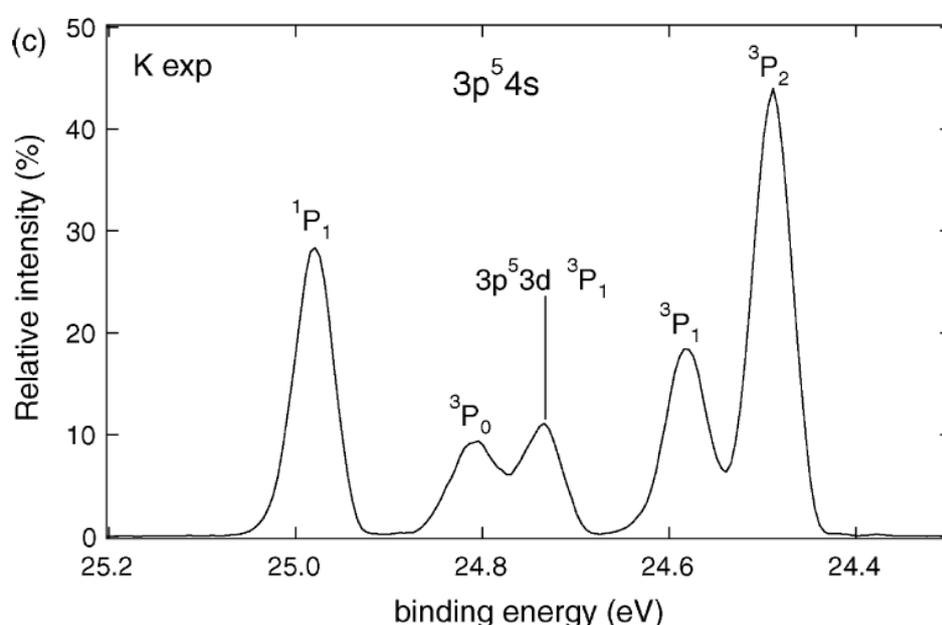


Figure III.1. Spectre de photoélectrons issu de l'ionisation en couche 3p du potassium. Note : il s'agit de la figure 1(c) de la référence [Mää07].

III.1. Spectroscopie des ions K^{n+}

Les coïncidences électrons-électrons nous permettent d'accéder directement à la spectroscopie des ions K^{2+} , K^{3+} , K^{4+} et ceci en détectant tous les électrons qui sont émis lors de la photoionisation multiple et en mesurant leurs temps de vol. La réaction est la suivante :



où $h\nu$ correspond à l'énergie de photon et N au nombre d'électrons émis ($N=2, 3$ ou 4). Les données expérimentales sont enregistrées sous la forme de listes qui regroupent les temps de vol des électrons pour chaque événement de photoionisation. Il est donc possible d'étudier

séparément la spectroscopie de chaque ion K^{N+} en sélectionnant les évènements où N électrons sont détectés. Les énergies de liaison E_{BE} (Binding Energy) des divers états de l'ion K^{N+} sont calculées comme suit :

$$E_{BE} = h\nu - \sum E_i \quad (III.2)$$

où E_i correspond à l'énergie cinétique du « i »^{ème} électron émis et $h\nu$ est l'énergie de photon.

a) Spectres expérimentaux des états multiplement chargés

Les figures III.1, III.2 et III.3 représentent les spectres expérimentaux des ions K^{2+} , K^{3+} et K^{4+} respectivement. Ces histogrammes sont obtenus en sommant l'énergie cinétique des N électrons détectés en coïncidence à différentes énergies de photon et sont tracés en fonction de l'énergie de liaison par rapport à l'état fondamental de l'atome K neutre. Ces mesures sont systématiquement comparées aux valeurs tabulées dans le NIST qui sont représentés par des traits verticaux.

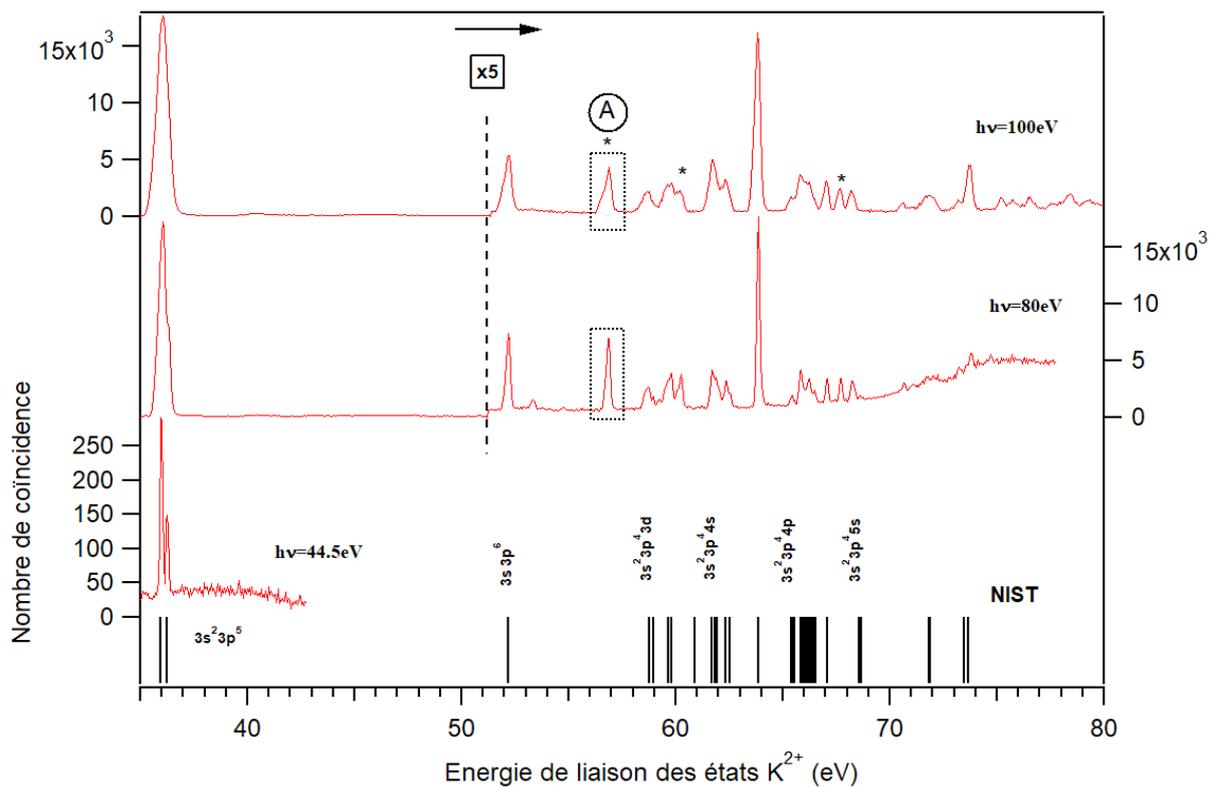


Figure III.1. Histogramme représentant la somme en énergie de deux électrons détectés en coïncidence (convertie en énergie de liaison par rapport au potassium neutre) et ceci à trois valeurs d'énergie de photons. Les barres verticales en noir représentent les valeurs tabulées dans les tables du NIST [Kra15]. Le pic de symbole « A » est attribué à l'état $3s^2 3p^4(^3P)3d^4D$.

Les états doublement ionisés du potassium sont présentés dans la figure III.1. La résolution expérimentale est déterminée par la résolution de notre spectromètre en temps de vol qui est moins bonne que la résolution qu'on peut atteindre sur l'énergie de photon (qui est, elle, rattachée à la performance de la ligne de faisceau PLEIADES). Comme la résolution absolue en énergie ΔE de la bouteille magnétique est meilleure pour des énergies cinétiques E faibles (résolution relative $\Delta E/E=1,6\%$), les différents groupes d'états sont bien mieux résolus en sélectionnant judicieusement l'énergie de photon de façon à être juste au-dessus de leur énergie de liaison. Pour une énergie de photon de 44,5 eV, les doublets de l'état fondamental $K^{2+} 3s^2 3p^6$ $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ sont bien résolus. On observe un écart spin-orbite de $0,26 \pm 0,02$ eV ce qui correspond bien à la valeur 0,26848 eV de la littérature [Kra15]. Pour une énergie de photon de 80 eV et 100 eV le doublet n'est certes plus résolu mais nous pouvons néanmoins avoir accès aux états d'énergie supérieure. À 80 eV, on peuple les états $3s^1 3p^6$, $3s^2 3p^4 3d^1$, $3s^2 3p^4 4s^1$, $3s^2 3p^4 4p^1$ et $3s^2 3p^4 (3P) 5s^1$. On peut remarquer une augmentation du bruit de fond pour les hautes énergies de liaison ($E_{BE} > 70$ eV) qui est dû aux fausses coïncidences impliquant des électrons de basses énergies générés sur les surfaces. À 100 eV, nous observons en plus les états $3s^2 3p^4 (^1D) 5s^1$ et $3s^2 3p^4 (^3P) 3d^1$. Pour une énergie de photon de 80 eV et de 100 eV on peut observer très clairement la présence d'un pic à $56,83 \pm 0,03$ eV (que nous avons noté « A »), dont l'intensité est comparable au pic $3s^1 3p^6$, mais qui n'est pas inclus dans les tables de référence du NIST. D'autres pics non tabulés dans les tables du NIST sont marqués par un astérisque « * ».

La figure III.2 représente les états triplement ionisés du potassium obtenus en sélectionnant les événements où trois électrons sont détectés en coïncidence. Le spectre obtenu avec une énergie de photon de 100 eV ne nous permet pas de résoudre le terme 3P de la configuration fondamentale $3s^2 3p^4$. Le seuil de triple ionisation étant à 81,7 eV, nous avons fixé l'énergie de photon à 180 eV afin d'observer les états fondamentaux et excités des ions K^{3+} produits.

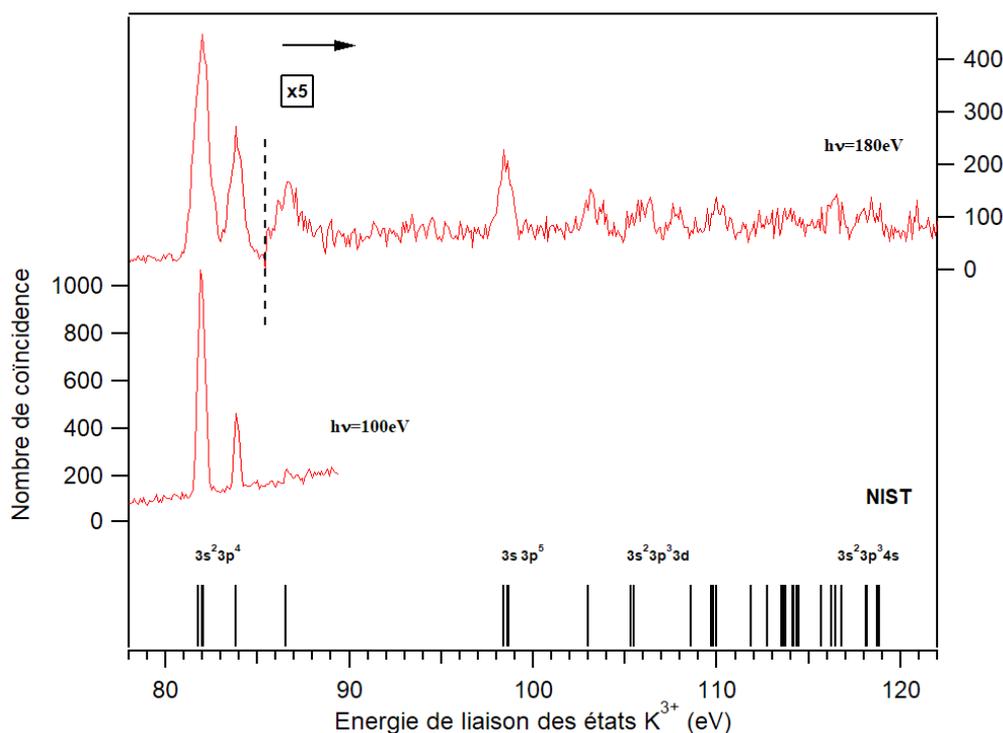


Figure III.2. Histogramme représentant la somme en énergie de 3 électrons détectés en coïncidence (convertie en énergie de liaison pas rapport au potassium neutre).

Afin de mieux distinguer ces états excités, nous avons appliqué un agrandissement (x5) au-dessus de 85 eV, sur la figure III.2 à 180 eV, pour pouvoir distinguer un pic à $\sim 98,5$ eV qui représente le groupe d'états associés à la configuration excitée $3s^1 3p^5$. Les états d'énergies plus élevées sont encore moins distinguables. On pourrait croire, dans un premier temps, que ce signal faible est dû à une mauvaise détection des 3 électrons due à l'efficacité limitée des détecteurs MCP. On verra dans le chapitre suivant que ce n'est pas le cas et qu'on arrive à avoir un signal significatif pour les états de K^{3+} qui suivent le déclin Auger du trou 2p. En effet, la véritable raison qui explique ce faible taux de comptage est due au fait qu'à 180 eV on n'ionise pas les électrons en couche L. Avec cette énergie de photon on arrive à ioniser seulement la couche 3p (18,3 eV) et la couche 3s (34,8 eV). La triple ionisation est un processus qui ne passe pas ici par le déclin Auger d'un trou en couche L mais par un processus moins probable impliquant seulement des corrélations entre électrons de valence.

La figure III.3 représente les états quadruplement chargés du potassium. L'énergie de photon choisie est de 320 eV et permet à présent d'ioniser des électrons en couche 2p. Il s'ensuit des processus de désexcitation Auger complexes qu'on analysera plus en détail dans la section suivante. Cette figure a été obtenue en sélectionnant tous les événements d'ionisation où 4 électrons sont émis. Nous obtenons ainsi les états fondamentaux et excités des ions K^{4+} produits.

Le premier groupement d'états avec une énergie de liaison comprise entre 140 eV et 150 eV correspond à la configuration $3s^23p^3$. Le premier pic correspond au quadruplet $^4S_{3/2}$ qui est assez bien isolé du pic suivant situé 3 eV plus haut et qui regroupe le doublet non résolu $^2D_{3/2,5/2}$ suivi par le doublet $^2P_{1/2,3/2}$. On remarque qu'on trouve aussi des états excités dont l'énergie de liaison est comprise entre 160 eV et 170 eV et dont la configuration électronique est du type $3s^3p^4$ et $3s^23p^23d$.

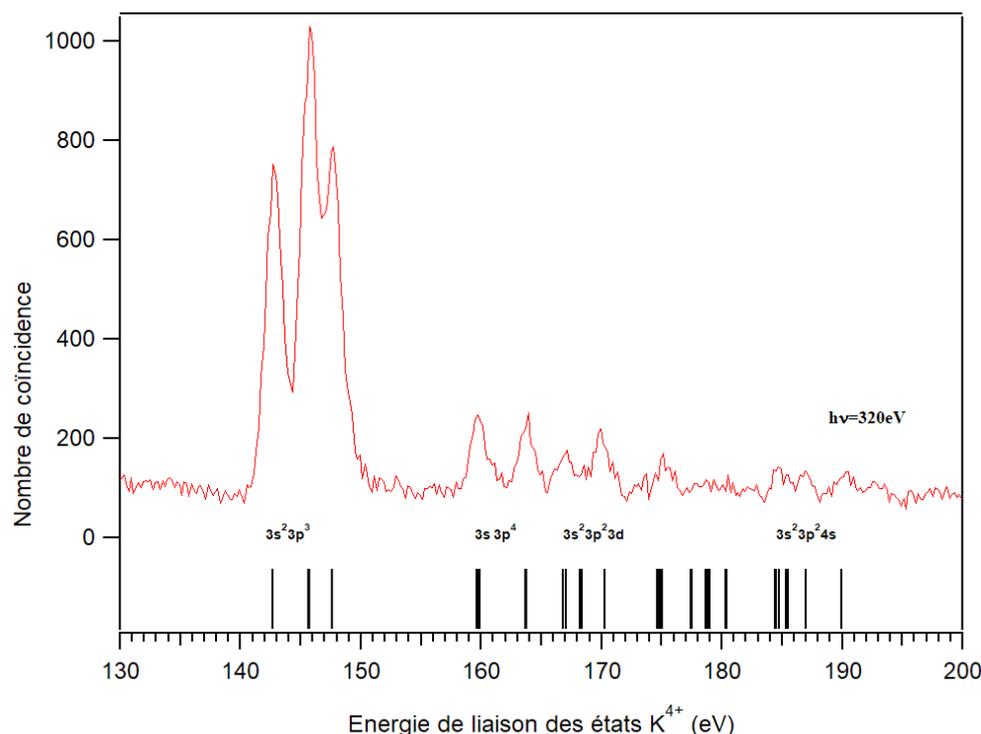


Figure III.3. Histogramme représentant la somme énergie de quatre électrons détectés en coïncidence (convertie en énergie de liaison par rapport au potassium neutre).

b) Attribution de l'état K^{2+} inconnu

Intéressons-nous maintenant à l'attribution du pic « A » à 56,83 eV (figure III.1). Une première approche consiste à faire une analogie entre les états K^{2+} et Rb^{2+} qui sont présentés dans la figure III.4. En effet, le rubidium se situe juste en dessous du potassium dans la colonne des alcalins et sa configuration électronique est $Rb [Kr]5s$. On peut noter que l'écart en énergie spin-orbite est plus important dans le Rb. On voit aussi qu'il y a plus de valeurs tabulées dans le cas du Rb^{2+} . En effet, les valeurs tabulées pour le K^{2+} sont tirées principalement de trois expériences qui remontent aux années 1930 : les mesures de Bowen [Bow28], de Bruin [Bru29] et Ekefors [Eke31]. Le cas est différent pour le Rb car, si la première mesure a été faite en 1938 [Tom38], des mesures plus récentes (donc plus précises) ont été menées par Reader *et al.*

[Rea72] et par Hansen *et al.* [Han72] dans les années 1970 ce qui peut expliquer une meilleure identification et attribution des états.

Dans la figure III.4, on remarque que le pic « A » du potassium, qui n'est pas attribué, a pour analogue le pic « B » du rubidium dont l'énergie de liaison est de 50,6 eV que les tables de référence attribuent à la configuration $4s^2 4p^4 (^3P) 4d ^4D_J$ ($J=1/2, 3/2, 5/2, 7/2$). Cela suggérerait que l'attribution du pic « A » est $3s^2 3p^4 (^3P) 3d ^4D$.

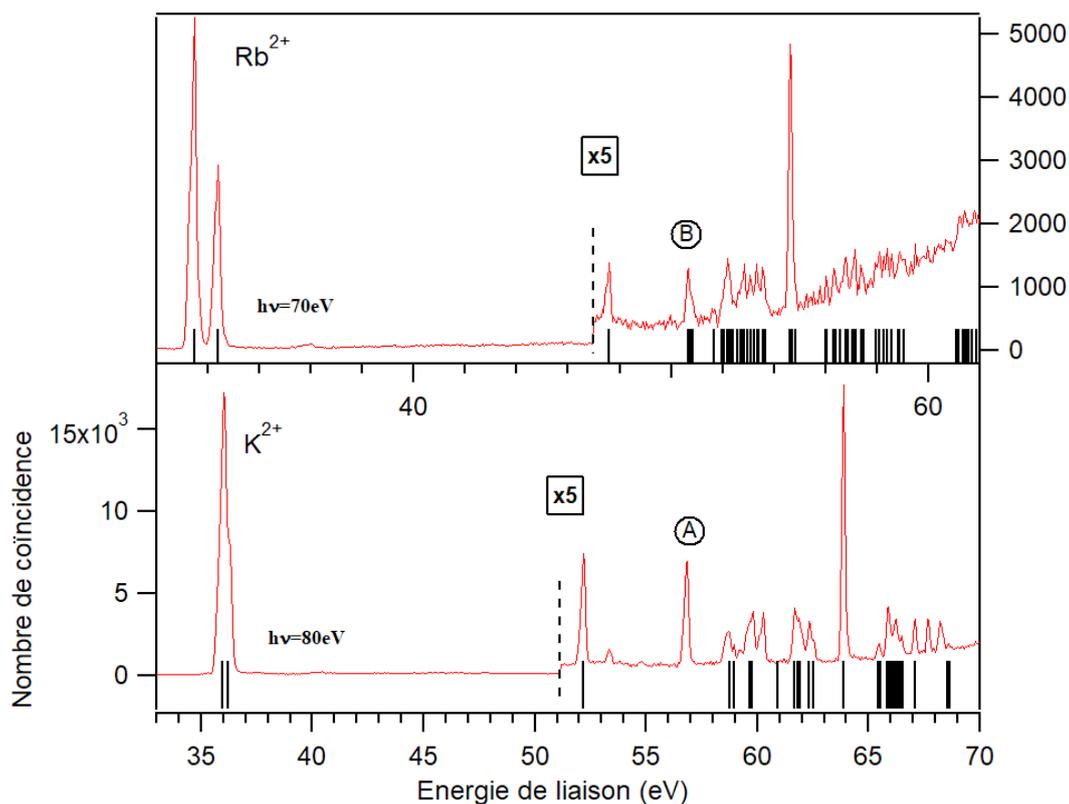


Figure III.4. Comparaison entre les niveaux d'énergie de K^{2+} et de Rb^{2+} . On peut voir que le pic « B » dans le spectre du rubidium est bien tabulé dans les données du NIST [Kra15] contrairement au pic « A ».

Une autre analogie peut être faite cette fois ci avec l'argon simplement ionisé qui est isoélectronique avec K^{2+} . Les niveaux d'énergie de l' Ar^+ tabulés dans le NIST incluent en effet la configuration $3s^2 3p^4 (^3P) 3d ^4D$. Il est intéressant de noter que cet état n'a pas été observé par les techniques de spectroscopie électronique conventionnelles de haute résolution que cela soit en utilisant une lampe à hélium [Lun94] ou sur synchrotron [Kik96]. La raison est que la photoionisation de l'état fondamental de l' Ar 1S va peupler majoritairement des états de symétrie 2P et 2S . La faible population de Ar^+ $3s^2 3p^4 (^3P) 3d ^4D$ produite par photoionisation a été détectée par la technique des électrons de seuil où cet état est, cette fois ci, peuplé à l'énergie

de photon de 32,21 eV par l'autoionisation d'un atome d'argon doublement excité Ar^{**} en émettant un électron de faible énergie [Hal89].

Un autre argument est bien sûr de faire des calculs ab initio des niveaux d'énergie de K^{2+} . Nos collègues de l'université d'Oulu (groupe de Kari Jänkälä) ont fait, d'une part, des calculs non relativistes « Multiconfiguration Hartree-Fock » (MCHF) où les fonctions d'onde Hartree-Fock sont calculées grâce au code de COWAN [Cow81] et, d'autre part, des calculs relativistes de type « Multiconfiguration Dirac-Fock » (MCDF) avec des fonctions d'onde relativistes calculées à partir du code de calcul GRASP2K [Par96].

Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure III.5 qu'on compare à la fois avec le spectre expérimental et aussi avec les niveaux d'énergie tabulés dans le NIST. Les niveaux d'énergies calculés par MCHF et MCDF ont été décalés de 1,04 eV et 1,94 eV respectivement afin de s'ajuster avec le niveau $\text{K}^{2+} 3s^1 3p^6 \ ^2\text{S}$ mesuré expérimentalement. Les lignes rouges relient les états tabulés dans le NIST avec leurs équivalents dont l'énergie est calculée cette fois ci par MCHF et MCDF. Les lignes bleues relient les niveaux d'énergie de configuration $3s^2 3p^4 3d$ qui ne sont pas répertoriés dans le NIST. Les lignes vertes relient des états dont l'identification par MCHF et MCDF est différente. On constate qu'en dessous d'une énergie de liaison de 65 eV, les calculs sont en assez bon accord avec les niveaux d'énergie tabulés dans le NIST. Cependant, on peut voir clairement que les calculs MCDF et MCHF prédisent un niveau d'énergie situé à ~57 eV qui n'est pas inclus dans les tables du NIST mais qui est mesuré expérimentalement (pic « A »). Les deux calculs attribuent cet état à la configuration $3s^2 3p^4 \ (^3\text{P}) 3d \ ^4\text{D}$. Pour une énergie de liaison supérieure à 65 eV, l'accord entre les calculs et les valeurs du NIST est moins bon. On peut voir sur le spectre expérimental la présence d'un pic à ~67,5 eV non tabulé dans le NIST.

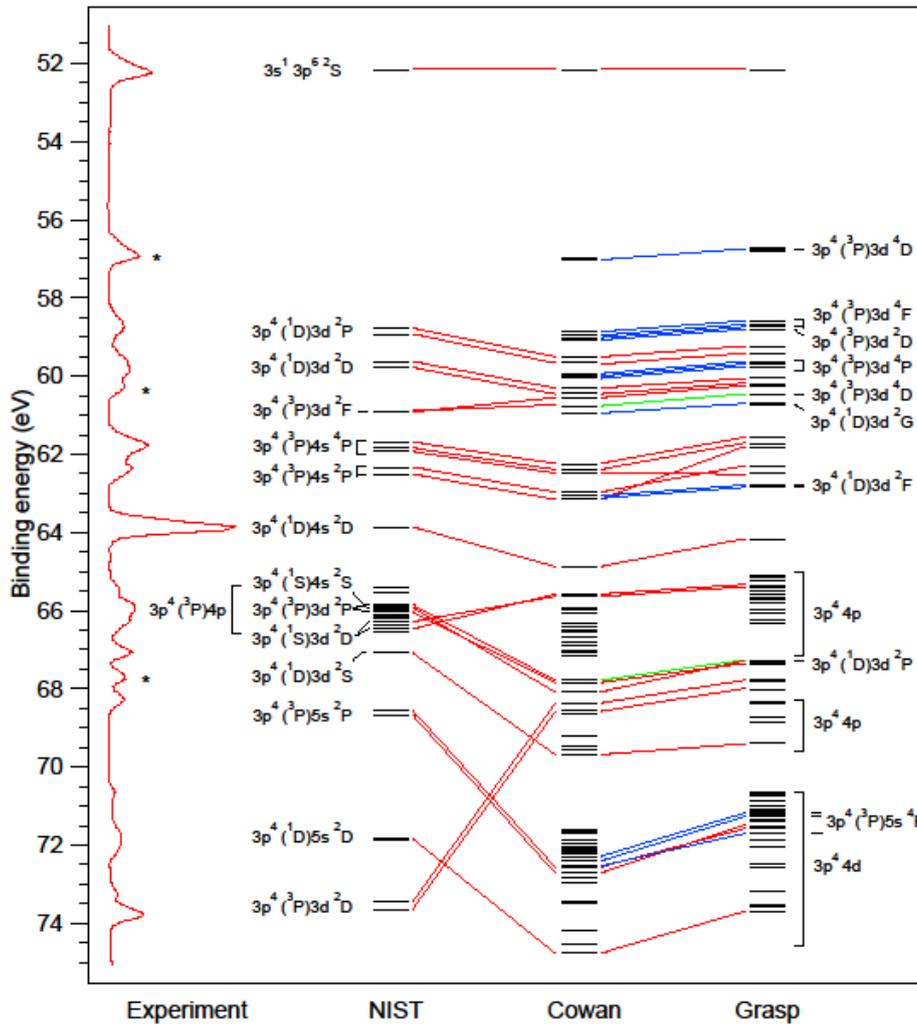


Figure III.5. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données de NIST [Kra15] et les calculs MCHF (code Cowan) et MCDF (code GRASP).

Malheureusement il est difficile d'attribuer la configuration électronique de cet état car les calculs MCHF et MCDF donnent des résultats qui s'entremêlent : il est difficile de dire si cet état correspond à une configuration $3s^2 3p^4 3p$ ou $3s^2 3p^4 (1D) 3d^2 P$. Les calculs prédisent aussi l'existence d'une forêt d'états de configuration $3s^2 3p^4 4d$ d'énergie de liaison 70-75 eV. On peut en effet distinguer sur cette gamme d'énergie quelques structures sur le spectre expérimental. Cela montre que les états qui sont attribués à la configuration $3p^4 (3P) 3d^2 D$ dans le NIST devraient plutôt appartenir à la configuration $3s^2 3p^4 4d$ (ou $3s^2 3p^4 5s$).

On notera aussi qu'un autre travail théorique mené par Wilson *et al.* [Wil00] et dans lequel les niveaux d'énergie et les forces d'oscillations ont été calculés pour K^{2+} , Ca^{3+} et Sc^{4+} a soulevé la nécessité de faire des mesures expérimentales plus poussées pour le K^{2+} .

III.2. Ionisation en couche 2p dans le potassium

a) Spectre de photoélectrons $2p^{-1}$ et satellites

Nous avons vu précédemment les différents niveaux d'énergie des ions K^{n+} qui peuvent être peuplés à différentes énergies de photon sans vraiment se préoccuper de leur processus de formation. Dans cette partie nous allons traiter les données à une seule énergie de photon (à 350 eV). L'analyse ici sera plus poussée que précédemment et nous allons cette fois essayer de tirer un meilleur profit des coïncidences. Nous allons regarder les processus de désexcitation suite à l'ionisation des couches internes des trous $2p^{-1}_{3/2}$ et $2p^{-1}_{1/2}$. Le spectre de photoélectrons a été mesuré pour la première fois en 1984 par M. S. Banna et A. R. Slaughter [Ban84].

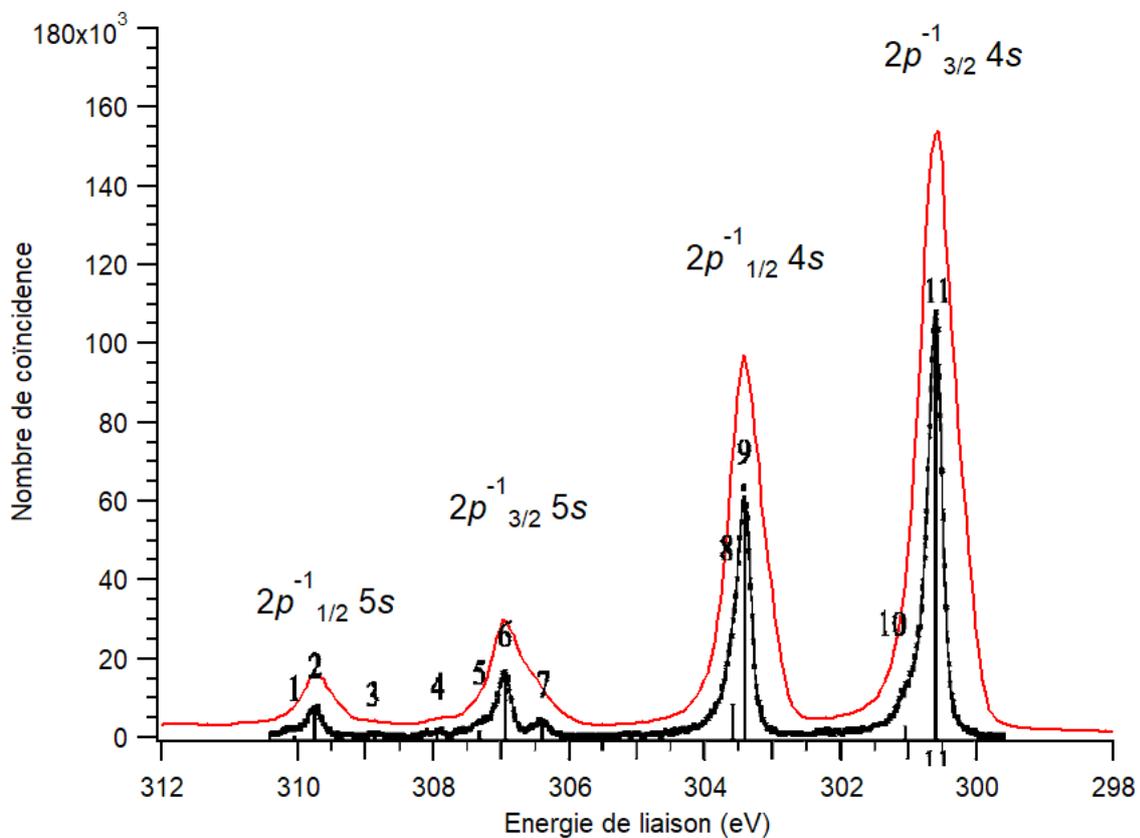


Figure III.6. Spectre de photoélectrons obtenu par le dispositif HERMES (en rouge) comparé à celui de la littérature mesuré avec un analyseur hémisphérique [Jän06] (en noir).

Dans la figure III.6, nous avons comparé le spectre de photoélectrons mesuré par HERMES avec un spectre mesuré avec un analyseur hémisphérique de haute résolution par K. Jänkälä [Jän06]. Il n'est pas surprenant de voir que le spectre mesuré dans [Jän06] a une meilleure résolution que le spectre mesuré par HERMES. Il est intéressant de remarquer que, en plus des pics caractéristiques des trous $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, dont les énergies de liaison sont

respectivement de 300,6 et 303,4 eV, il existe des pics satellites (ou shake-up) qui correspondent à des processus où le photon va à la fois ioniser un électron de la couche 2p et exciter l'électron 4s vers une orbitale non occupée de plus haute énergie. Plusieurs états satellites ont été mesurés dans [Jän06] dans lesquels l'électron 4s est excité vers les états 5s ou 4p ; un laser a aussi été utilisé pour exciter l'électron 4s vers la couche 5p et faire mieux ressortir les '*conjugate shake-up*' du type 2p⁻¹5p. Pour notre cas, nous allons nous intéresser aux satellites les plus intenses c'est-à-dire les états 2p⁻¹5s (c'est-à-dire ionisation d'un électron en couche interne 2p et excitation simultanée de l'électron 4s → 5s par un seul photon). Notons que ces états satellites sont faibles dans le cas des gaz rares car on doit exciter un électron de valence fortement lié, alors que la structure électronique des métaux alcalins fait que l'électron de valence peut changer d'orbitale de façon plus aisée quand un électron de couche L est ionisé (processus *shake-up*).

Les quatre processus d'ionisation initiaux que nous détaillerons sont ceux que nous résolvons et isolons dans notre expérience (voir figure III.6). Ce sont les suivants :



b) Bilan du déclin Auger multiple

L'avantage de l'expérience HERMES est que, malgré sa résolution moindre comparée aux spectromètres électrostatiques [Jän06], elle offre la possibilité de filtrer les différents processus de désexcitation Auger :



Avec N=1, 2 ou 3 et qui correspond respectivement à un simple, double ou triple Auger.

Charge finale de l'ion	Déclin Auger	Abondances (%)					
		$2p^{-1}_{3/2} 4s$ dans K	$2p^{-1}_{1/2} 4s$ dans K	$2p^{-1}_{3/2} 5s$ dans K	$2p^{-1}_{1/2} 5s$ dans K	$2p^{-1}_{3/2}$ dans Ar	$2p^{-1}_{1/2}$ Dans Ar
+2	Simple	64	63	54	50	90,4	90,7
+3	Double	30	30	37	39	9,4	9,1
+4	Triple	6	7	9	11	0,2	0,2

Tableau III.3. Proportions des ions finaux formés par déclin Auger. Elles sont obtenues à partir de spectres tels que ceux des figures III.7 et III.8 en tenant compte des efficacités de détection des électrons.

La figure III.7 présente le spectre en énergie du simple Auger, la somme des énergies des deux électrons Auger dans le processus du double Auger et enfin la somme des énergies des trois électrons émis lors du processus triple Auger. Cette figure peut être comparée à la figure III.8 qui représente aussi les spectres du simple, double et triple Auger dans le cas de l'argon. On remarquera que la forme générale des pics est assez similaire entre K et Ar. Néanmoins on remarque aussi que le taux de déclin par double et triple Auger est bien plus important dans le potassium que dans l'argon. Afin de pouvoir expliquer une telle différence, nous allons analyser en détail chaque spectre de simple, double et triple ionisation en faisant une analyse détaillée des coïncidences.

La proportion des ions K^{2+} , K^{3+} et K^{4+} formés par le déclin des trous $2p_{1/2,3/2}$ et les satellites par simple, double et triple Auger est exprimée dans le tableau III.3. On peut voir que, comme dans le cas de l'argon, c'est bien la désexcitation par simple Auger qui est dominante. Néanmoins on peut voir l'augmentation de la proportion du double et triple Auger qui est due à l'émission de l'électron externe ; nous allons détailler ce point dans les paragraphes suivants.

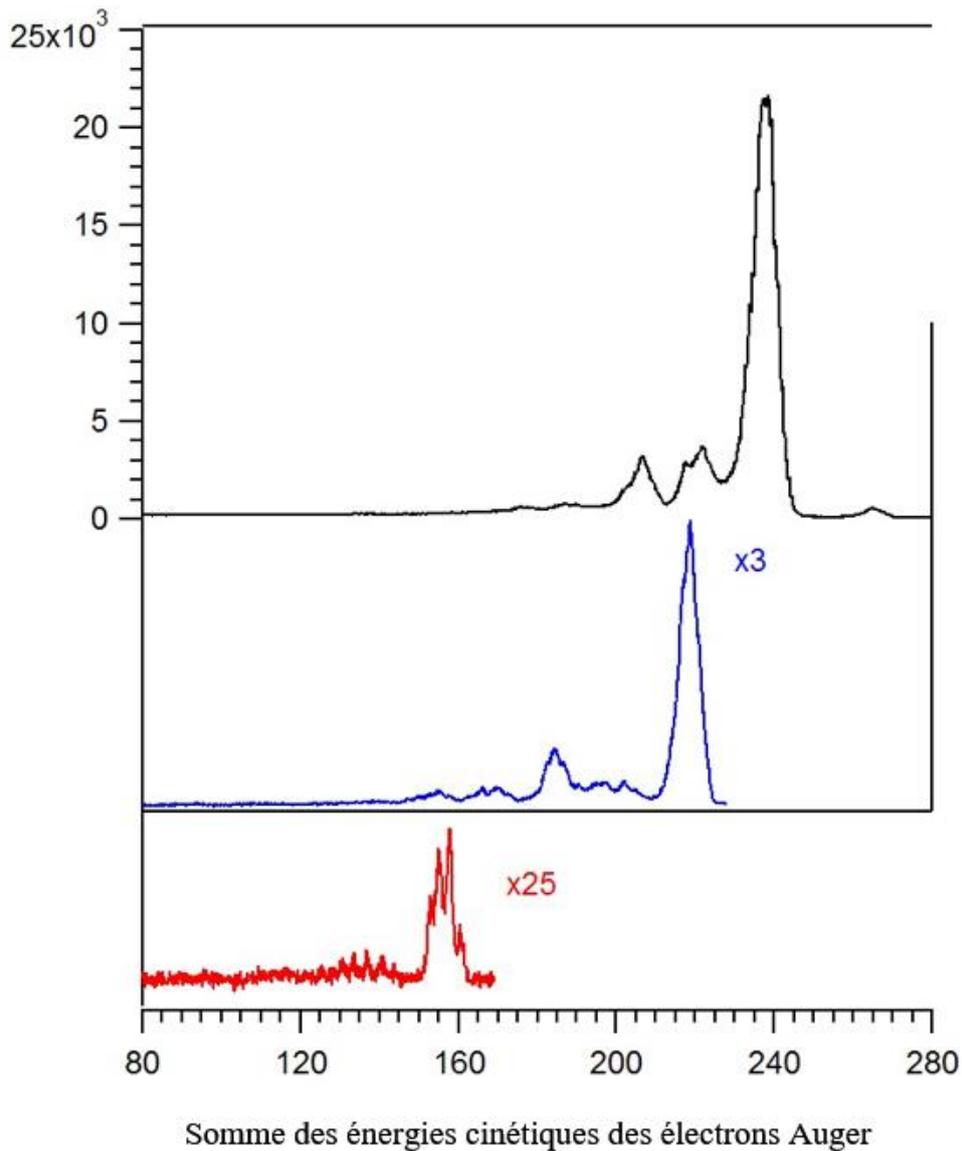


Figure III.7. Spectres Auger simple, double et triple (respectivement en noir, bleu et rouge) obtenus suite au déclin du trou 2p du potassium. Les spectres du double et triple Auger sont obtenus en sommant les énergies des électrons Auger émis. Les intensités des courbes sont repérées par l'échelle de gauche (le temps d'acquisition est de ~ 3 h). Le pas de discrétisation des histogrammes est de 100 meV. Un zoom par un facteur de 3 et de 25 est utilisé pour faire ressortir les spectres de doubles et triple Auger.

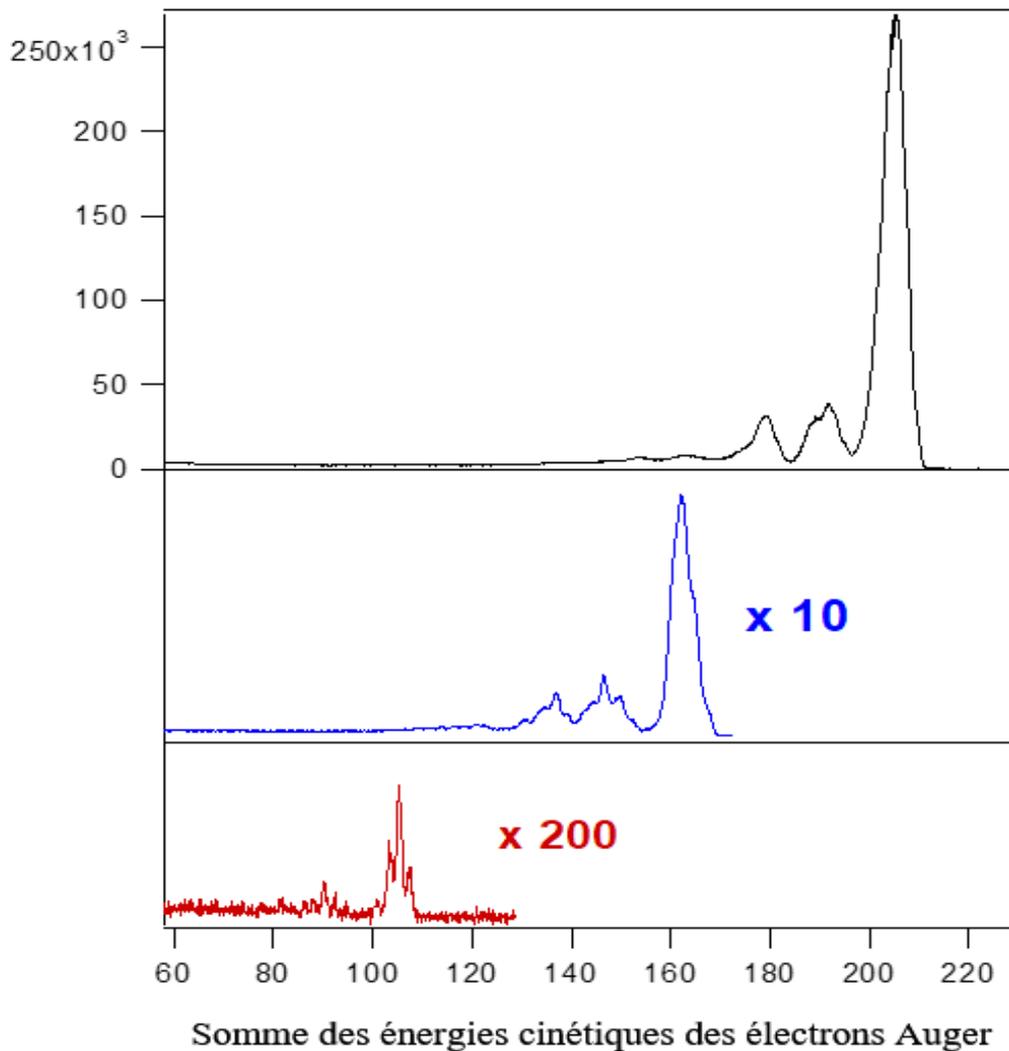


Figure III.8. Spectres Auger simple, double et triple obtenus suite au déclin du trou 2p de l'argon. Les conventions sont les mêmes que pour la figure III.7 sur le potassium. Cette figure est la figure 1 de la référence [Lab17].

c) Déclin par simple Auger

La figure III.9 montre le spectre des états finaux peuplés par déclin simple Auger tracé en fonction de l'énergie de liaison :

$$E_{BE} = h\nu - (E_{ph} + E_A) \tag{III.8}$$

Grace aux coïncidences, on peut sélectionner les évènements où un des électrons détectés a une énergie qui correspond au photoélectron $2p^{-1}_{3/2}$ (en rouge), au $2p^{-1}_{1/2}$ (en bleu) ou au shake-up : $2p^{-1}_{3/2} (4s \rightarrow 5s)$ (en vert) et $2p^{-1}_{1/2} (4s \rightarrow 5s)$ (en orange). On parvient ainsi à sélectionner et à suivre la désexcitation spécifique de chaque état initial (équations III.3 à III.6).

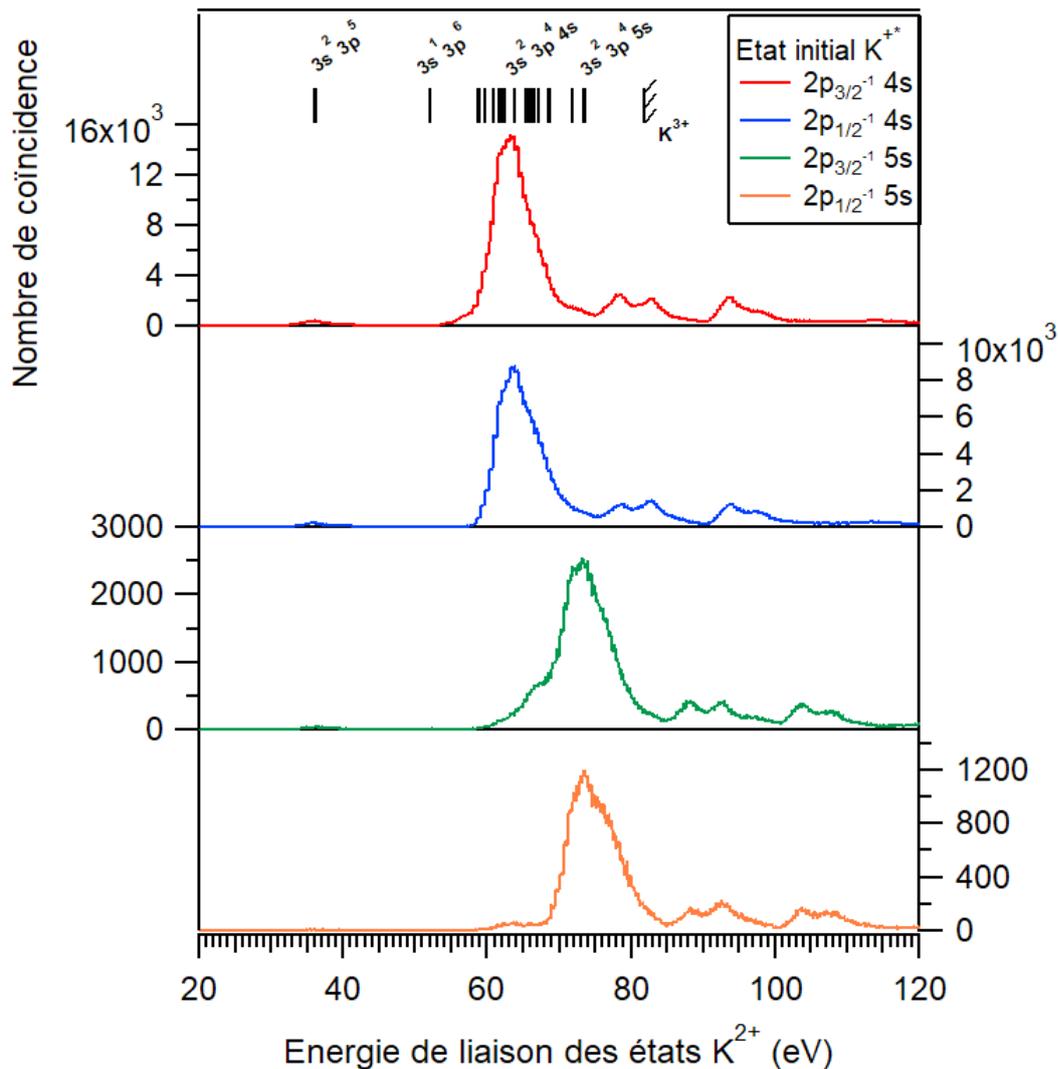


Figure III.9. Histogrammes des états finaux K^{2+} peuplés par simple Auger et filtrés en fonction de l'état initial $2p_{3/2}^{-1}$ (en rouge), $2p_{1/2}^{-1}$ (en bleu), $2p_{3/2}^{-1} 5s$ (en vert), $2p_{1/2}^{-1} 5s$ (en orange).

Un point intéressant qui est commun aux quatre courbes est le fait que l'état fondamental de l'ion K^{2+} $3s^2 3p^5$ n'est quasiment pas peuplé. L'état final dominant pour les déclins des trous $2p_{3/2,1/2}^{-1}$ est l'état de configuration $3s^2 3p^4 4s$ qui est un état excité de l'ion K^{2+} mais dont l'énergie de liaison est inférieure au seuil de triple ionisation. Le cas est légèrement différent pour le déclin des shake-up $2p_{3/2,1/2}^{-1} 5s$ dont l'état final est aussi un état excité situé en dessous du seuil de triple ionisation mais qui a cette fois ~ 10 eV de plus que l'état final des $2p_{3/2,1/2}^{-1}$. Grâce aux tables du NIST on sait que cet état excité a pour configuration $3s^2 3p^4 5s$. Cela montre que l'électron externe de valence, qu'il soit initialement en 4s ou en 5s, reste spectateur et c'est préférentiellement un électron de la couche 3p qui est émis lors du déclin simple Auger.

- Reconstruction du spectre Auger des trous 2p à partir du spectre Auger du cœur valence

Dans cette section nous allons voir qu'il est possible d'exploiter le spectre Auger du processus de double ionisation de cœur valence (qu'on détaillera plus loin) afin de reconstruire qualitativement les spectres d'Auger simples des trous 2p et des satellites (figure III.9). Pour cela, il suffit d'appliquer un décalage en énergie dont la valeur est calculée par la formule de Rydberg. Nous avons vu que l'état final dominant suite à un déclin Auger simple d'un trou 2p est un état doublement chargé avec deux lacunes en couche de valence $n=3$ et un électron qui reste spectateur sur sa couche 4s ou 5s (pour les états satellites). De ce fait, cet électron va voir un cœur triplement chargé et ressentir une charge $Z=3$. Il est donc possible de remonter au n^* et en déduire donc le défaut quantique $\delta=n-n^*$.

$$\Delta E = -Z^2 \frac{13.6}{n^{*2}} \quad (\text{III.9})$$

On trouve que le défaut quantique est le même pour tous les cas de figures, $\delta=1.5$. Les spectres sont particulièrement bien reproduits pour les états $2p_{1/2,3/2}^{-1} 4s$. Concernant les états satellites de plus haute énergie de liaison, on voit que le spectre Auger ainsi simulé à partir des résultats cœur valence n'est pas suffisant à lui seul. Pour le cas du $2p_{1/2}^{-1} 5s$ c'est la plage [74,6 ; 85,2 eV] du pic principal qui est sous-évalué. Cela peut s'interpréter par un processus shake-up, dans lequel l'électron initialement en couche 5s est promu en couche 6s lors du déclin Auger. Concernant le spectre $2p_{3/2}^{-1} 5s$ on constate qu'il manque la partie [60,8 ; 68,4 eV]. Cela peut être expliqué par le fait que cette partie correspond à un processus de shake-down où l'électron en couche 5s n'est plus spectateur mais va plutôt occuper la couche vide 4s d'énergie inférieure. Une autre raison pourrait venir de la contribution de l'état intermédiaire 7 de configuration $2p_{1/2}^{-1} 4p$ (voir figure III.6), que nous ne résolvons pas dans notre expérience et dont le déclin contribue à notre spectre expérimental (figure III.10).

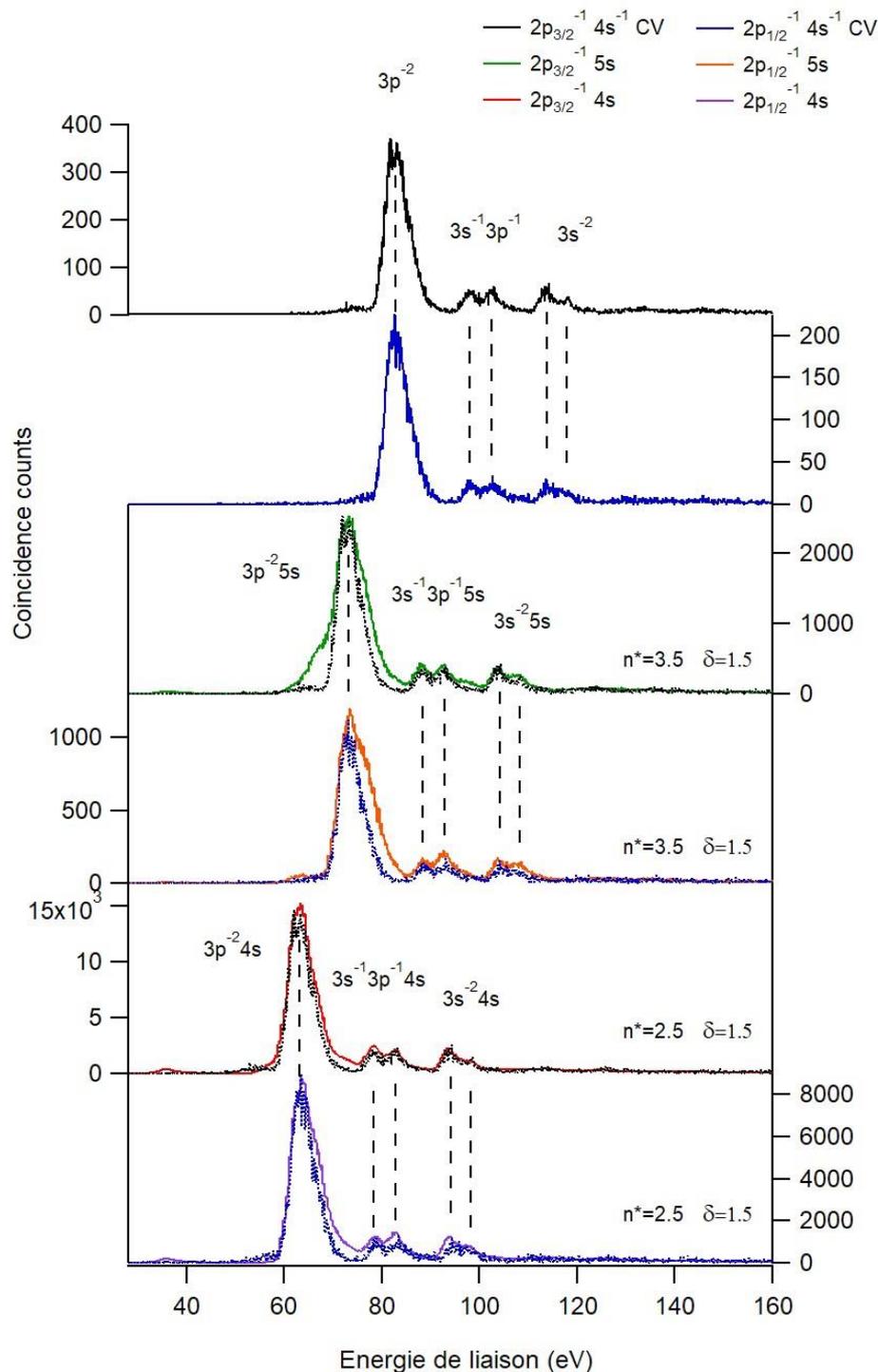


Figure III.10. Reconstruction du spectre Auger des trous $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ à partir du spectre Auger du cœur valence (en noir et en bleu). Les spectres en couleur des états K^{2+} formés par déclin Auger simple sont les mêmes que dans la figure III.9. Les spectres en pointillés sont une tentative de les reproduire à partir des spectres CV qui sont représentés au-dessus, et en les décalant suivant une estimation tirée de la formule de Rydberg, voir le texte. Cette comparaison montre que l'on peut attribuer les spectres Auger observés, et leur donner une configuration avec un cœur K^{3+} et un électron externe ($4s$ ou $5s$) qui est resté spectateur lors du déclin Auger. Ces configurations sont données sur la figure.

d) Déclin par double Auger

Le déclin d'un trou en couche interne par double Auger (c'est-à-dire $N=2$ dans l'équation III.7) peut être extrait des données en sélectionnant les évènements où trois électrons sont détectés en coïncidence.

- États finaux K^{3+} peuplés

Le spectre des états finaux de K^{3+} peuplés par les déclins des états de $K^+ 2p^{-1}_{3/2}, 2p^{-1}_{1/2}, 2p^{-1}_{3/2}5s, 2p^{-1}_{1/2}5s$ est présenté dans la figure III.11. L'axe des abscisses représente les énergies de liaison calculées par la relation suivante :

$$E_{3+} = h\nu - (E_{ph} + E_{A1} + E_{A2}) \quad (\text{III.10})$$

$h\nu$ est l'énergie de photon (350 eV) et E_{A1} et E_{A2} représentent respectivement les énergies des électrons Auger rapide et lent. E_{ph} est l'énergie cinétique du photoélectron.

Contrairement à ce qu'on a vu précédemment pour le déclin simple Auger vers des états K^{2+} , la figure III.11 montre que c'est bel et bien l'état fondamental du K^{3+} de configuration $3s^23p^4$ qui est majoritairement peuplé ici. Ceci est observé pour chacune des quatre courbes et cela montre que l'électron externe est cette fois-ci émis lors de la désexcitation. Cependant, la figure III.11 ne nous informe pas sur les détails concernant la désexcitation et notamment comment et à quel moment l'électron externe est émis. En regardant plus attentivement la figure III.11, on constate aussi la présence d'une bande d'états excités en dessous du seuil de quadruple ionisation qui est peuplée par le déclin des deux 'main lines' 2p (état initial $2p^{-1}_{3/2}4s$ ou $2p^{-1}_{1/2}4s$). L'énergie de liaison de ces états finaux K^{3+} de $\sim 118\text{eV}$ suggère une configuration $3s^23p^34s$ et donc un processus Auger spectateur, où un électron 3p vient combler le trou en 2p et deux électrons Auger sont émis de la couche 3p, l'électron 4s restant spectateur. Toutefois, l'intensité de ce processus est environ dix fois moins importante que le processus dominant peuplant l'état fondamental de K^{3+} .

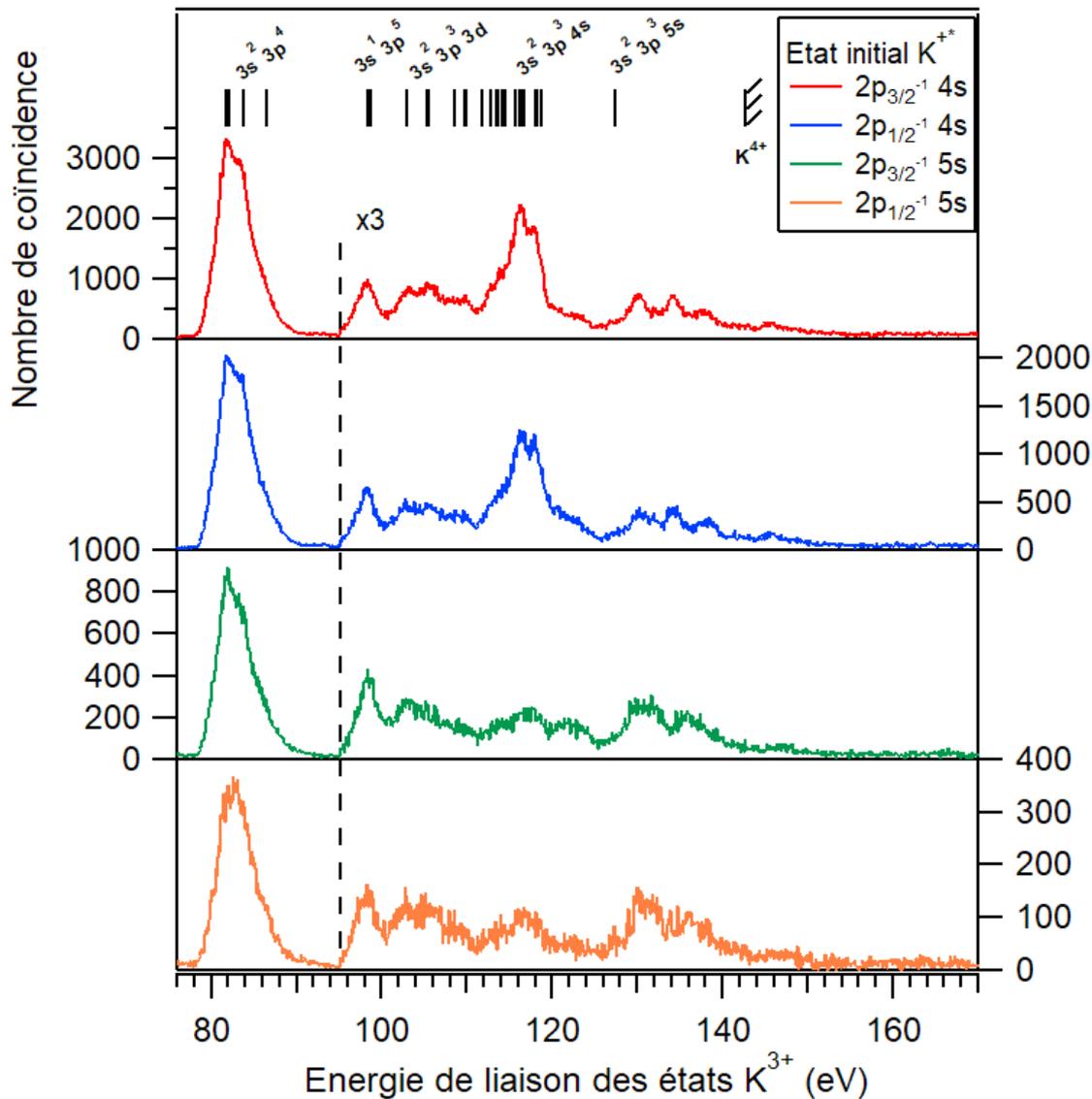


Figure III.11. Histogramme des états finaux K^{3+} peuplés par double Auger filtrés en fonction de l'état initial $2p_{3/2}^{-1}$ (en rouge), $2p_{1/2}^{-1}$ (en bleu), $2p_{3/2}^{-1} 5s$ (en vert), $2p_{1/2}^{-1} 5s$ (en orange).

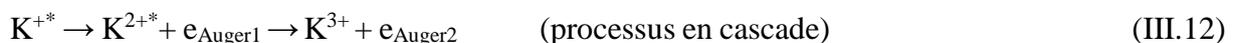
- Répartition d'énergie entre les deux électrons Auger : processus direct et en cascade

L'émission des deux électrons Auger peut se faire de deux manières bien distinctes.

La première est l'émission simultanée des deux électrons de la façon suivante :



La deuxième est l'émission des électrons en cascade c'est-à-dire étape par étape. Dans ce cas, un état intermédiaire doublement ionisé et dont l'énergie de liaison est supérieure au seuil de triple ionisation est peuplé.



La corrélation en énergie dans ces deux processus est complètement différente. En effet, lors d'un processus direct, les deux électrons peuvent se partager l'énergie de façon continue tandis

que dans le processus indirect chacun des deux électrons émis aura une énergie bien définie qui est propre à chaque transition et dépend de l'état intermédiaire K^{2+*} formé (III.12).

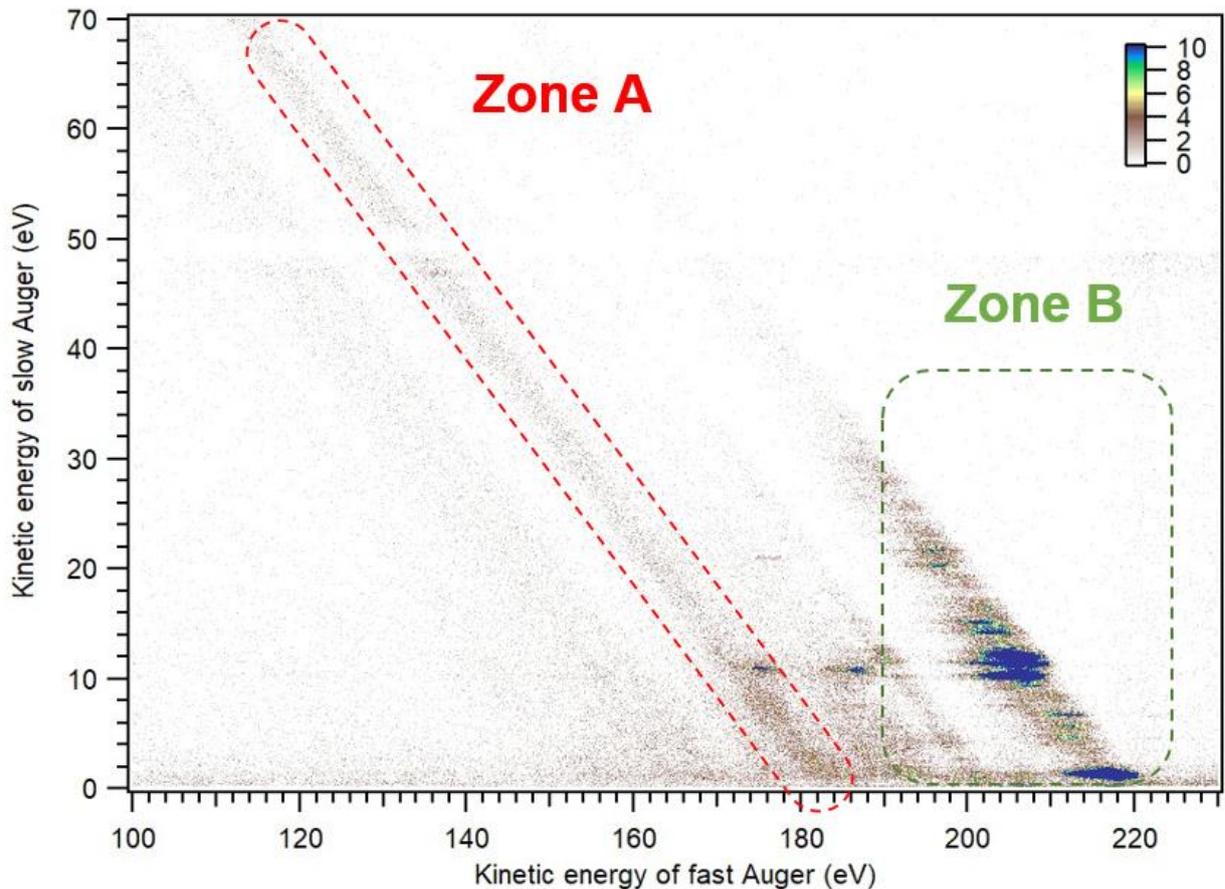


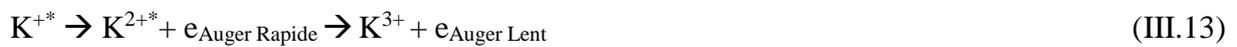
Figure III.12. Matrice 2D représentant la corrélation en énergie cinétique des deux électrons Auger émis lors du déclin du trou $2p_{3/2}$.

La détection des électrons Auger en coïncidence nous permet d'accéder à la corrélation en énergie entre les deux électrons émis. Nous traçons dans la figure III.12 l'énergie de l'électron rapide en fonction de l'énergie de l'électron lent sachant qu'un troisième électron dans la gamme d'énergie correspondant au photoélectron $2p_{3/2}$ a également été détecté. La première remarque est que l'on observe des lignes diagonales qui correspondent aux différents états finaux K^{3+} peuplés ici. On peut distinguer deux zones dans la figure III.12 :

A) Une zone qui correspond à un électron rapide dans la gamme [100 eV, 190 eV] et un électron lent dans la gamme [0, 90 eV]. Ici la corrélation électronique du double Auger direct prend la forme de diagonales avec une intensité continue le long de la ligne. Une diagonale particulièrement intense se situe à $E_{rapide} + E_{lent} = 180$ eV et correspond à l'état $3s^23p^34s$ qu'on avait commenté sur la figure III.11. Dans la figure III.13, nous avons filtré les données afin de ne garder que l'état final $3s^23p^34s$ et nous avons représenté en rouge la projection de l'intensité

le long de la diagonale. Cela nous permet de faire ressortir le partage en énergie des deux électrons dans ce processus et on voit que la courbe a une forme de « U » qui est caractéristique de la double émission directe. On en déduit que lors du déclin double Auger précédemment décrit : $K^{+*} (2p_{3/2}^{-1}4s) \rightarrow K^{3+} (3s^23p^34s) + 2 e_{Auger}$ où l'électron 4s est resté spectateur, on a affaire à un double Auger direct où les deux électrons Auger sont émis simultanément depuis la couche 3p et se partagent continûment l'énergie. On remarque aussi que l'état fondamental $3s^23p^4$ n'est pas peuplé par ce processus de double Auger direct.

B) Revenons à la figure III.12. Dans la seconde zone, délimitée par un électron rapide dans la gamme [190 eV, 230 eV] et un électron lent dans la gamme [0, 40 eV] on peut remarquer la présence d'ilots où le signal est intense. Chacun de ces ilots correspond à un couple ($E_{rapide\ fixe}$, $E_{lent\ fixe}$) d'énergie bien déterminée. On a donc un processus Auger en cascade (Equation III.12). Dans un premier temps il faut essayer de trouver quel électron est émis lors de la première cascade. Pour cela on s'aide de la figure III.12 et on la compare à la figure équivalente pour le déclin du trou $2p_{1/2}$; on trouve que les électrons rapides de la gamme [190 eV, 230 eV] sont décalés en énergie et que ce décalage correspond au splitting spin-orbite du trou 2p. Les électrons lents par contre ont les mêmes énergies cinétiques. Les différences entre les niveaux d'énergie des ions représentés dans la figure III.14 nous permettent de dire que c'est l'électron rapide qui est émis lors de la première étape de la cascade :



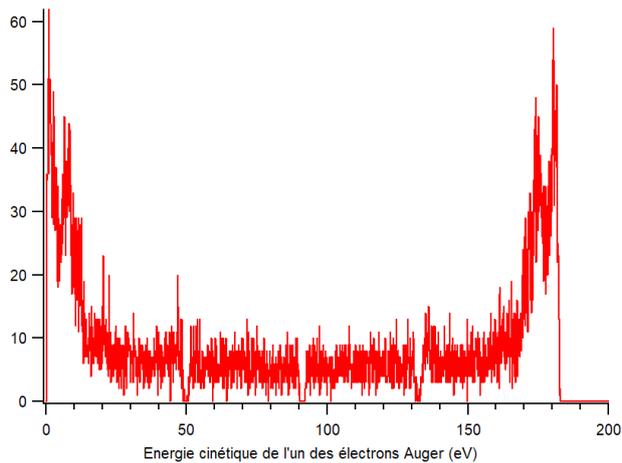


Figure III.13. Matrice 2D représentant la corrélation en énergie entre les deux électrons Auger émis lors de la formation de l'état K^{3+} ($3s^23p^34s$). La courbe en rouge représente la projection de l'intensité le long de la diagonale l'état K^{3+} ($3s^23p^34s$) dans la figure III.12 (encadré en rouge).

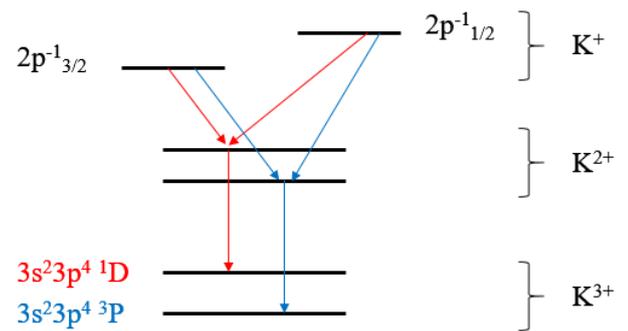


Figure III.14. Représentation schématique des niveaux d'énergie lors du déclin en cascade. La première étape de la cascade se caractérise par l'émission de l'ion K^{2+} d'un électron rapide. Par la suite, l'ion doublement chargé K^{2+} se désexcite en émettant un deuxième électron lent.

- Attribution des états K^{2+} intermédiaires formés lors de la cascade Auger

Dans un deuxième temps nous essayons d'attribuer ces états intermédiaires K^{2+*} qui interviennent dans le double Auger en cascade. On peut noter de façon préliminaire qu'il s'agit des états K^{2+*} d'énergie de liaison supérieure au seuil de triple ionisation, et qui apparaissent dans les spectres Auger simple de la figure III.9. Afin de mieux comprendre ces cascades, nous traçons dans la figure III.15 les matrices à deux dimensions, semblables à celle de la figure III.12, où nous représentons cette fois-ci en abscisse l'énergie de liaison de l'état final K^{3+} . Sur l'axe des ordonnées on représente l'énergie cinétique de l'électron lent. Dans cette figure III.15 nous montrons les quatre matrices de corrélation qui correspondent aux quatre états initiaux (équations III.3 à III.6). On peut remarquer la similitude des cascades entre les $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, mais on voit que les cascades liées aux satellites sont différentes. La figure III.16 montre la projection des énergies des électrons lents émis suite au déclin $2p_{3/2}$ (trait plein) et $2p_{1/2}$ (en pointillé) filtré suivant les états K^{3+} finaux : $3s^23p^4\ ^3P$ [80,4 eV ; 82,4 eV], $3s^23p^4\ ^1D$ [83,1 eV ; 84,3 eV], $3s^13p^5\ ^3P$ [97,1 eV ; 99,2 eV], $3s^13p^5\ ^1P$ [101,3 eV ; 104,7 eV], $3s^23p^33d\ ^1P$ [112,6 eV ; 115,7 eV]. Pour les satellites, seuls les états $3s^23p^4\ ^3P$, $3s^23p^4\ ^1D$, $3s^13p^5\ ^3P$ sont assez intenses. En s'appuyant sur la discussion précédente et la figure III.14 qui nous a appris

que l'électron lent est émis lors de la seconde étape de la cascade Auger, on peut positionner les états K^{2+} par rapport aux états K^{3+} vers lesquels ils se désexcitent. Ceci est fait dans la figure III.17. On a résumé les attributions des états K^{2+} intermédiaires dans le tableau III.4. Nous allons le détailler ci-dessous :

Considérons d'abord le trou en $2p_{3/2}$: l'état fondamental final de l'ion $K^{3+} 3s^2 3p^4 {}^3P$ est principalement peuplé (à 60%) par l'émission d'un électron d'énergie 1.3 eV dans la seconde étape de la cascade ce qui correspond à un état de l'ion K^{2+*} d'énergie de liaison de $\sim 83,1$ eV (soit Energie de liaison ($K^{3+} 3s^2 3p^4 {}^3P_1$) = $81,89 + 1,25$ eV). La comparaison avec le spectre simple Auger total, figure III.17 permet d'attribuer cet état A : $K^{2+} 3s^{-1} 3p^{-1} ({}^1P) 4s$. On note que le spectre expérimental de la figure III.16 montre que le pic de 1,25 eV est un doublet mal résolu séparé de $\sim 0,1$ eV, ce qui correspond à l'écart entre les états finaux $K^{3+} {}^3P_1$ et 3P_0 : on peut l'attribuer à la contribution d'un seul état K^{2+} intermédiaire se désexcitant à parts égales vers les états finaux $K^{3+} {}^3P_1$ et 3P_0 . L'état fondamental est aussi peuplé par deux cascades où l'électron lent émis dans la seconde étape a une énergie de 11,3 et 12 eV ce qui nous permet de déduire des états K^{2+} intermédiaires plus excités d'énergie de liaison cette fois ci de 93,2 eV et 93,9 eV Etat B et C $K^{2+} 3s^{-2} ({}^1S) 4s$ ce doublet de 0,7 eV correspond probablement aux états de symétrie (1S) et (3S). Passons maintenant au premier état excité de l'ion final $K^{3+} 3s^2 3p^4 {}^1D$, on voit sur la figure III.15 que cet état est peuplé principalement par une cascade avec un électron lent d'énergie 10,25 eV qui correspond à un état K^{2+*} d'énergie de liaison de 93,95 eV On constate que c'est le même état C $K^{2+} 3s^{-2} ({}^1S) 4s$. Pour l'état final $3s^1 3p^5 {}^3P$ ce sont les états K^{2+*} d'énergie de liaison 108,8 eV, 110,1 eV et 111,1 eV qui sont concernés. La figure III.17 montre qu'ils sont très faiblement peuplés, on peut les identifier comme des états satellites l'état C de $3s^{-2} ({}^1S) 4s$ impliquant des configurations du type $3s^{-1} 3p^{-2} 3d ({}^1S) 4s$. Enfin, on peut noter que les électrons lents émis lors des cascades qui peuplent les états finaux $3s^1 3p^5 {}^1P$ et $3s^2 3p^3 3d {}^1P$ ont la même énergie cinétique et les états K^{2+*} intermédiaires ont respectivement une énergie de liaison de 113,7 eV et 124,9 eV.

Passons maintenant aux cascades des états satellites. Comme précédemment la projection sur l'axe des ordonnées des deux matrices 2D sur la droite de la figure III.15 nous donne les spectres de droite de la figure III.16. Nous nous baserons pour l'attribution des cascades sur le déclin seul état satellite $K^+ 2p_{1/2}^{-1} 5s$ car l'état $K^+ 2p_{3/2}^{-1} 5s$ n'est pas complètement isolé dans notre expérience, comme on l'a vu précédemment (voir la figure III.6). On constate que l'état fondamental du K^{3+} de configuration $3s^2 3p^4 {}^3P$ est peuplé principalement par deux cascades : la première correspond à un électron lent émis en seconde étape de 6,6 eV (soit à un état K^{2+*} d'énergie de liaison de 88,5 eV. La comparaison avec le spectre simple

Auger total, figure III.17 permet d'attribuer cet état A1 : $K^{2+} 3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$) et pour la deuxième cascade l'électron lent à $\sim 11,2$ eV (soit à un état K^{2+*} d'énergie de liaison de 93,1 eV et d'attribution état B1 $K^{2+} 3s^{-1}3p^{-1} (^1P) 5s$). Cinq cascades mènent à l'état final $3s^23p^4 ^1D$ et les états intermédiaires ont une énergie de liaison de 88,7 eV (la figure III.17 suggère que c'est le même état A1 : $K^{2+} 3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$, que l'on avait identifié par sa désexcitation vers le niveau $K^{3+} ^3P$ et qui se désexcite donc ici vers le niveau $K^{3+} ^1D$), 90,5 eV, 93 eV (la figure III.17 suggère c'est le même état B1 : $K^{2+} 3s^{-1}3p^{-1} (^1P) 5s$), 95,1 eV et 104 eV $K^{2+} 3s^{-2} (^1S) 5s$. Enfin, concernant l'état final $3s^13p^5 ^3P$ un seul état intermédiaire d'énergie de liaison 108,8 eV est peuplé.

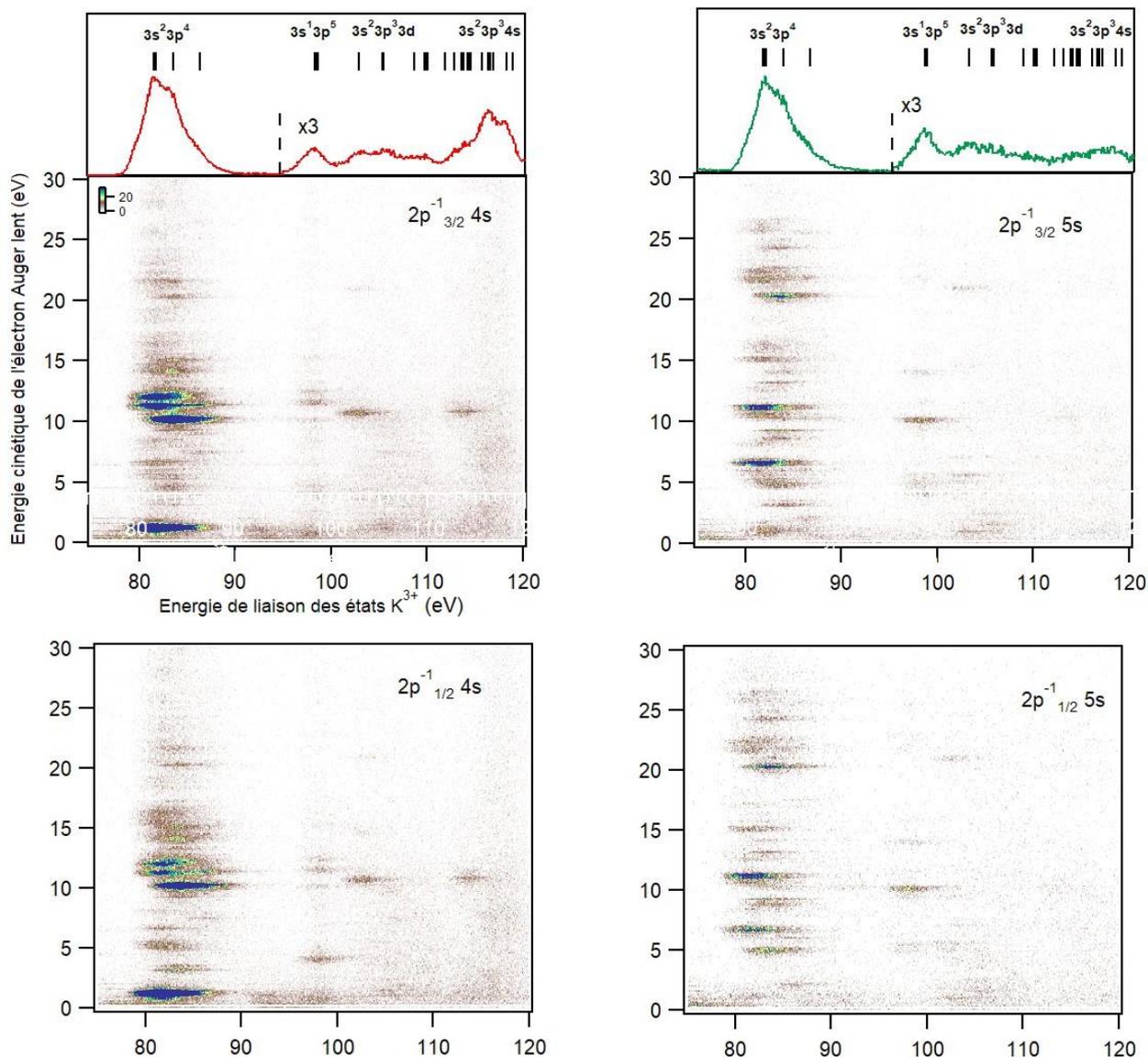


Figure III.15. Matrices 2D représentant les corrélations en énergie entre les deux électrons Auger émis lors du double Auger. L'axe des abscisses représente l'énergie de liaison de l'ion final K^{3+} et en ordonnée est représentée l'énergie de l'électron lent émis lors de la seconde étape de la cascade. La projection sur l'axe x donne les spectres de la figure III.11.

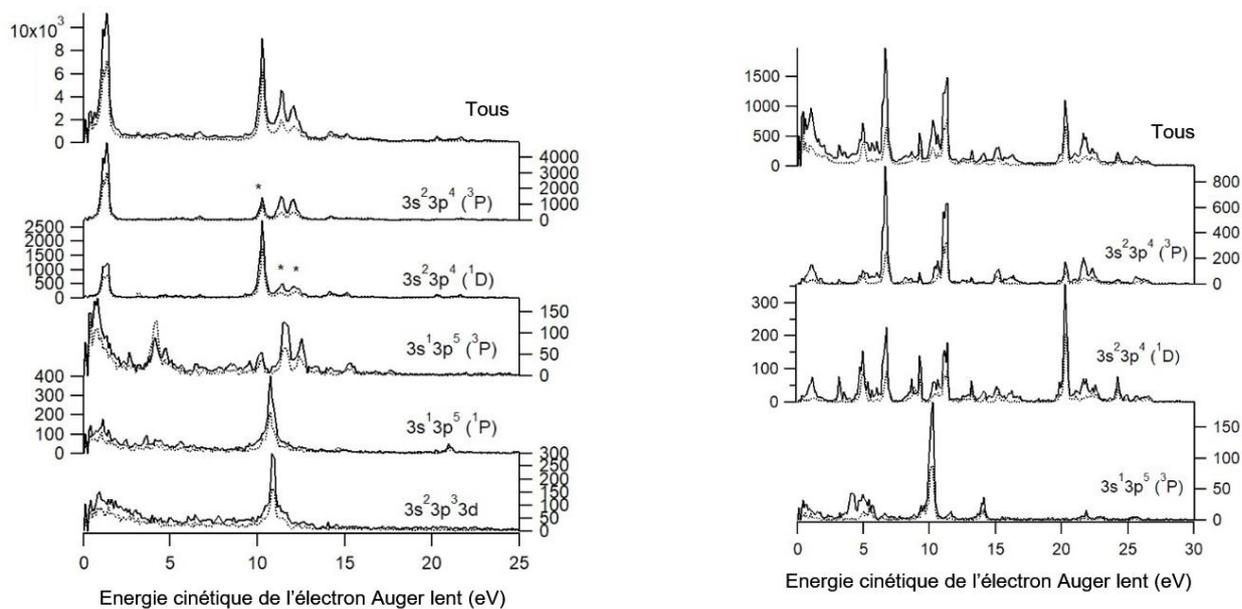


Figure III.16. Histogramme représentant l'énergie de l'électron Auger lent émis lors de la deuxième étape de la cascade filtré en fonction de l'état final de l'ion K^{3+} . Les étoiles montrent les pics qui sont une pollution due au déclin vers un état K^{3+} voisin non complètement résolu.

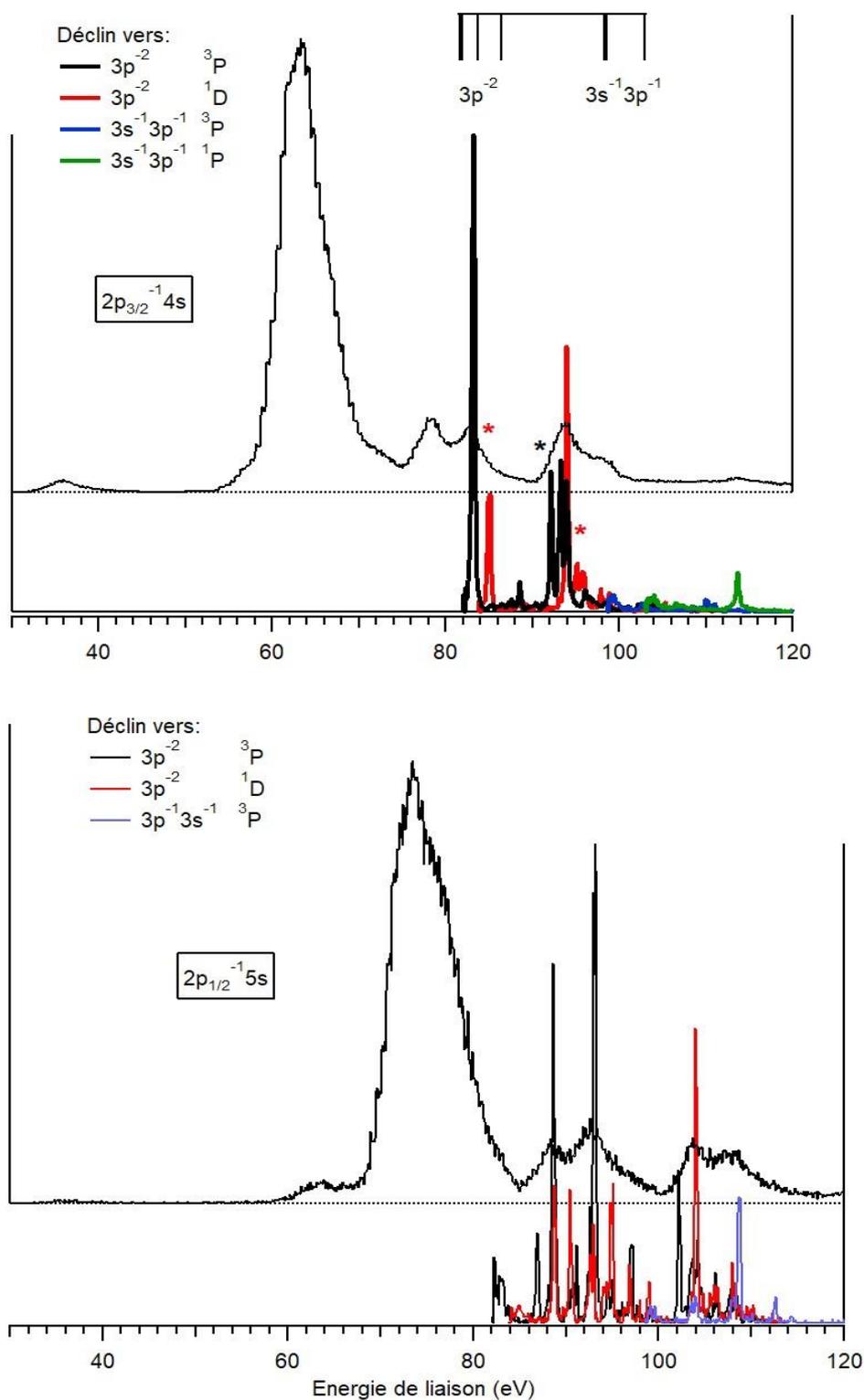


Figure III.17. Comparaison entre les spectres de tous les électrons Auger émis suite au déclin des états $K^+ 2p^{-1}nl$ avec $nl = 4s$ ou $5s$ de la figure III.9 et les spectres reconstitués à partir des mesures du double Auger de la figure III.16 : les électrons lents émis lors des cascades Auger permettent de repérer les états K^{2+} formés dans ces cascades, par rapport à l'état final K^{3+} vers lequel ils se désexcitent. Cela permet de voir les états K^{2+} intermédiaires avec une excellente résolution. Les barres verticales en noir représentent les états K^{3+} tabulés dans les tables du NIST. Les étoiles correspondent à des pics parasites (voir figure III.16).

Tableau III.4. Energie de liaison des états K^{2+} intervenant dans les cascades des déclin double Auger et identifiés dans la figure III.17.

Depuis l'état $2p^{-1}_{3/2} 4s$			
Etat	E_c (eV)	Energie de liaison (eV)	Configuration de l'état K^{2+}
A	1,25	83,1	$3s^{-1}3p^{-1} (^1P) 4s$
B	11,35	93,2	$3s^{-2} (^1S) 4s$
C	12,0	93,9	$3s^{-2} (^1S) 4s$
C	10,25 vers $K^{3+} ^1D$	93,95	$3s^{-2} (^1S) 4s$
D		108,8	K^{2+} Etat satellite de $3s^{-2} (^1S) 4s$
E		110,1	K^{2+} Etat satellite de $3s^{-2} (^1S) 4s$
F		111,1	K^{2+} Etat satellite de $3s^{-2} (^1S) 4s$

Depuis l'état $2p^{-1}_{1/2} 5s$			
Etat	E_c (eV)	Energie de liaison (eV)	Configuration de l'état K^{2+}
A1	6,6	88,5	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$
B1	11,2	93,1	$3s^{-1}3p^{-1} (^1P) 5s$
A1	5	88,7	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$
C1	6,7	90,5	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$
B1	9,3	93	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P) 5s$
D1	11,3	95	$3s^{-1}3p^{-1} (^1P) 5s$
E1	20,3	104	$3s^{-2} (^1S) 5s$

Energie de liaison des états finaux K^{3+} (eV)	Configuration
81,67	$3p^{-2} (^3P_2)$
81,88	$3p^{-2} (^3P_1)$
81,96	$3p^{-2} (^3P_0)$
83,71	$3p^{-2} (^1D_2)$
86,45	$3p^{-2} (^1S_0)$
98,31	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P_2)$
98,49	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P_1)$
98,59	$3s^{-1}3p^{-1} (^3P_0)$
102,89	$3s^{-1}3p^{-1} (^1P_1)$

e) Déclin par triple Auger

Le signal correspondant à la désexcitation de l'ion K^{+*} ionisé en couche interne par l'émission de trois électrons Auger ($N=3$ dans l'équation III.7) est extrait à partir des quadruples coïncidences (1 photoélectron + 3 Auger). La figure III.18 représente les populations des ions finaux K^{4+} qu'on trace en fonction de l'énergie de liaison:

$$E_{4+} = h\nu - (E_{ph} + E_{A1} + E_{A2} + E_{A3}) \quad (\text{III.14})$$

On peut voir que c'est les états de configuration $3s^23p^3$ qui sont majoritairement peuplés. Comme dans le cas du double Auger, le triple Auger peut se faire de façon directe ou séquentielle. Cependant nous avons ici un degré de difficulté en plus et l'utilisation d'une matrice 2D analogue à la figure III.11 n'est pas suffisante car cette dernière représentera seulement la corrélation de deux des trois électrons Auger. Afin de pouvoir visualiser le partage d'énergie entre les 3 électrons émis nous utilisons un diagramme de Dalitz. Ce diagramme a été introduit par Richard Dalitz [Dal53, Dal54] afin de d'analyser les données obtenues en physique des particules et en particulier dans l'étude de la désintégration d'un Kaon (qu'on nommait en ce temps-là « méson tau ») en trois pions. Ce diagramme a été ensuite utilisé en physique moléculaire afin de visualiser l'énergie cinétique des différents fragments d'une molécule lors de la photodissociation [Ued05, Mat07]. Pour notre part, nous allons tirer profit du diagramme de Dalitz pour voir la corrélation en énergie des trois électrons Auger E_{A1} , E_{A2} et E_{A3} lors de la formation d'un état final K^{4+} bien déterminé. Nous avons donc une contrainte où la somme des électrons est constante :

$$E_{A1} + E_{A2} + E_{A3} = E_{\text{Dalitz}} = \text{Constante} \quad (\text{III.15})$$

Le diagramme se présente sous la forme d'un triangle équilatéral (Figure III.19) de hauteur E_{Dalitz} . L'énergie de chacun des trois électrons correspond à la distance à chaque côté du triangle. Les différentes permutations du triplet (E_{A1} , E_{A2} , E_{A3}) donnent une symétrie d'ordre six au diagramme (il est possible de reconstituer la totalité du diagramme à partir de la surface hachurée en rouge).

La figure III.20 (a) représente la corrélation en énergie des trois électrons Auger peuplant l'état final de l'ion $K^{4+} 3s^23p^3 \ ^4S$. La courbe en rouge représente la projection sur la hauteur du triangle et donne donc l'énergie de l'un des trois électrons Auger. On peut y voir un pic intense à 2,5 eV qui donne une bande uniformément intense dans le diagramme. Cette intensité uniforme le long de la bande est représentative d'un processus direct où deux électrons sont émis simultanément. Cela nous permet d'exclure des processus tel que l'émission des trois électrons simultanément ou encore l'émission des trois électrons étape par étape (trois cascades

successives). Le processus de désexcitation est en deux étapes. La première étape est un double Auger direct :



Un troisième électron est émis lors de la seconde étape :



On peut constater l'absence d'ions doublement chargés lors de ce processus. L'électron émis lors de la dernière étape a une énergie cinétique de 2,55 eV ce qui nous permet de déduire l'énergie de liaison de l'ion intermédiaire K^{3+*} qui est de 144,8 eV. Cependant, si on trace le diagramme de Dalitz pour l'état excité 2D on constate la présence de quatre bandes intenses qui correspondent à une énergie cinétique de 2,15 eV, 2,145 eV, 7,15 eV et 13,55 eV et donc à des états K^{3+*} intermédiaires d'énergies de liaison respectives 152,4 eV, 152,1 eV, 147,4 eV et 141 eV.

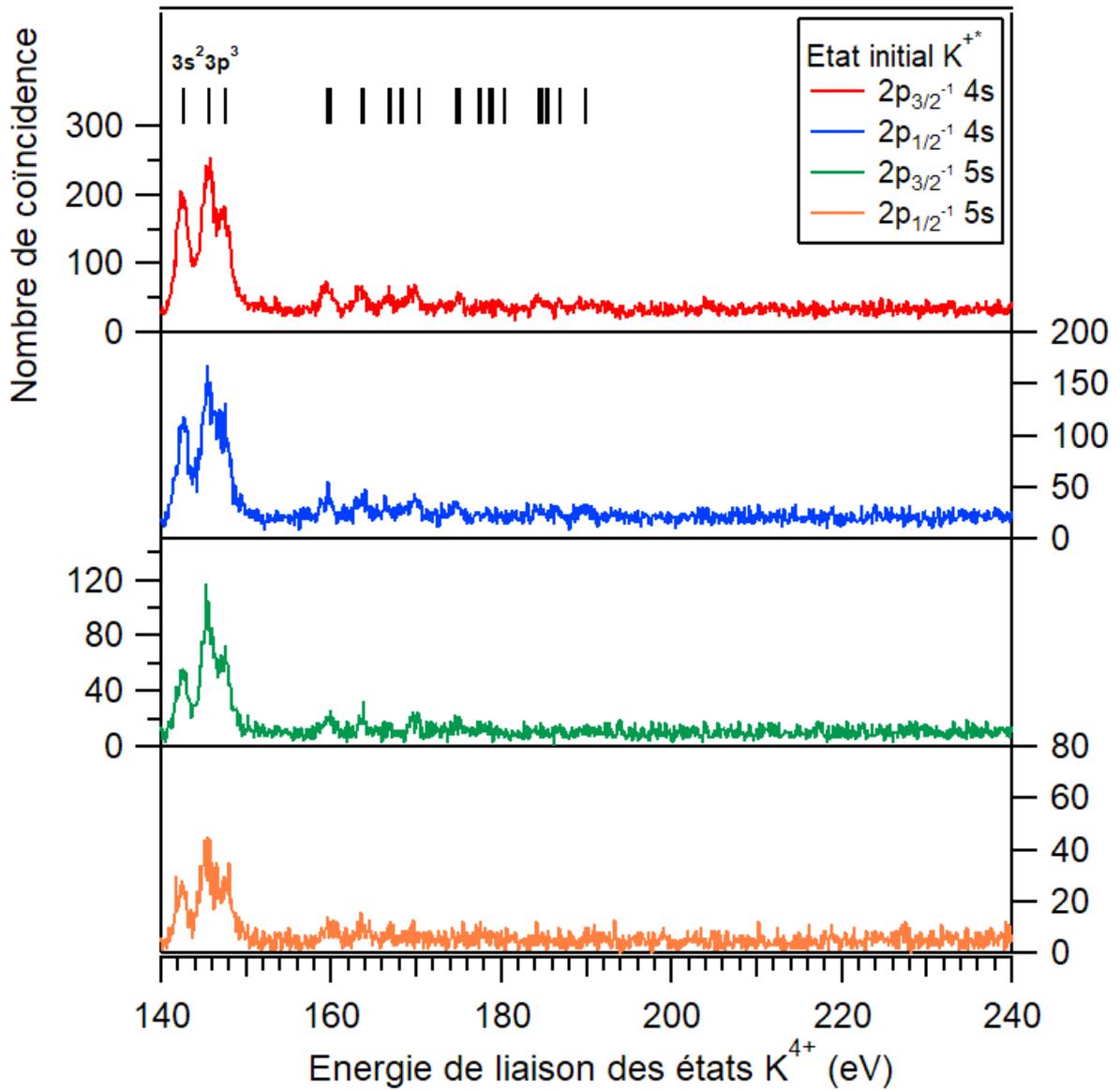


Figure III.18. Histogramme des états finaux K^{4+} peuplés par triple Auger et filtrés en fonction de l'état initial $2p_{3/2}^{-1}$ (en rouge), $2p_{1/2}^{-1}$ (en bleu), $2p_{3/2}^{-1} 5s$ (en vert), $2p_{1/2}^{-1} 5s$ (en orange).

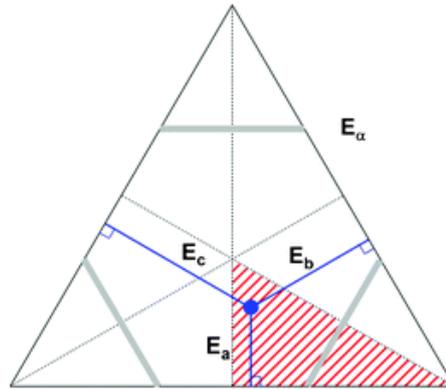


Figure III.19. Diagramme de Dalitz représentant la corrélation en énergie de trois électrons.

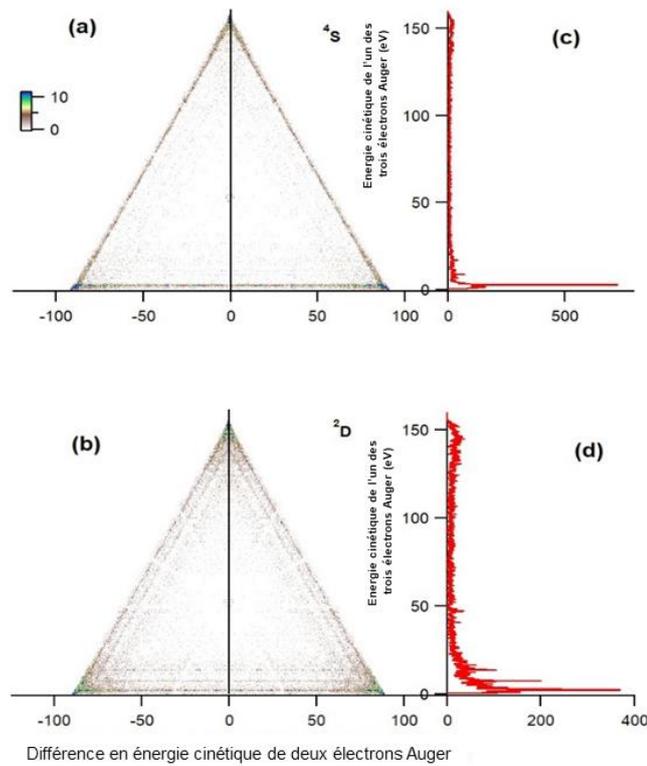


Figure III.20. Corrélation en énergie des trois électrons émis lors du triple Auger et peuplant l'état final : (a) $3s^2 3p^3 4S$ et (b) $3s^2 3p^3 2D$.

f) Comparaison avec le déclin Auger résonant dans l'argon

L'excitation résonante de l'argon et son déclin Auger a été étudié par Hikosaka *et al.* [Hik14] en utilisant une bouteille magnétique. Le processus est le suivant:



Les proportions des ions formés par cette excitation résonante $2p \rightarrow 4s$ sont présentées dans le tableau III.5. Ces résultats peuvent être comparés avec les proportions des ions formés par l'ionisation en couche 2p dans le K. Mis à part une différence de charge qui est due à l'émission d'un photoélectron dans le cas de l'ionisation (ce qui n'est pas le cas dans le cas de l'excitation), on peut voir que les proportions sont très proches. Cela montre que dans les deux cas on a le même processus où l'électron externe reste spectateur du déclin Auger du cœur et n'est éventuellement éjecté que lors d'une deuxième étape.

Tableau III.5. Proportions des ions formés par déclin Auger suite à l'excitation $2p \rightarrow 4s$ dans l'argon [Hik14] et par le déclin Auger suite à l'ionisation en couche 2p du potassium.

Charge finale de l'ion	Déclin Auger résonant	Abondances (%)	
		$2p^{-1}_{3/2} 4s$ dans Ar	$2p^{-1}_{1/2} 4s$ dans Ar
+1	Single	69	66
+2	Double	28	30
+3	Triple	3	4

Charge finale de l'ion	Déclin Auger	Abondances (%)	
		$2p^{-1}_{3/2} 4s$ dans K	$2p^{-1}_{1/2} 4s$ dans K
+2	Single	64	63
+3	Double	30	30
+4	Triple	6	7

IV. Résultats: Le Rubidium

IV.1. Spectroscopie des ions Rb^{n+}

Le rubidium est un métal alcalin découvert grâce à la toute première expérience de spectroscopie photonique menée par Robert Wilhelm Bunsen et Gustav Kirchhoff en 1861. Ces travaux ont été publiés en allemand dans la revue « Annalen der physik und chemie » [Kir61A] et en français dans la revue « Annales de chimie et de physique » [Kir61B].

Le numéro atomique du rubidium, de symbole Rb, est 37. Il possède 32 isotopes mais deux seulement sont abondants dans la nature : le ^{85}Rb (72,2%) et le ^{87}Rb (27,8%). Sa configuration électronique est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s = [\text{Kr}] 5s$. Tout comme pour le potassium, l'électron de valence 5s est faiblement lié avec une énergie de première ionisation de 4,177 eV [Kra15]. Les seuils d'ionisation multiple sont donnés dans le tableau IV.1.

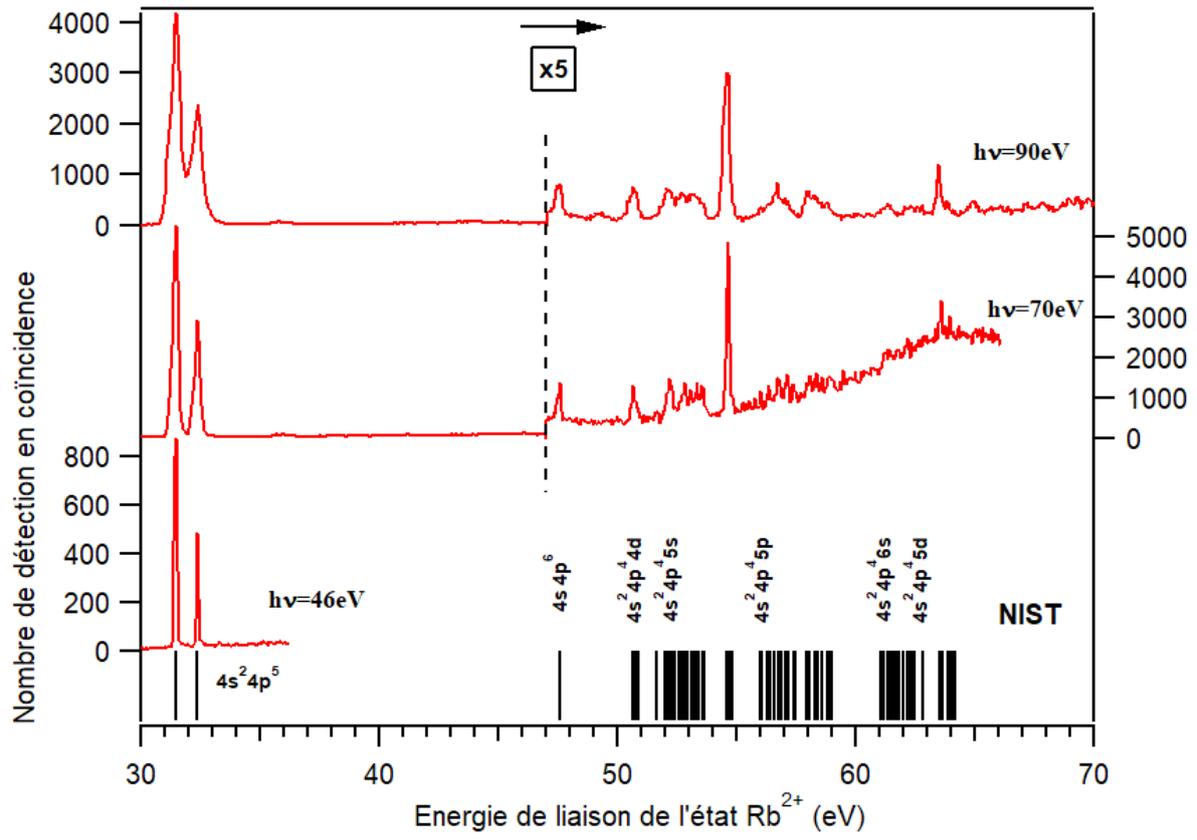
Seuils d'ionisation multiple	Energie (eV)
$\text{Rb}^+ (^1\text{S}_0)$	4,177
$\text{Rb}^{2+} (^2\text{P}_{3/2})$	31,4666
$\text{Rb}^{3+} (^3\text{P}_2)$	70,7136
$\text{Rb}^{4+} (^4\text{S}_{3/2})$	122,91
$\text{Rb}^{5+} (^3\text{P}_0)$	191,35
$\text{Rb}^{6+} (^2\text{S}_{1/2})$	274,25

Tableau IV.1. Seuils d'ionisation simple et multiple du rubidium. Source : NIST Atomic Spectra Database [Kra15].

Les premières études spectroscopiques optiques sur le rubidium ont été menées dans les années 1920 avec les contributions de Paschen et Gotze [Pas22] et Fowler [Fow22] où les premières séries ont été identifiées. La spectroscopie des ions Rb^+ a été menée par Reinheimer en 1923 [Rei23], Laporte *et al.* en 1931 [Lap31] et Kopfermann *et al.* en 1956 [Kop56], mais c'est surtout les mesures et les analyses de Reader [Rea75a] qui ont permis une description correcte des niveaux excités de Rb^+ . Les états doublement ionisés de Rb^{2+} ont aussi été étudiés par Reader en 1972 [Rea72] et 1975 [Rea75b]. Durant cette même période, Hansen et Persson ont effectué dans un premier temps des mesures préliminaires sur les états Rb^{3+} en 1974

[Han74] qui ont été complétées onze ans plus tard par Persson et Wahlstrom [Per85] avec l'identification des niveaux de configuration $4s^2 4p^4$, $4s p^5$, $4s^2 4p^3 4d$, $4s^2 4p^3 5s$. Les niveaux d'énergies de Rb^{4+} ont été étudiés par Persson et Petterson [Per84] avec la détermination des niveaux de configuration $4s^2 4p^3$ et $4s 4p^4$. Les niveaux de plus haute énergie de configuration $4s^2 4p^2 5s$ ont pu être identifiés par O'Sullivan [OSu89]. Tous ces niveaux d'énergie ont été compilés par Sansonetti en 2006 [San06].

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'en détectant en coïncidence tous les électrons émis lors de l'ionisation multiple, il était possible de reconstruire les niveaux d'énergie des états excités des différents états de charge des ions produits. La figure IV.1 représente les spectres de double, triple et quadruple photoionisation de Rb qui sont extraits de notre travail publié en 2017 [Kha17] (article en annexe A3). Nous adoptons la même méthode que dans le chapitre précédent pour le K : ces histogrammes sont obtenus en sommant l'énergie cinétique des N électrons (respectivement 2, 3 ou 4), détectés en coïncidence à différentes énergies de photon, ils sont tracés en fonction de l'énergie de liaison par rapport à l'état fondamental de l'atome Rb neutre. La figure du haut montre les états de Rb^{2+} produits par photoionisation obtenus en détectant, en coïncidence, les deux électrons émis. Nous avons vu précédemment que la résolution en énergie dépend de l'énergie cinétique des électrons et donc décroît lorsque l'énergie de photon s'éloigne du seuil d'ionisation. Pour une énergie de photon de 46 eV, on arrive à résoudre très clairement le doublet $4s^2 4p^5 \ ^2P_{3/2,1/2}$ et, contrairement au cas du K^{2+} , l'écart spin-orbite étant plus grand pour Rb^{2+} , on peut encore résoudre ce doublet avec une énergie de photon 70 et 90 eV, soit une énergie en excès de 38,5 ou 58,5 eV. L'écart spin-orbite de l'état $4s^2 4p^5 \ ^2P$ est de 0,914 eV tandis que la valeur de son analogue dans le potassium pour l'état $3s^2 3p^5 \ ^2P$ n'est que de 0,268 eV [Kra15]. Il est aussi intéressant de voir la présence d'un pic Rb^{2+} intense qui ressort à 54,6 eV. Les états à plus basse énergie de configuration $4s 4p^6$, $4s^2 4p^4 \ (^3P) 4d$, $4s^2 4p^4 \ (^3P) 5s$ sont moins peuplés. Cet effet est aussi observé dans les états de K^{2+} où un pic d'énergie de liaison de 63,8 eV est plus intense que ses voisins. Afin d'identifier ces états de Rb^{2+} et K^{2+} au comportement similaire, nous nous basons sur les attributions de ces états dans la base de données du NIST [Kra15]. On trouve qu'ils correspondent aux états $Rb^{2+} 4s^2 4p^4 \ (^1D_2) 5s \ ^2D_{5/2,3/2}$ et $K^{2+} 3s^2 3p^4 \ (^1D_2) 4s \ ^2D_{5/2,3/2}$.



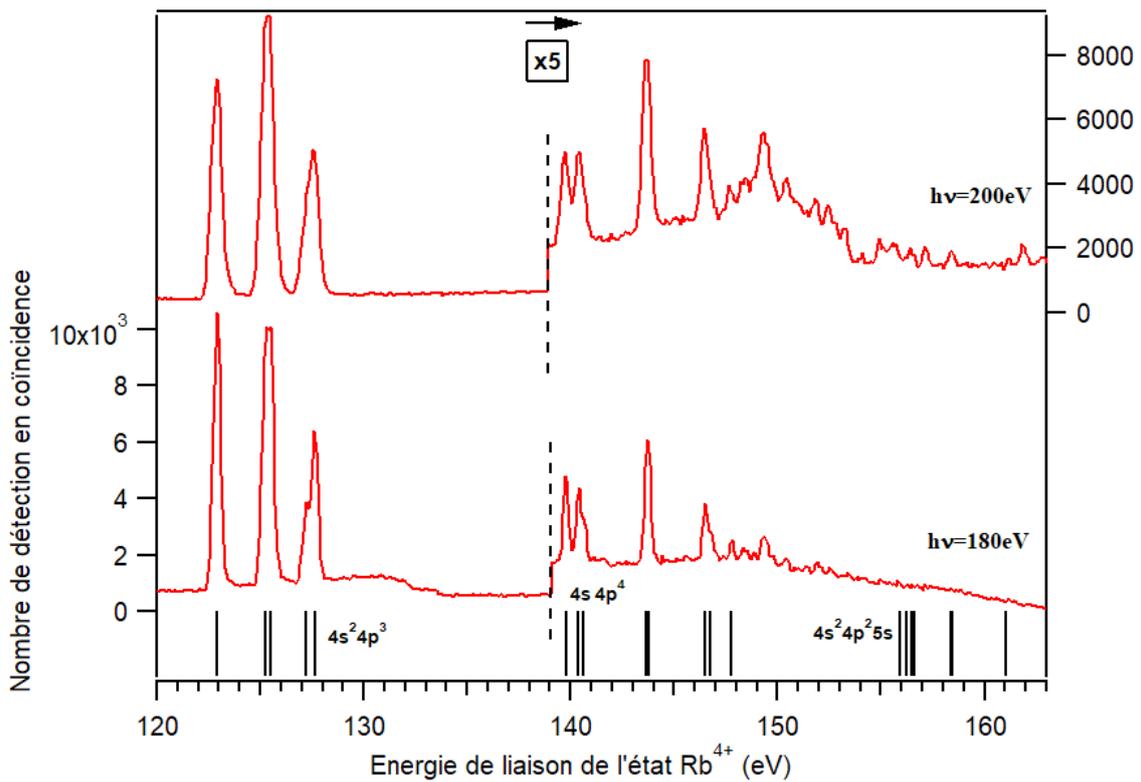
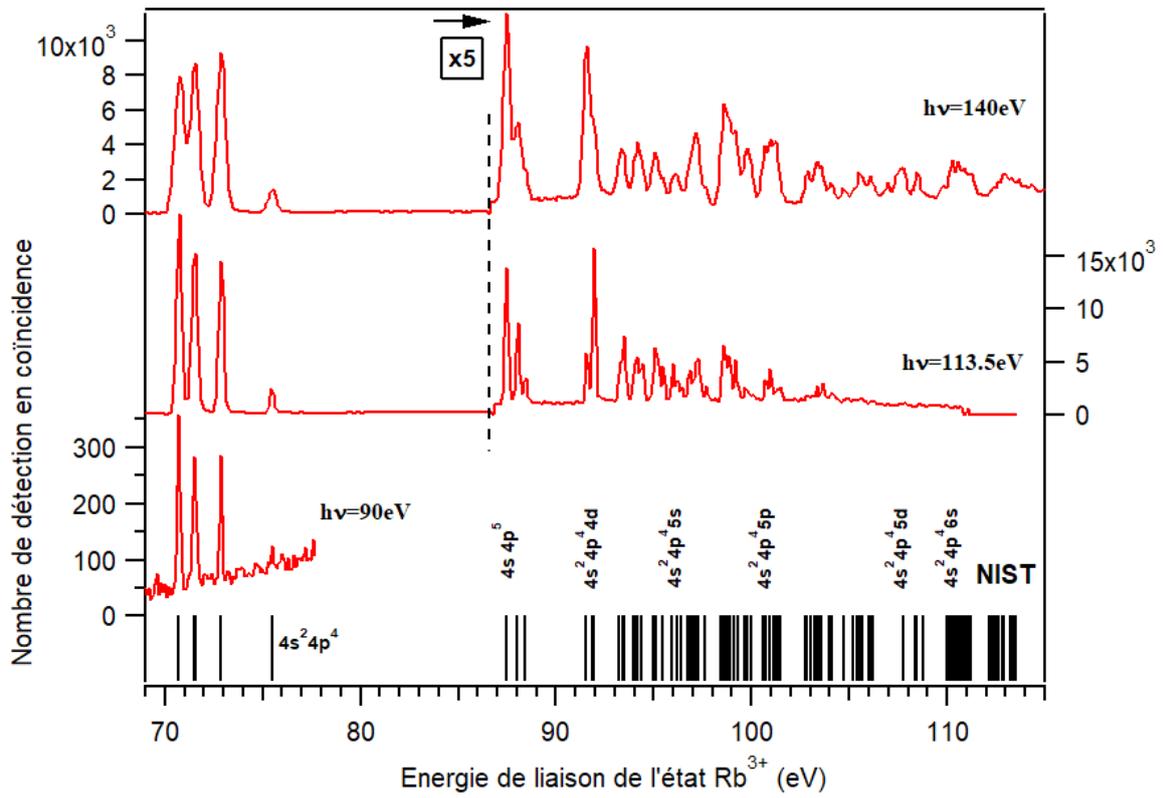


Figure IV.1. Histogrammes représentant la somme en énergie de deux, trois ou quatre électrons détectés en coïncidence (convertie en énergie de liaison pas rapport au rubidium neutre) et ceci à différentes valeurs de l'énergie de photons. Les barres verticales en noir représentent les valeurs tabulées dans les tables du NIST.

Dans les deux cas, on a donc un processus de double ionisation en couche de valence np , (avec $n=4$ pour Rb et $n=3$ pour K). En comparant avec les processus de double ionisation directe dans les gaz rares [Ela03], on remarque aussi que dans ce cas-là, c'est l'état fondamental 3P_2 et l'état excité 1D_2 qui sont les plus peuplés (de façon directe pour le 1D_2 et en cascade pour le 3P_2). On remarque que c'est exactement cet état de cœur 1D_2 qui est observé pour les états de K^{2+} et Rb^{2+} . L'électron de valence, qui occupe la couche $5s$ dans le Rb et la couche $4s$ dans le K reste spectateur durant la double ionisation. Les corrélations entre électrons d'une même couche sont plus fortes que celles impliquant l'électron externe et peuvent justifier que la double ionisation soit favorisée dans un cas (éjection de deux électrons de la couche np) par rapport à l'autre (éjection d'un électron de la couche np et d'un autre de la couche $(n+1)s$).

Afin de peupler les états de Rb^{3+} et de Rb^{4+} , de plus hautes énergies de photon sont utilisées. Ce sont les états fondamentaux de configuration $4s^2 4p^4$ 3P , 1D et 1S des ions triplement chargés et les états fondamentaux de configuration $4s^2 4p^3$ 4S , 2D et 2P des ions quadruplement chargés dont la population est importante. On observe ici un bon accord entre nos observations et les énergies tabulées dans le NIST [Kra15] pour les états Rb^{3+} et Rb^{4+} .

IV.2. Ionisation en couche 3d

a) Spectre de photoélectrons $3d^{-1}$ et satellites

La première mesure expérimentale du spectre Auger du rubidium ionisé en couche 3d a été faite en 1977 par W. Mehlhorn *et al.* [Meh77] et W Menzel *et al.* [Men81]. L'ionisation était réalisée par impact d'électrons d'énergie de 2 keV. Les électrons Auger mesurés provenaient de la relaxation des états ionisés en couche 3d mais aussi en couches 3p et 2p, le spectre expérimental de Mehlhorn *et al.* comprenait donc une superposition de spectres Auger des différents processus de désexcitation. Des mesures du spectre Auger avec une meilleure résolution, toujours par impact d'électrons de 2 keV, ont été effectuées par Aksela *et al.* [Aks90] en 1990 mais cette fois ci appuyées par des calculs théoriques. Un spectre Auger créé par impact de photons a été présenté par J. Jänkälä *et al.* [Jän06] en 2006. En couplant avec une excitation par laser de l'électron externe $5s$, ces auteurs ont réussi à attribuer les principales raies Auger $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$ qui sont enchevêtrées dans le spectre Auger conventionnel. Mais ce sont les mesures en coïncidence du spectre Auger réalisées dans le groupe [Kes17] qui ont permis d'isoler les lignes dues au déclin de chaque lacune ($3d_{5/2}$ ou $3d_{3/2}$) et des états satellites et de mieux comprendre l'ensemble des raies $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$. Le travail que je présente ici est la continuation du travail de Keskinen *et al.* [Kes17]

Tout comme pour le potassium, le spectre de photoélectron du rubidium (figure IV.2) montre en plus des pics des photoélectrons $3d_{3/2,5/2}^{-1}$, des pics des états satellites où l'électron de valence 5s est excité (dans un processus de shake-up) vers des orbitales de plus haute énergies : 5p, 6s, 5d, 6p, 7s. Ce spectre de photoélectrons est semblable à celui de la littérature, publié par Jänkälä *et al.* [Jän06] en 2006. Nous donnons dans le tableau IV.2 les énergies de liaison des raies 3d principales et des satellites observés, tirées de cette référence.

L'intensité de ces pics satellites correspond à plus de 20% du spectre de photoélectrons, ce qui est très supérieur aux cas des gaz rares dont la couche électronique supérieure est complète. Pour la suite, nous allons nous contenter d'étudier plus précisément le déclin des satellites les plus intenses 5p et 6s.

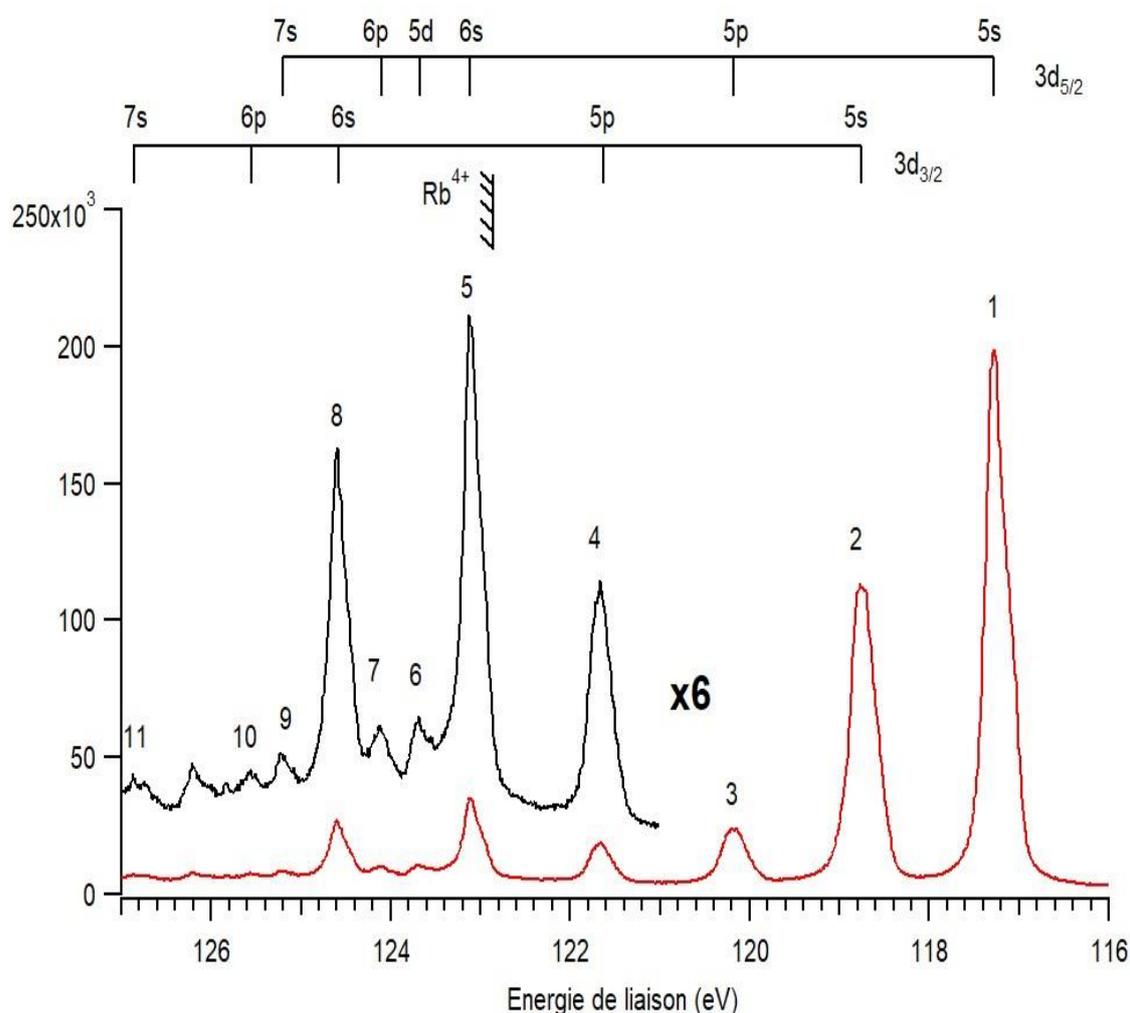


Figure IV.2. Spectre de photoélectrons du rubidium, montrant l'ionisation en couche 3d et mesuré à une énergie de photon de 142eV.

N° du pic	Configuration	Energie de liaison (eV)	N° du pic	Configuration	Energie de liaison (eV)
1	$3d^{1}_{5/2} 5s_{1/2}$	117,27	7	$3d^{1}_{5/2} 6p_{1/2,3/2}$	124,1
2	$3d^{1}_{3/2} 5s_{1/2}$	118,76	8	$3d^{1}_{3/2} 6s_{1/2}$	124,6
3	$3d^{1}_{5/2} 5p_{1/2,3/2}$	120,2	9	$3d^{1}_{5/2} 7s_{1/2}$	125,2
4	$3d^{1}_{3/2} 5p_{1/2,3/2}$	121,7	10	$3d^{1}_{3/2} 6p_{1/2,3/2}$	125,6
5	$3d^{1}_{5/2} 6s_{1/2}$	123,11	11	$3d^{1}_{3/2} 7s_{1/2}$	126,7
6	$3d^{1}_{5/2} 5d_{3/2,5/2}$	123,7			

Tableau IV.2. Configurations et énergies de liaison des pics numérotés sur la figure IV.2.

b) Bilan du déclin Auger multiple

L'ionisation en couche 3d des atomes de Rb est suivie par une désexcitation Auger :



Avec $N=1$ ou 2 qui correspond respectivement à un déclin simple ou double Auger. Le seuil de quadruple ionisation étant de 122,91 eV, seuls les états satellites numérotés de 5 à 11 peuvent se désexciter par triple Auger vers des états Rb^{4+} . En pratique, le dépôt de rubidium dans l'enceinte durant l'expérience donne naissance à un potentiel de surface qui, dans nos conditions expérimentales, ne laissait pas passer les électrons de basse énergie (moins de ~ 1 eV). Par conséquent, on ne peut pas observer dans nos données le déclin par triple Auger de ces états satellites et on se contentera ici de l'étude du simple et du double Auger.

Les spectres Auger des trous $3d^{-1}$ et des satellites $3d^{-1} 5p$ et $3d^{-1} 6s$ sont représentés dans la figure IV.3. Les spectres en noir correspondent à l'histogramme de l'énergie cinétique de tous les électrons Auger émis lors du déclin. Pour une énergie cinétique supérieure à un seuil S de ~ 47 eV pour les trous $3d^{-1}$, et $S \sim 55$ eV pour les satellites $3d^{-1} 6s$, on peuple des états Rb^{2+} dont l'énergie de liaison est inférieure au seuil de Rb^{3+} ; ils ne peuvent alors pas se désexciter par émission d'un électron Auger secondaire et le spectre, pour ces énergies cinétiques supérieures à S , correspond alors au processus du simple Auger. Pour des énergies cinétique inférieures, on peuple des états de Rb^{2+*} dont l'énergie est supérieure au seuil de triple ionisation. Ces états Rb^{2+*} vont alors se désexciter en émettant un électron secondaire et peupler des états finaux Rb^{3+} . Cette partie du spectre, pour des énergies cinétiques inférieures à S , correspond donc à des électrons Auger émis lors des cascades d'un déclin double Auger. On peut voir que l'intensité des pics de cette région est bien plus grande que dans la région supérieure à S et nous avons quantifié cela dans le tableau IV.3.

Les proportions des ions Rb^{2+} et Rb^{3+} formés par le déclin des trous $3d_{3/2,5/2}$ et de leurs satellites par simple et double Auger sont données dans le tableau IV.3. Elles sont déduites directement de la figure IV.3 en comparant le nombre de coïncidences entre deux électrons Auger et le nombre d'électrons Auger d'énergie supérieure à S. Il est clair que c'est le déclin par double Auger qui domine. Cela a déjà été observé par Koizumi *et al.* [Koi90] en mesurant le rendement des ions Rb^{2+} et Rb^{3+} produits. En regardant les proportions des ions formés par l'ionisation en couche 3d du Kr [Brü02] (voir tableau IV.3), on s'aperçoit que la tendance s'inverse dans les deux atomes: le double Auger domine dans le Rb mais dans le Kr c'est le simple Auger qui est le plus important. Je vais donner une explication à cela dans la suite de ce chapitre.

Charge finale de l'ion	Déclin Auger	Abondances (%)					
		$3d^{1}_{5/2} 5s$ Dans Rb	$3d^{1}_{3/2} 5s$ Dans Rb	$3d^{1}_{5/2} 5p$ Dans Rb	$3d^{1}_{3/2} 5p$ Dans Rb	$3d^{1}_{5/2} 6s$ Dans Rb	$3d^{1}_{3/2} 6s$ Dans Rb
+2	Simple	23,9	23,7	15,2	12,8	13,7	12,2
+3	Double	76,1	76,3	84,8	87,2	86,3	87,8
+4	Triple	-	-	-	pas visible	pas visible	pas visible

Charge finale de l'ion	Déclin Auger	Abondances (%)	
		$3d^{1}_{5/2}$ Dans Kr	$3d^{1}_{3/2}$ Dans Kr
+2	Simple	71	69
+3	Double	29	31

Tableau IV.3. Proportions des ions Rb^{N+} finaux formés par déclin Auger. Les résultats sont comparés avec les déclins Auger du trou 3d dans le Krypton [Brü02].

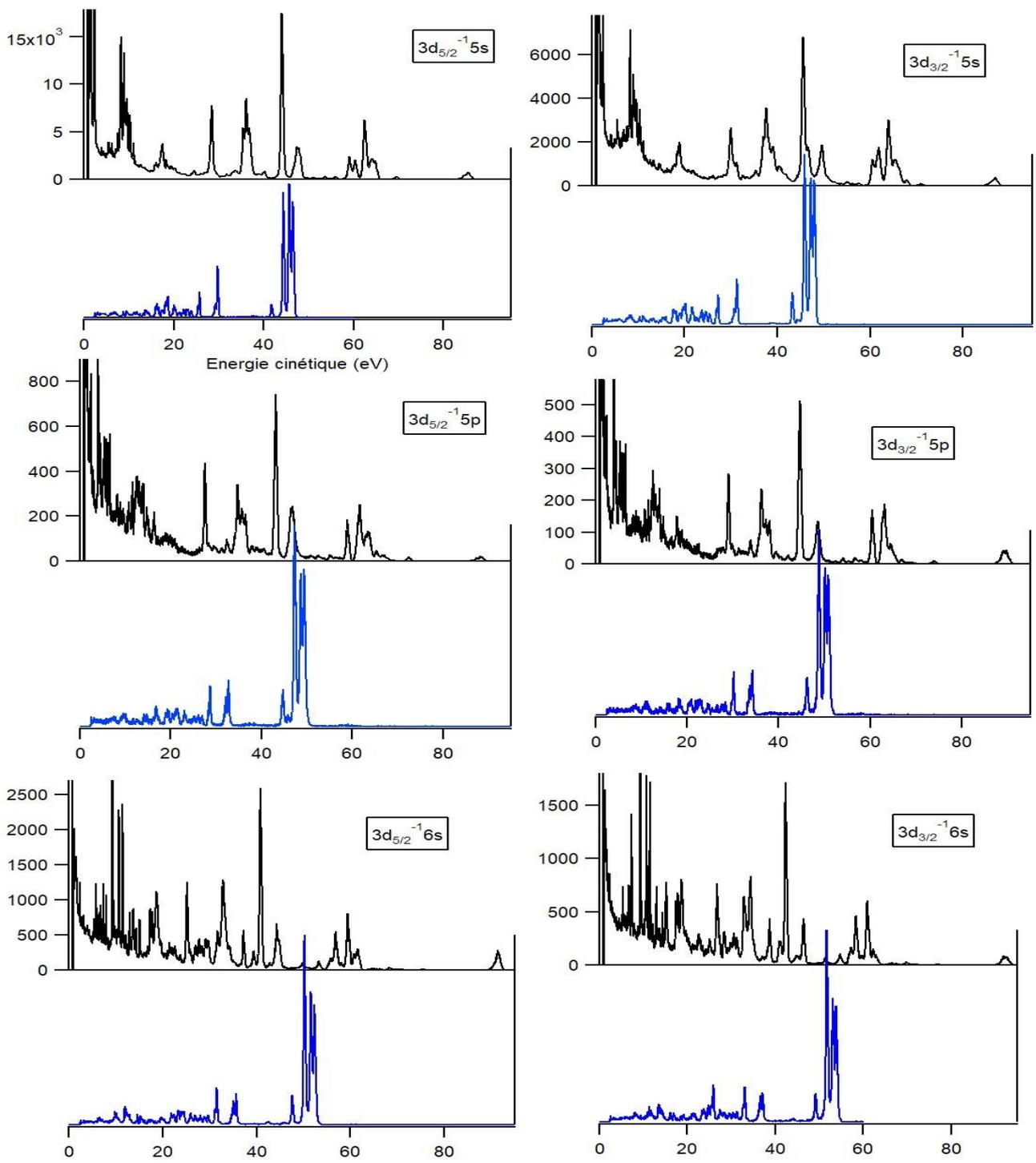


Figure IV.3. Spectres Auger du Rb qui résultent des déclins des trous $3d^{-1}$ et des satellites les plus intenses ($3d^{-1} 5p$ et $3d^{-1} 6s$). Le spectre en noir correspond à l'histogramme de l'énergie cinétique de tous les électrons Auger émis. Le spectre en bleu correspond à la somme des énergies cinétiques des deux électrons émis lors du déclin par double Auger.

c) Déclin par simple Auger

Le déclin par simple Auger du trou 3d et de ses satellites a été étudié en détail par Keskinen *et al.* [Kes17] où les déclins des états $3d_{3/2,5/2}^{-1} nl$ (où $nl = 5s, 5p, 6s, 5d, 6p, 7s$) ont été mesurés et filtrés par les coïncidences photoélectron-électron Auger. De plus, des calculs théoriques basés sur la méthode de multiconfiguration Dirac-Fock ont permis de reconstruire le spectre Auger de chacun des états initialement formés. On se restreindra ici à l'étude des états satellites les plus intenses qui correspondent à l'excitation de l'électron de la couche 5s vers la couche 5p ou 6s.

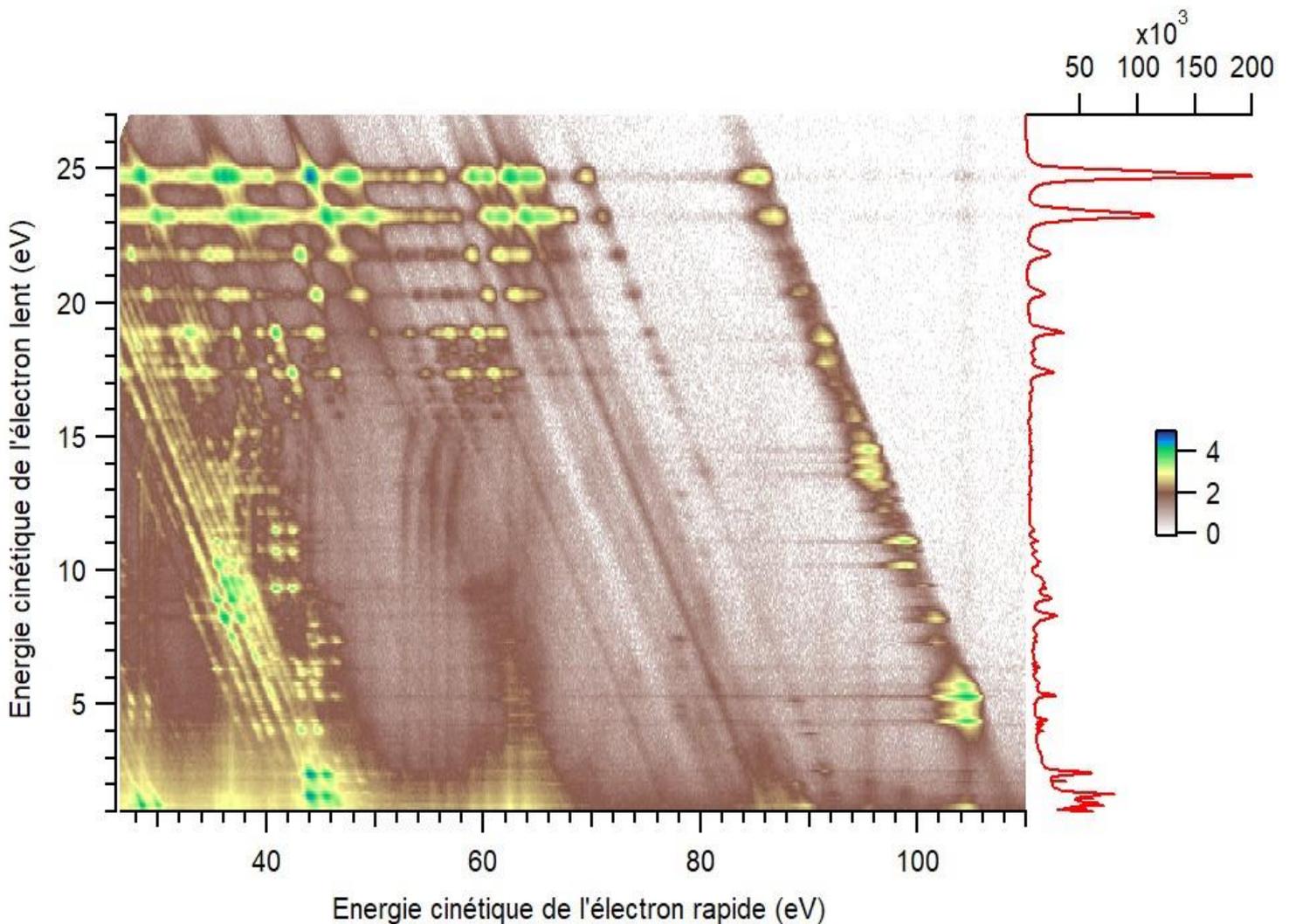


Figure IV.4. Spectre à deux dimensions des corrélations en énergie entre deux électrons pour les événements où 2 ou 3 électrons ont été détectés en coïncidence. L'énergie de photon était de $h\nu=142$ eV. L'intensité est représentée en échelle logarithmique. Le spectre en rouge correspond au spectre de photoélectrons.

- Filtrage du spectre Auger conventionnel suivant l'origine de la lacune

La figure IV.4 montre le spectre à deux dimensions des coïncidences électron-électron obtenus à une énergie de photons de 142 eV. Le spectre en rouge, qui est une projection sur l'axe des électrons lents, correspond au spectre de photoélectrons (analogue à la figure IV.2). Le long de chaque bande horizontale (photoélectron) on peut voir des îlots plus ou moins intenses. Ces derniers correspondent au spectre Auger spécifique au déclin de chaque voie.

La figure IV.5 montre la projection sur l'axe x des électrons rapides, de l'intensité le long de chaque bande horizontale. On isole ainsi les électrons Auger détectés en coïncidence avec un photoélectron bien défini et on filtre le spectre Auger propre à chaque état initial de $Rb^{+*}(3d_j^{-1} nl)$ avec $j=3/2, 5/2$ et $nl=5s, 5p, 6s$. Le spectre en vert correspond à un spectre Auger non filtré que l'on peut comparer au spectre mesuré par Aksela *et al.* [Aks90] par un analyseur électrostatique de haute résolution. On peut voir que le spectre mesuré par la bouteille magnétique est beaucoup moins résolu. Néanmoins, en tirant profit des coïncidences, il est possible d'extraire le spectre Auger suivant chaque état initial. Afin de pouvoir déterminer les configurations des états peuplés suite au déclin simple Auger, on trace dans la figure IV.6 les spectres filtrés en fonction des énergies de liaison des états Rb^{2+} :

$$E_{BE} = h\nu - (E_{ph} + E_A) \quad (IV.2)$$

Avec E_{BE} l'énergie de liaison, E_{ph} l'énergie de photon et E_A l'énergie cinétique de l'électron Auger.

La figure IV.6 montre que, quel que soit l'état initial, l'état fondamental $Rb^{2+} 4s^2 4p^5 \ ^2P_{3/2}$ est très faiblement peuplé.

Les états peuplés par le déclin du trou $3d_{5/2}^{-1}$ sont exposés dans la figure IV.6 (en haut, courbe rouge). Plusieurs groupements d'états ressortent : le premier d'énergie de liaison [50, 60 eV] correspond aux transitions $M_5 N_{2,3} N_{2,3}$ avec des états finaux Rb^{2+} de configuration $4s^2 4p^4 (^3P, ^1D, ^1S) 5s$. Le second groupe d'énergie de liaison [68, 75 eV] correspond aux transitions $M_5 N_1 N_{2,3}$ avec les états finaux $4s^{-1} 4p^{-1} (^3P) 5s, 4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5s$ (énergies de liaison de 69,7 et 73,2 eV respectivement). Le seuil de triple ionisation du rubidium est de 70,7 eV et ce dernier état peut se désexciter par autoionisation. L'allure générale du spectre mesuré pour le déclin du trou $3d_{3/2}^{-1}$ (en bas, courbe rouge) est comparable à celle du déclin du trou $3d_{5/2}^{-1}$ avec notamment les deux groupements d'états dus aux transitions $M_5 N_{2,3} N_{2,3}$ et $M_5 N_1 N_{2,3}$.

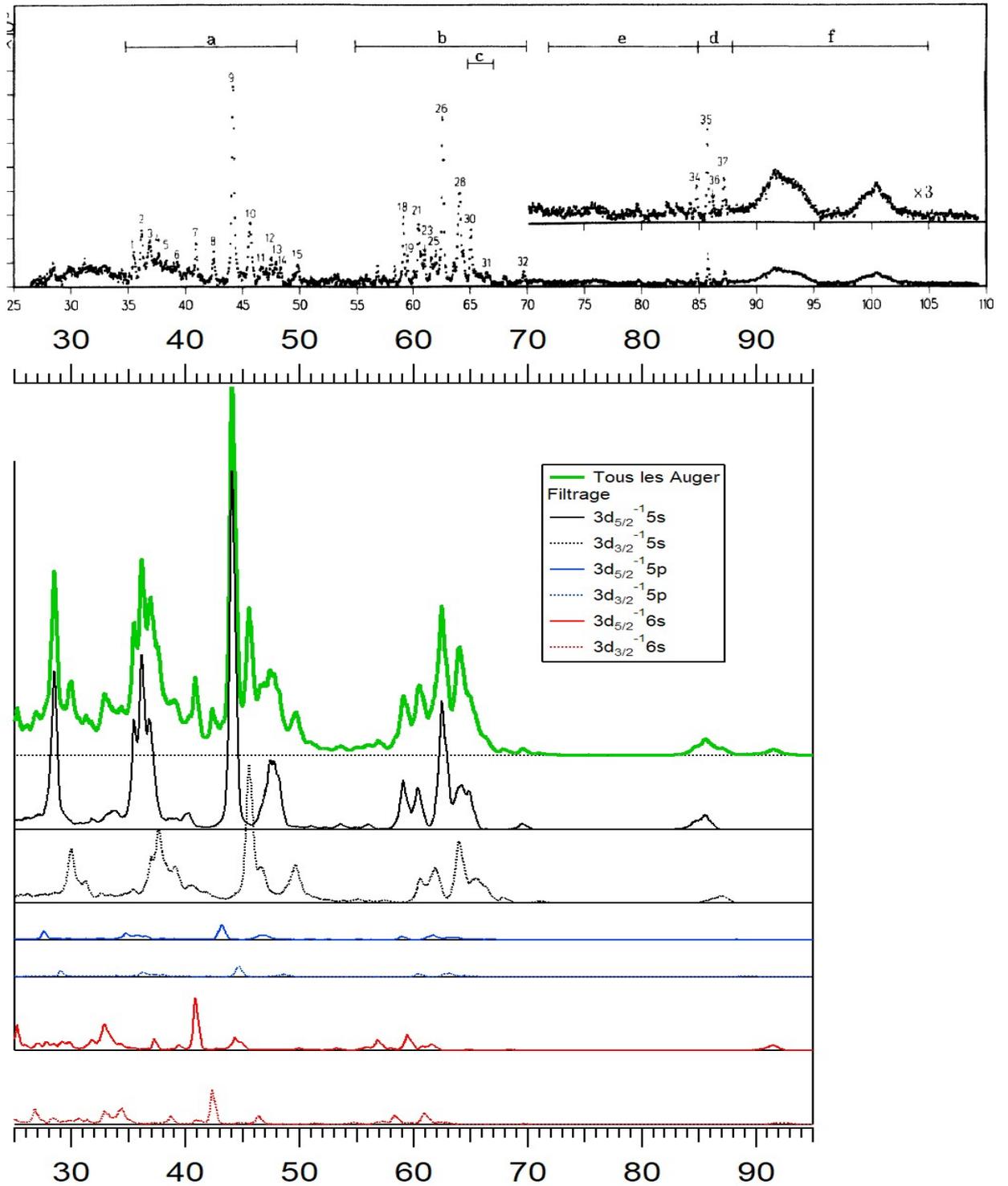


Figure IV.5. Haut: Spectre Auger conventionnel mesuré avec un analyseur électrostatique de haute résolution en 1990 par Aksela *et al.* [Aks90]. Bas : Spectres Auger en coïncidence, mesurés avec la bouteille magnétique, et associés au déclin de chaque état $3d^{-1}$. Le spectre en vert est obtenu sans filtrage.

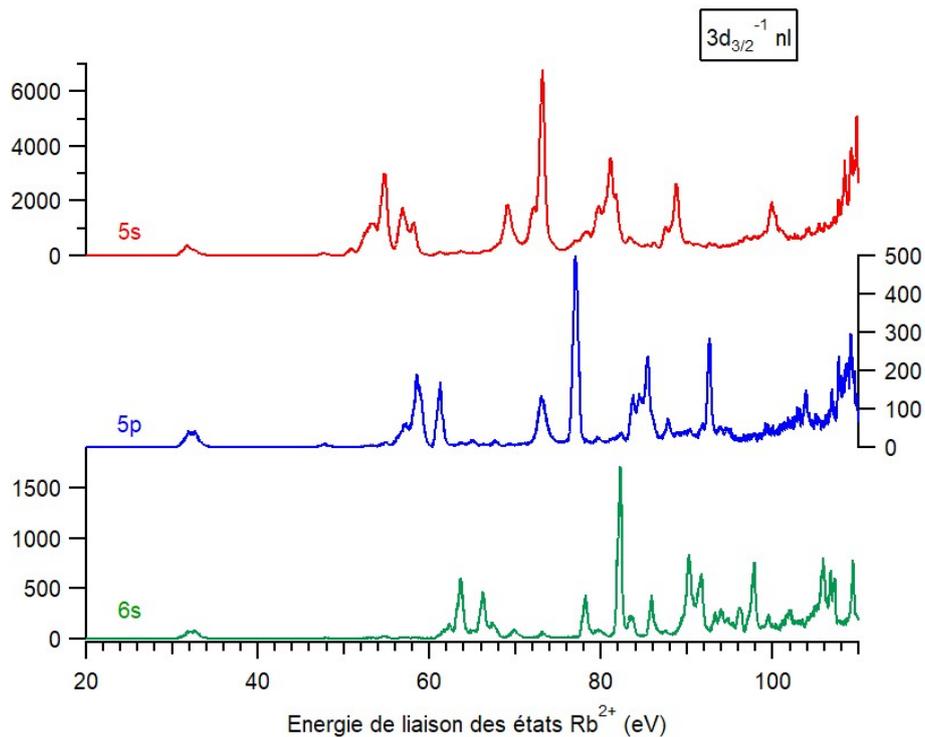
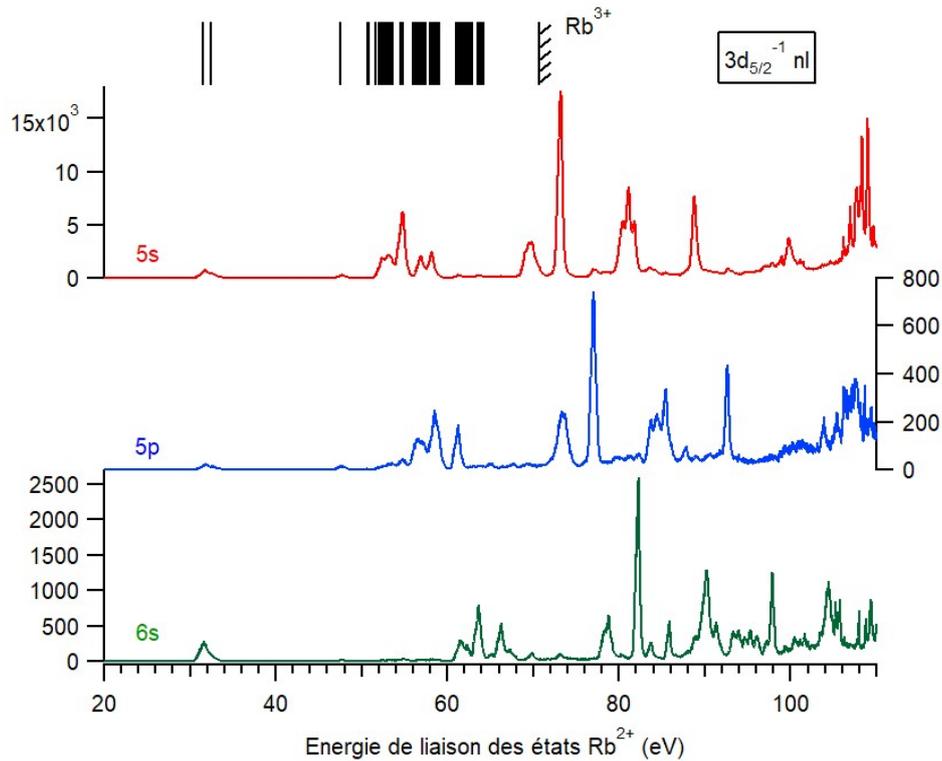


Figure IV.6. Histogrammes des états Rb^{2+} peuplés par déclin Auger du trou $3d_{5/2}^{-1}$ (haut) et $3d_{3/2}^{-1}$ (bas) et de leurs satellites $3d^{-1} 5p$ et $3d^{-1} 6s$.

Les états peuplés par les déclins des états satellites $3d_{5/2,3/2}^{-1} 5p$ et $3d_{5/2,3/2}^{-1} 6s$ sont présentés dans la figure 6 (courbes bleues et vertes). Les spectres Auger des satellites sont

comparables aux spectres Auger des lignes principales $3d_{5/2,3/2}^{-1} 5s$ moyennant un décalage en énergie de 3.8 eV pour le shake-up en $5p$ et de 9.1 eV pour le shake-up en $6s$. Cela montre que l'électron externe est spectateur : l'orbitale occupée dans l'état final est la même que celle occupée dans l'état initial. Je vais revenir plus précisément sur cette discussion dans le paragraphe suivant.

- Reconstruction du spectre Auger des trous $3d$ à partir du spectre Auger du cœur valence

Le but est d'utiliser le spectre Auger qui suit la double ionisation cœur-valence (CV) $3d^{-1}5s^{-1}$ afin de reconstruire les spectres Auger $3d^{-1}nl$ avec $nl=5s, 5p$ et $6s$. Ce spectre Auger CV sera étudié en détail dans le chapitre V 'ionisation en couche interne des ions'. Il peut être en effet interprété comme étant le spectre Auger résultant de l'ionisation en couche $3d$ de l'ion $Rb^+ 5s^{-1}$.

On s'aidera de la formule de Rydberg qui nous donnera le décalage en énergie ΔE à appliquer:

$$\Delta E = -Z^2 \frac{13.6}{n^{*2}} \quad (\text{IV.3})$$

La figure IV.7.a montre la reconstruction du spectre Auger qui suit la désexcitation des trous $3d_{3/2}^{-1} 5s$ et $3d_{5/2}^{-1} 5s$ (spectres en noir et rouge respectivement) à partir du spectre Auger du cœur-valence $3d_{5/2}^{-1} 5s^{-1}$ (en bleu). On trouve qu'il faut décaler le spectre bleu de 18,42 eV pour qu'il se superpose avec les spectres rouge et noir. L'accord est satisfaisant pour les différents massifs entre 50 et 90 eV d'énergie de liaison. La formule de Rydberg nous permet de remonter à une valeur de $n^*=2,57$. Cela correspond à un défaut quantique de $\delta_{5s}=2,43$.

La même opération est appliquée dans les figures IV.7.b et IV.7.c pour reconstruire le spectre Auger qui suit la désexcitation des satellites $5p$ et $6s$. Un décalage en énergie de 14,58 et 9,31 eV est appliqué ce qui correspond aux valeurs $n^*=2,89$ et $n^*=3,60$ pour le satellite $5p$ et $6s$ respectivement. Les défauts quantiques respectifs sont alors $\delta_{5p}=2,11$ et $\delta_{6s}=2,4$. On trouve donc que $\delta_{5s} \approx \delta_{6s} \approx 2,5$. Cette égalité était aussi vérifiée dans le cas du trou $2p^{-1}$ dans le potassium mais avec une valeur différente qui était $\delta_{4s} \approx \delta_{5s} \approx 1,5$.

La conclusion de cette étude est que le processus Auger dominant est celui dans lequel l'électron externe ($5s$ pour l'état principal et $5p$ ou $6s$ pour les satellites) reste spectateur du déclin Auger.

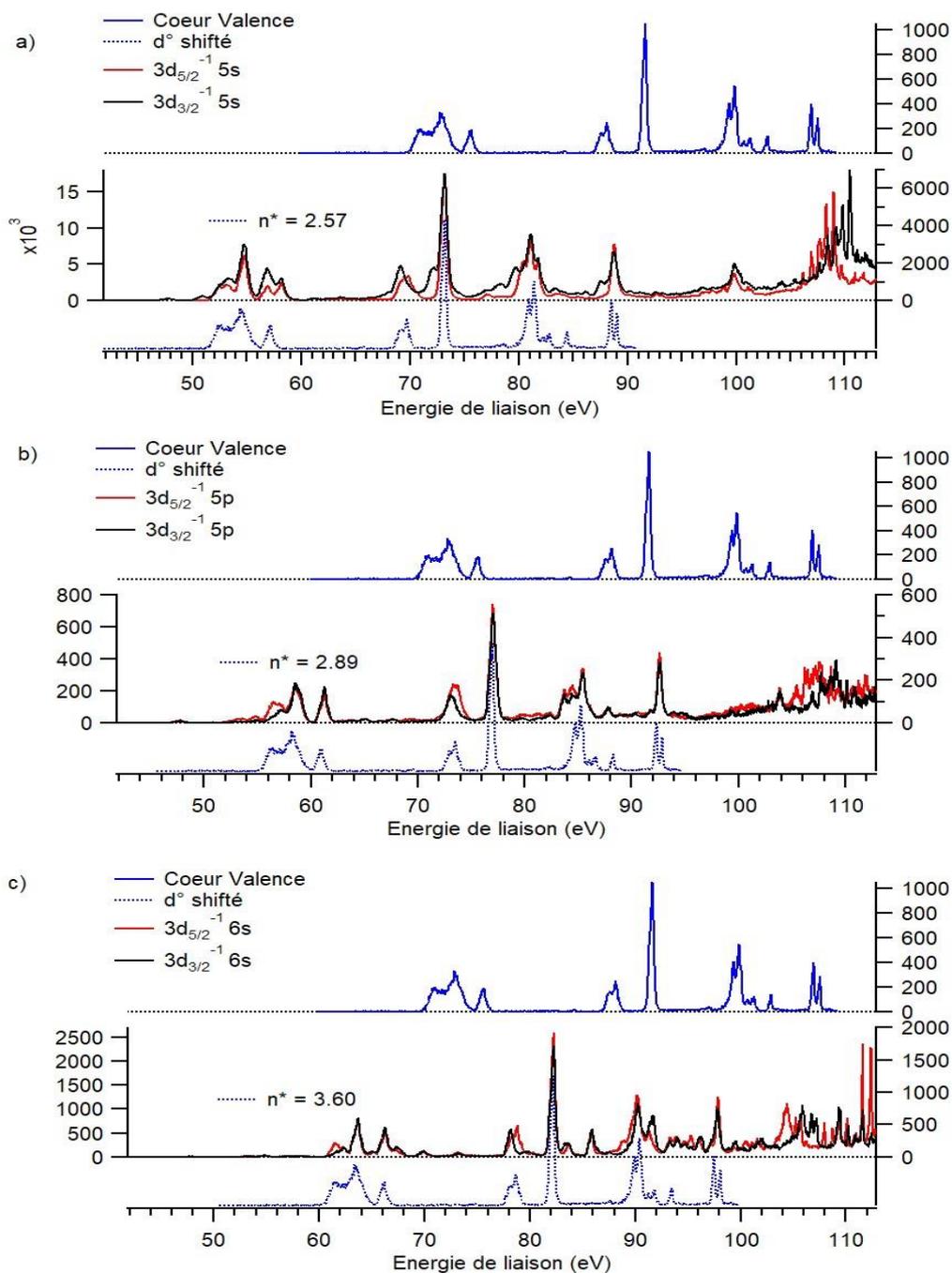


Figure IV.7. Reconstruction des spectres Auger associés au déclin de l'état $3d^{1}_{5/2}5s$ et des états satellites $3d^{1}_{5/2}5p$ et $6s$ (en rouge). Les spectres reconstitués sont représentés en pointillés bleus, ils ont été obtenus en décalant le spectre Auger du cœur-valence, associé au déclin de l'état $3d^{1}_{5/2}5s^{-1}$ (en bleu, trait plein). Les décalages suivent une estimation tirée de la formule de Rydberg, voir le texte. Cette comparaison montre que l'on peut attribuer les spectres Auger observés, et leur donner une configuration avec un cœur Rb^{3+} et un électron externe ($5s$, $5p$ ou $6s$) qui est resté spectateur lors du déclin Auger. Les spectres Auger associés au déclin de l'état $3d^{1}_{3/2}5s$ et des états satellites $3d^{1}_{3/2}5p$ et $6s$ (en noir) sont qualitativement semblables à leur équivalent $3d_{5/2}$.

- Observation du shake down et du shake up suite au déclin Auger

Nous avons vu que suite à la photoionisation du rubidium en couche 3d, des états shake up peuvent être peuplés. L'électron externe qui occupe initialement l'orbitale 5s est promu vers une orbitale supérieure. Nous allons montrer ici que ce processus de shake up peut aussi avoir lieu suite au déclin Auger. De plus, en regardant le déclin Auger des satellites, on peut voir le processus de shake down où, cette fois ci, l'électron externe quittera son orbitale pour occuper une orbitale vide de plus basse énergie.

On peut voir sur la figure IV.8 les spectres Auger qui suivent le déclin des états $3d_{5/2}^{-1} nl$ avec $nl= 5s$ (en noir), $5p$ (en bleu) et $6s$ (en rouge). Dans la figure IV.8.a, un agrandissement de 25 est appliqué sur le spectre $3d_{5/2}^{-1} 6s$. Le massif principal entre 60 et 70 eV correspond aux états $4s^2 4p^4 6s$ avec l'électron 6s qui reste spectateur. Néanmoins, on peut voir une structure 50 et 55 eV. Cette région correspond aux états $4s^2 4p^4 5s$. C'est donc un processus de shake down où l'électron passe de l'orbitale 6s à 5s.



On peut aussi voir une structure 55 et 60 eV qui correspond à un shake down de l'électron de l'orbitale 6s vers 5p. Le pic à ~73 eV correspond à un shake down de l'état excité du cœur :



Dans la figure IV.8.b, un agrandissement de 20 est appliqué sur le spectre $3d_{5/2}^{-1} 5s$. On constate alors que le pic en pointillé à 61,3 eV correspond parfaitement avec le pic en bleu. Cela correspond à un processus de shake up où l'électron est promu de l'orbitale 5s vers 5p :



On peut aussi voir que la structure en pointillé entre 62,9-67,1 eV se superpose avec la structure en rouge ce qui signifie qu'un processus de shake up $5s \rightarrow 6s$ a eu lieu. Le pic en pointillé à 77 eV et la structure entre 77,8-78,9 eV correspondent au Shake de l'état excité du cœur $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5s$ vers les états $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5p$ et $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 6s$ respectivement.

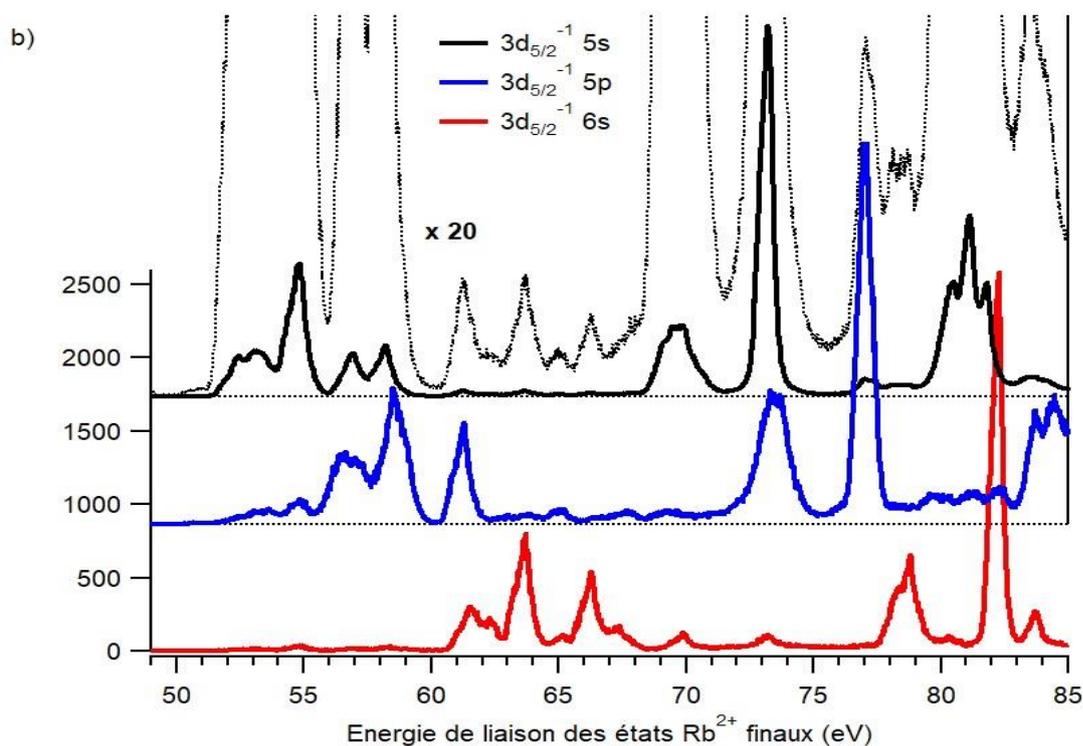
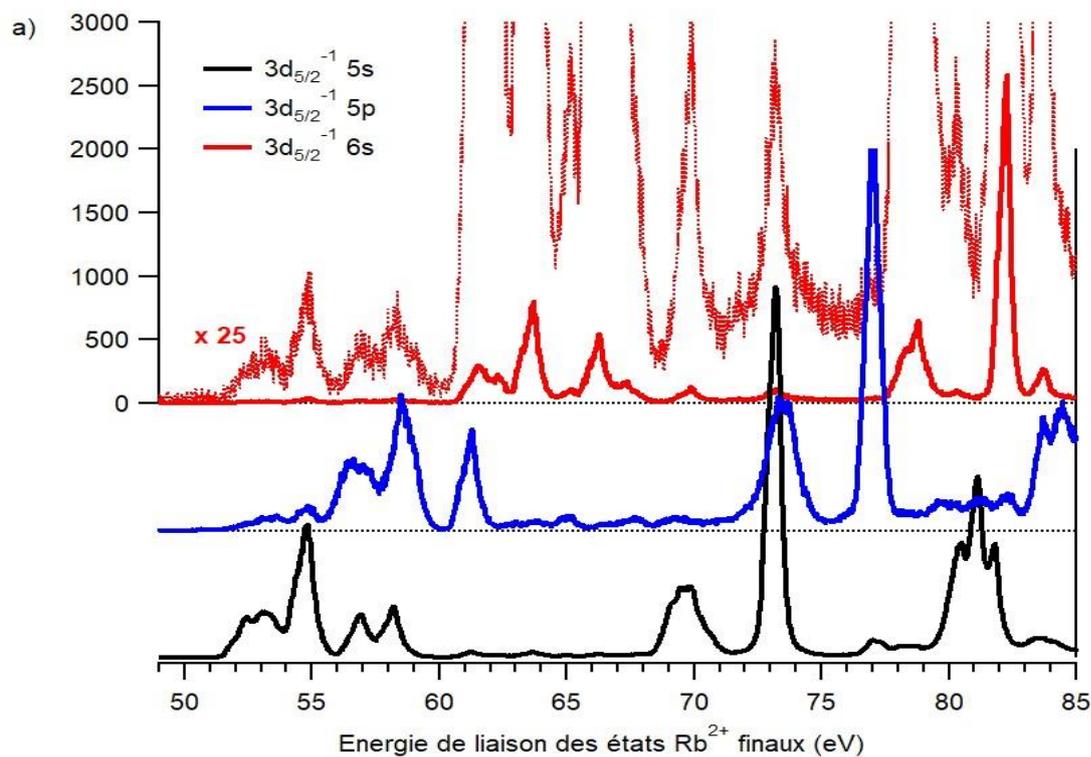


Figure IV.8.(a) Shake down de l'électron externe 6s du satellite $3d_{5/2}^{-1}6s$ vers 5s et 5p. (b) Shake up de l'électron externe 5s du satellite $3d_{5/2}^{-1}5s$ vers 5p et 6s.

- Observation à haute résolution du déclin vers $Rb^{2+} 4p^{-2}nl$ grâce au champ retardateur

Une des modifications apportées au dispositif expérimental est l'intégration d'un tube ralentisseur à l'intérieur du tube de vol. Il est donc désormais possible d'appliquer un potentiel électrique afin de retarder les électrons rapides et donc gagner en résolution. Nous avons appliqué dans le cas du Rb un potentiel de retard $V_{\text{Retard}} = -54$ V. Cela nous permet de gagner en résolution sur les Auger dans la gamme d'énergie cinétique de 55 à 70 eV, comme le montre la figure IV.9. Le spectre du haut a été mesuré par Jänkälä *et al.* [Jän06] avec un analyseur hémisphérique de haute résolution (Scienta SES-100). Le spectre des électrons ralentis mesuré par la bouteille magnétique est en très bon accord avec le spectre mesuré par l'analyseur hémisphérique. Cela démontre l'efficacité de cette technique pour gagner en résolution. Cependant, le prix à payer est la perte des électrons d'énergie cinétique inférieure au potentiel appliqué. Ces derniers ne peuvent franchir la barrière de potentiel. C'est ce qui justifie l'absence de signal dans la figure IV.9 pour des énergies cinétiques inférieures à 54 eV. Il est bien sûr toujours possible de filtrer les différentes voies de photoionisations $3d_j^{-1}nl$ comme cela est montré dans la figure IV.9 (courbes en bleu, noir, violet et vert). La zone cachée à ~58 eV correspond à des pics liés aux photoélectrons.

Dans les figures IV.10 et IV.11 sont tracés les spectres Auger avec et sans retard. En comparant les deux spectres retardés dans la figure IV.10 montrant les déclins Auger des états $3d_j^{-1}5s$ ($j=3/2, 5/2$), on s'aperçoit que le peuplement des états finaux $Rb^{2+} 4p^{-2}5s$ n'est pas exactement le même dans les deux cas. On peuple des états supplémentaires pour $j=3/2$ dont l'énergie de liaison est 51,2 eV, 56,7 eV, 57,7 eV et 61,4 eV. Cette différence de population des états finaux suivant j est aussi observée dans les états satellites (figure IV.11) avec notamment une intensité plus importante pour le pic d'énergie de liaison 61,9 eV pour $j=5/2$. Des calculs des différents niveaux de configuration $Rb^{2+} 4p^{-2}5s$ et $4p^{-2}6s$ devraient permettre de comprendre ces différences.

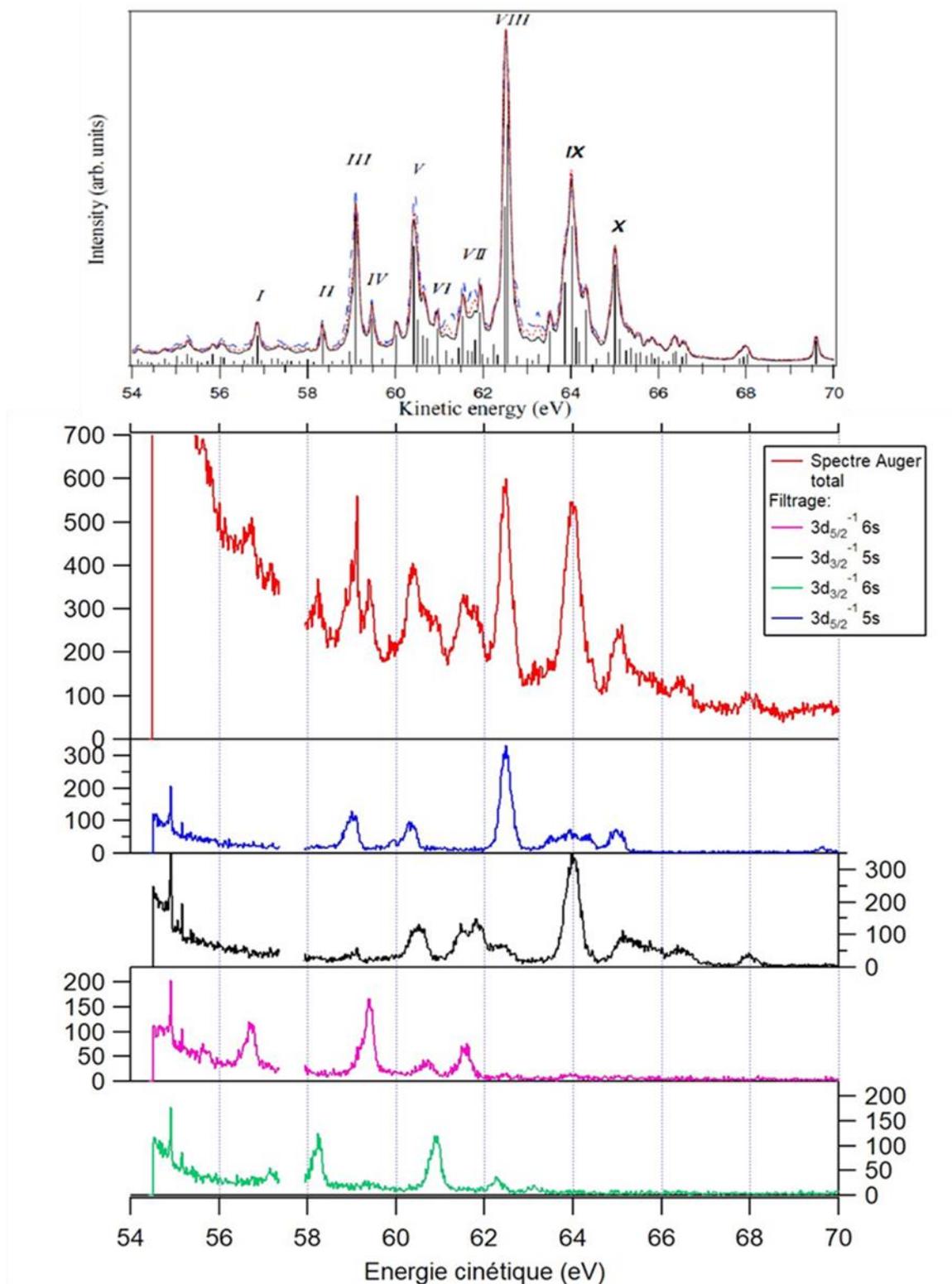


Figure IV.9. Spectre Auger mesuré en appliquant un potentiel de retard $V_{\text{retard}} = -54$ V. Le spectre mesuré est en accord avec le spectre Auger du haut mesuré avec un analyseur hémisphérique [Jän06].

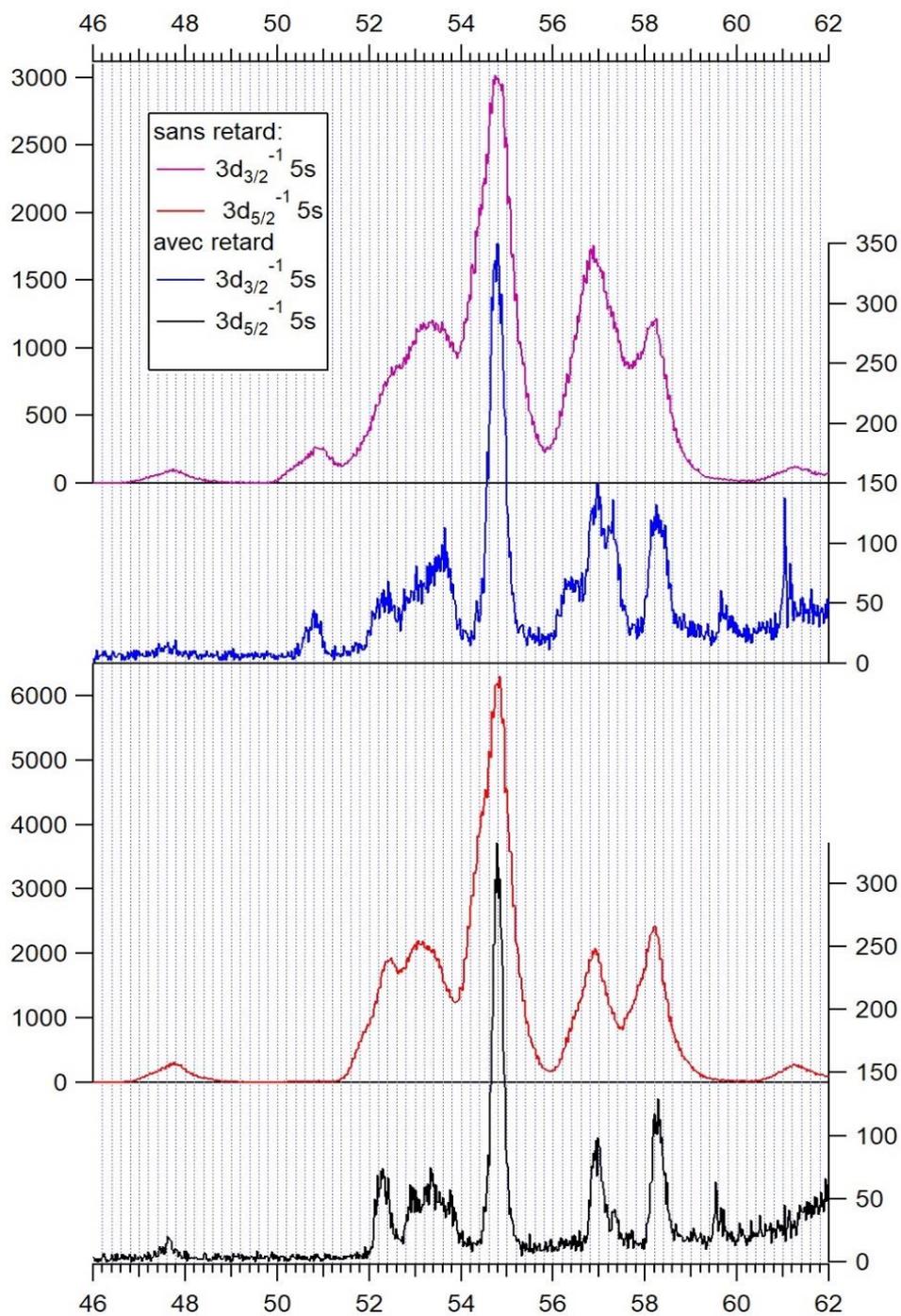


Figure IV.10. Comparaison des spectres Auger $M_{4,5} N_{2,3} N_{2,3}$ suite au déclin des états $3d_{5/2}^{-1}5s$ (bas) et $3d_{3/2}^{-1}5s$ (haut). Dans chaque cas, on résout mieux les états finaux Rb^{2+} grâce à un potentiel retardateur de 54 V.

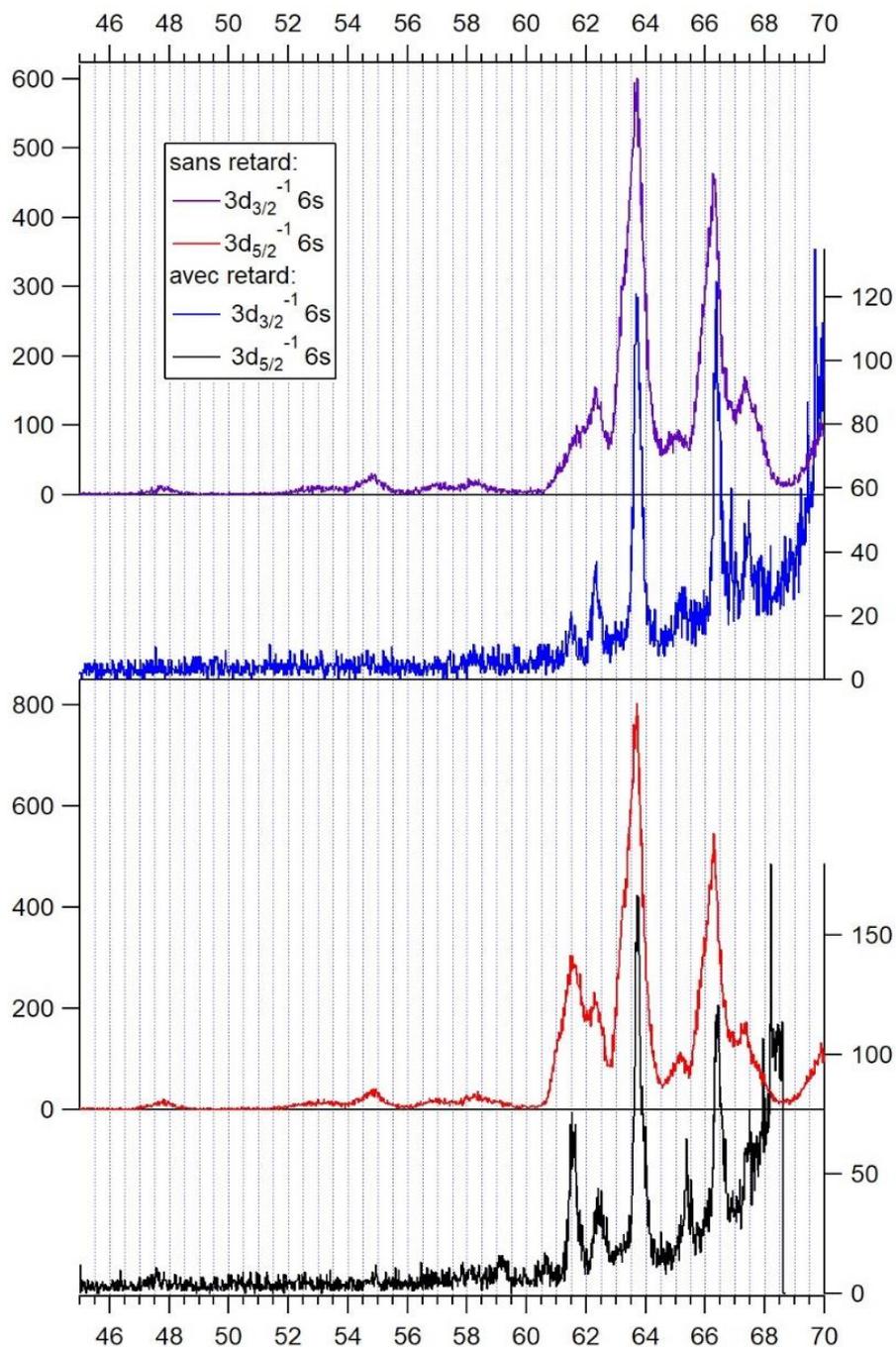


Figure IV.11. Comparaison des spectres Auger $M_{4,5} N_{2,3} N_{2,3}$ suite au déclin des états $3d_{5/2}^{-1}6s$ (bas) et $3d_{3/2}^{-1}6s$ (haut). Dans chaque cas on résout mieux les états finaux Rb^{2+} grâce à un potentiel retardateur de 54 V.

d) Déclin par double Auger

La désexcitation du trou en couche 3d par l'émission de deux électrons Auger est énergétiquement possible. Comme nous allons le voir, le processus dominant est un processus en cascade où un premier électron rapide est émis suivi ensuite par un second électron lent.



- Etats finaux Rb^{3+} peuplés

En détectant en coïncidences le photoélectron et les deux électrons Auger émis, il est possible de retrouver la population des états finaux des ions Rb^{3+} comme cela est montré dans la figure IV.12. On peut voir que la configuration fondamentale $4s^2 4p^4$ est la plus peuplée. Cela montre que l'électron externe est, cette fois ci, émis lors du processus de désexcitation. L'intensité des états plus excités est bien plus faible.

Les corrélations en énergie entre les deux électrons Auger sont représentées dans la figure IV.13. Pour le déclin du $3d_{5/2}$ on peut voir que l'état final $4s^2 4p^4 \ ^3P_2$ est peuplé principalement par une cascade à (44, 2,3 eV) et deux autres plus faibles à (36,8, 9,6 eV) et (35,4, 11 eV). L'électron rapide de la première étape de la cascade rapide d'énergie 44 eV correspond à la création de l'état excité $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5s$ qu'on peut voir dans la figure IV.6 avec une énergie de liaison de ~ 73 eV. Cela est aussi observé de façon analogue dans la figure décrivant le déclin du $3d_{3/2}$.

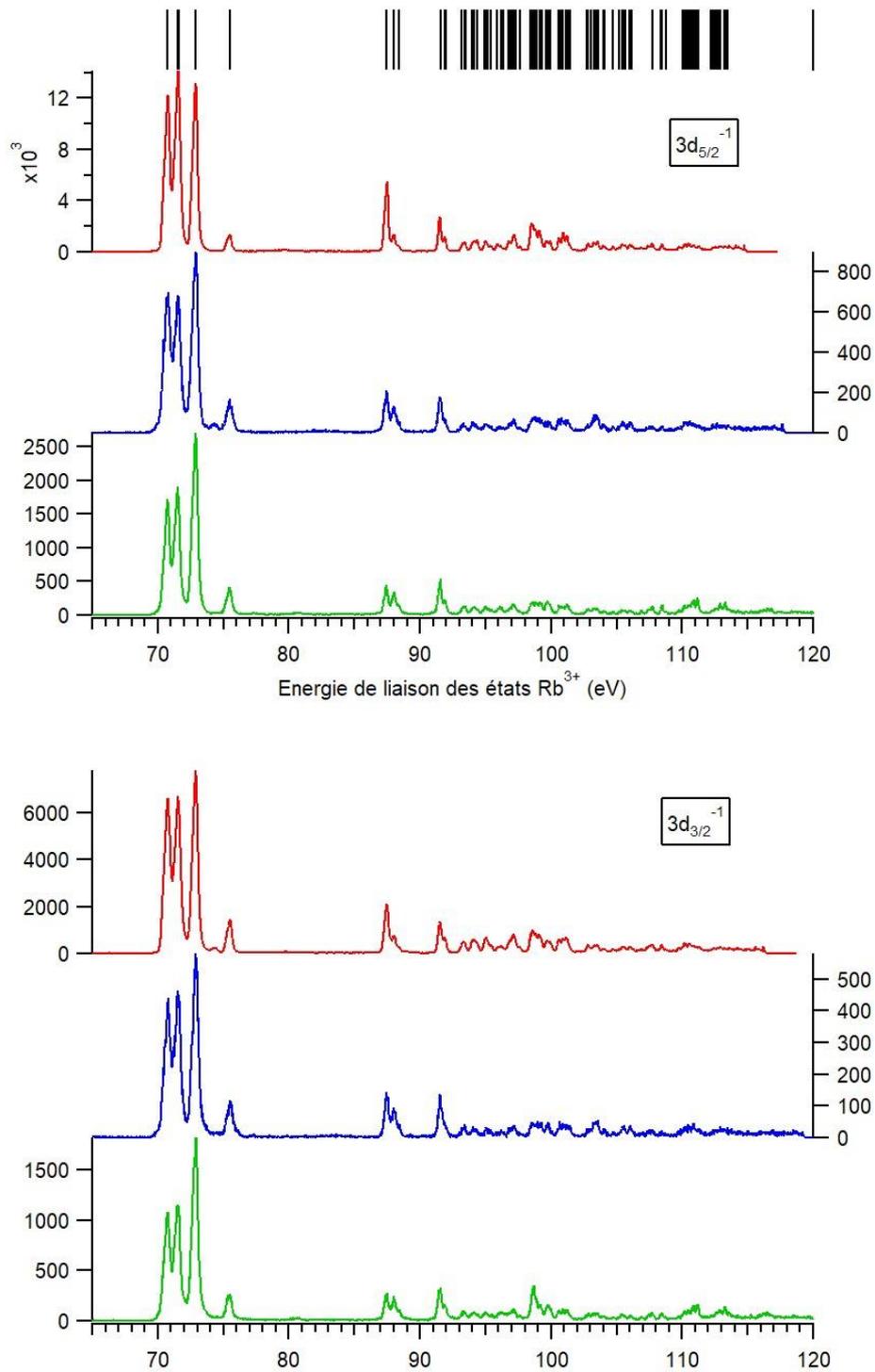


Figure IV.12. Histogrammes des états finaux Rb^{3+} peuplés par double Auger suite au déclin du trou $3d_{5/2}$ (haut) et $3d_{3/2}$ (bas) et de leurs satellites 5p et 6s.

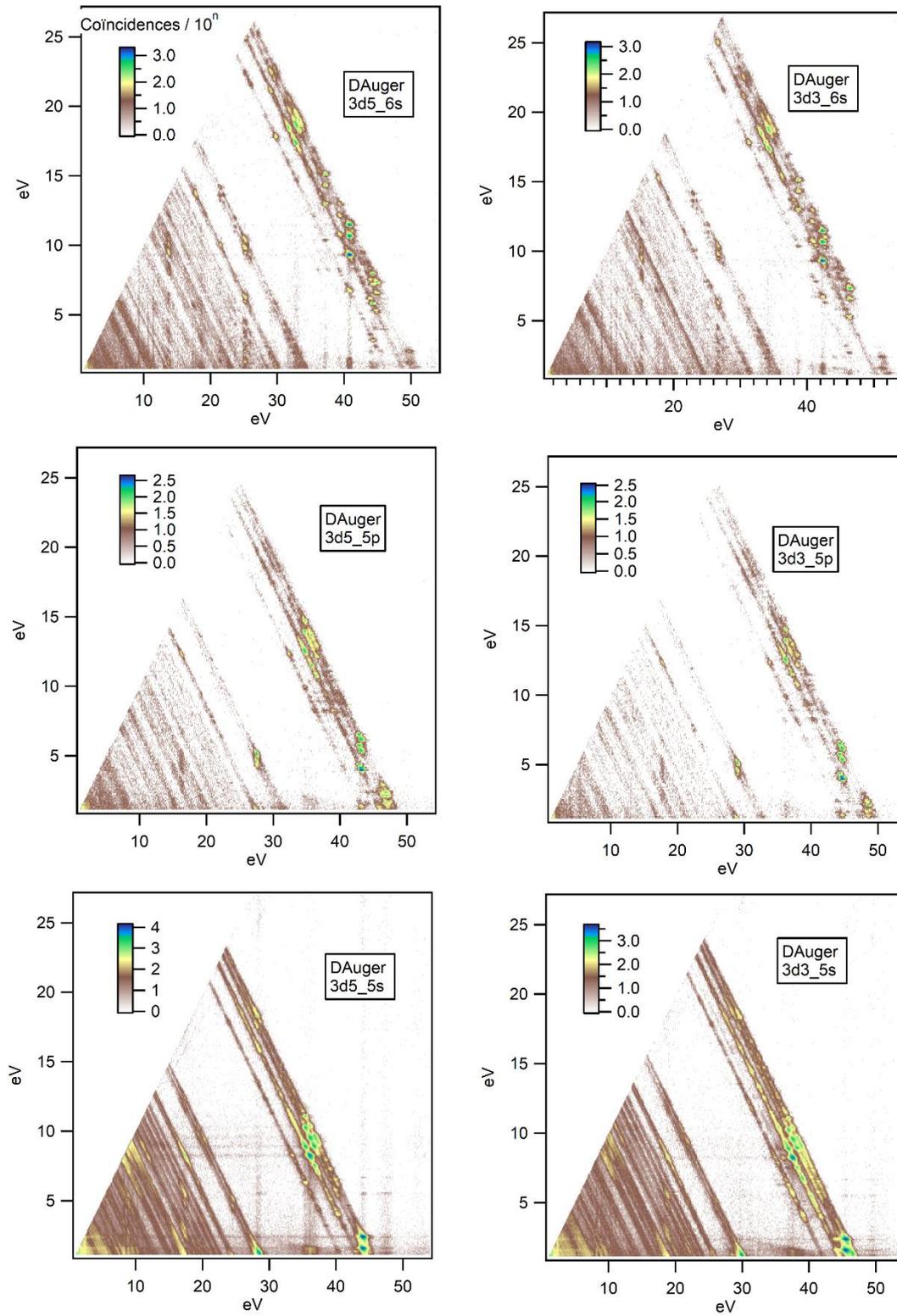


Figure IV.13. Corrélation en énergie entre les deux électrons Auger émis lors de la désexcitation de la couche 3d et des satellites par un processus de double Auger.

Les états finaux $4s^2 4p^4 \ ^3P_{1,0}$ ne sont pas résolus. Les cascades qui y mènent sont à (44, 1,5 eV) où l'état intermédiaire est le $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5s$, en plus de trois cascades à (36,7, 8,9 eV), (36,1, 9,5 eV) et (35,4, 10,2 eV). Les cascades menant à l'état final $4s^2 4p^4 \ ^1D$ ont une énergie (36,7, 7,5 eV), (36, 8,2 eV) et (35,4, 8,8 eV). À plus haute énergie, on peut voir que le processus d'émission des deux électrons de façon simultanée est important.

Le déclin par double Auger de l'état satellite $3d_{5/2}^{-1} 5p$ se fait aussi principalement par cascades. On peut voir de la figure IV.6 que, contrairement à précédemment, l'état $4s^{-1} 4p^{-1} (^3P) 5p$ a une énergie de liaison supérieure au seuil de triple ionisation et peut donc se désexciter par double Auger. Cela est visible sur la figure IV.13 avec une énergie cinétique pour l'électron rapide de ~ 47 eV. L'état intermédiaire $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5p$ peuple principalement les états $4s^2 4p^4 \ ^3P_{2,1,0}$, 1D_2 par les cascades (43,1, 3,9 eV), (43,1, 5,3 eV) et (43,1, 6,1 eV).

Les cascades du satellite $3d_{5/2}^{-1} 6s$ ont des énergies de (40,8, 9,3 eV), (40,8, 10,6 eV), (40,8, 11,4 eV) et correspondent à un état intermédiaire $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 6s$.

Le seuil d'ionisation en couche $3d_{3/2, 5/2}$ est inférieur au seuil de quadruple ionisation du rubidium. La voie de désexcitation par triple Auger est donc fermée (ce qui n'était pas le cas pour l'ionisation en couche 2p du potassium). Les coïncidences électrons-électrons nous permettent de sortir les rapports de branchements vers les états finaux doublement et triplement chargés. Il est intéressant de voir que c'est les états Rb^{3+} qui sont majoritaires avec une proportion de 78,5% tandis que la proportion des états finaux de Rb^{2+} n'est que de 21,5% (tableau IV.3). Ces abondances montrent que la proportion des ions de rubidium triplement chargés est bien plus importante que celle des ions doublement chargés. Ceci est bien différent du cas des ions K^+ ($2p^{-1}$) qui se désexcitent principalement par simple Auger et produisant majoritairement des ions finaux doublement chargés K^{2+} .

Afin d'apporter une explication à cela, regardons les seuils de double ionisation des ions doublement chargés du rubidium et du potassium. Comme le montre la figure IV.14, on peut voir que le seuil d'ionisation du Rb^{2+} est de $\sim 70,7$ eV et est donc bien plus bas que celui du K^{2+} qui est de 81,7 eV. Les états les plus intenses de K^{2+*} ont une énergie de liaison autour de $\sim 63,5$ eV soit inférieure au seuil de triple ionisation. L'état le plus peuplé pour le Rb^{*+} est le $4s^{-1} 4p^{-1} (^1P) 5s$ dont l'énergie de liaison de 73,3 eV est supérieure au seuil de triple ionisation du rubidium. Cela pourrait être expliqué par l'écart spin-orbite qui plus important pour les valeurs de Z élevées (dépendance en Z^4). On observe donc que dans le Rb, contrairement au K, les états doublement chargés peuplés par déclin Auger ont la plupart du temps une énergie de liaison supérieure au seuil de triple ionisation et contribuent au processus de double Auger par leur désexcitation.

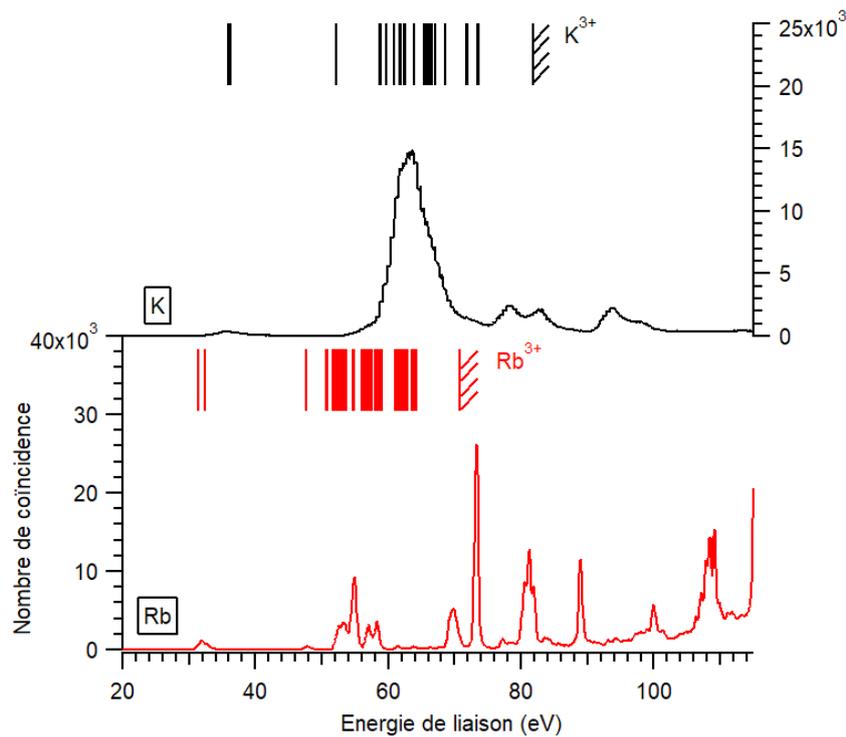


Figure IV.14. Histogrammes des états finaux K^{2+} peuplés par simple Auger et filtrés en fonction de l'état initial $2p^{-1}_{3/2}$ (en noir) et des états finaux Rb^{2+} peuplés par simple Auger et filtrés en fonction de l'état initial $3d^{-1}_{5/2}$ (en rouge).

- Attribution des états Rb^{2+} intermédiaires formés lors de la cascade Auger

Nous souhaitons désormais déterminer les énergies de liaison des ions Rb^{2+*} intermédiaires formés lors des cascades Auger. Pour cela, à l'aide de la figure IV.13, on sélectionne les électrons lents qui conduisent à la formation des différents états de Rb^{3+} (tableau ci-dessous). Les résultats sont présentés dans la figure IV.15. On arrive ainsi à gagner en résolution et à partir de la figure IV.7, on peut déduire la configuration de ces états.

Depuis l'état $3d^{1}_{5/2} 5s$		
Etat	Energie de liaison (eV)	Configuration
A1	72,36	4s 4p ⁵ 5s
A2	72,47	
A3	73,14	
A4	73,96	
A5	76,87	---
A6	77,01	---
A7	77,27	---
A8	79,88	4s ² 4p ³ 4d 5s
A9	80,20	
A10	80,52	
A11	81,15	
A12	81,79	
A13	88,74	4s ⁰ 4p ⁶ 5s

Depuis l'état $3d^{1}_{5/2} 5p$		
Etat	Energie de liaison (eV)	configuration
B1	72,46	4s 4p ⁵ 5p
B2	72,90	
B3	73,14	
B4	73,76	
B5	74,07	
B6	74,25	
B7	74,50	
B8	75,32	
B9	76,87	
B10	77,01	
B11	77,28	
B12	81,15	4s ² 4p ³ 4d 5p
B13	83,6	
B14	84,4	
B15	85,4	
B16	85,5	
B17	86,0	
B18	87,9	
B19	92,5	4s ⁰ 4p ⁶ 5p
B20	92,7	

Depuis l'état $3d^{-1}_{5/2} 5s$		
Etat	Energie de liaison (eV)	configuration
C1	78,06	$4s^2 4p^4 6s$
C2	78,25	
C3	78,70	
C4	79,09	
C5	82,19	$4s 4p^5 6s$
C6	83,00	
C7	83,7	
C8	85,8	$4s^2 4p^3 4d 6s$
C9	86,5	
C10	89,4	
C11	89,8	
C12	90,2	
C13	90,7	
C14	91,3	
C15	93,3	
C16	94,0	
C17	97,6	$4s^0 4p^6 6s$
C18	97,9	
C19	99,4	

Configuration des états finaux Rb^{3+}	Energie de liaison des états finaux Rb^{3+} (eV)
$4s^2 4p^4$ (3P_2)	70,71
$4s^2 4p^4$ ($^3P_1, 0$)	71,53
$4s^2 4p^4$ (1D_2)	72,86
$4s^2 4p^4$ (1S_0)	75,47
$4s^1 4p^5$ (3P_2)	87,44
$4s^1 4p^5$ ($^3P_1, 0$)	88,20
$4s^1 4p^5$ (1P_1)	91,54

Tableau IV. 4. Energies de liaison et configurations des états Rb^{2+} intermédiaires formés lors de la cascade Auger et Configuration des états finaux Rb^{3+} .

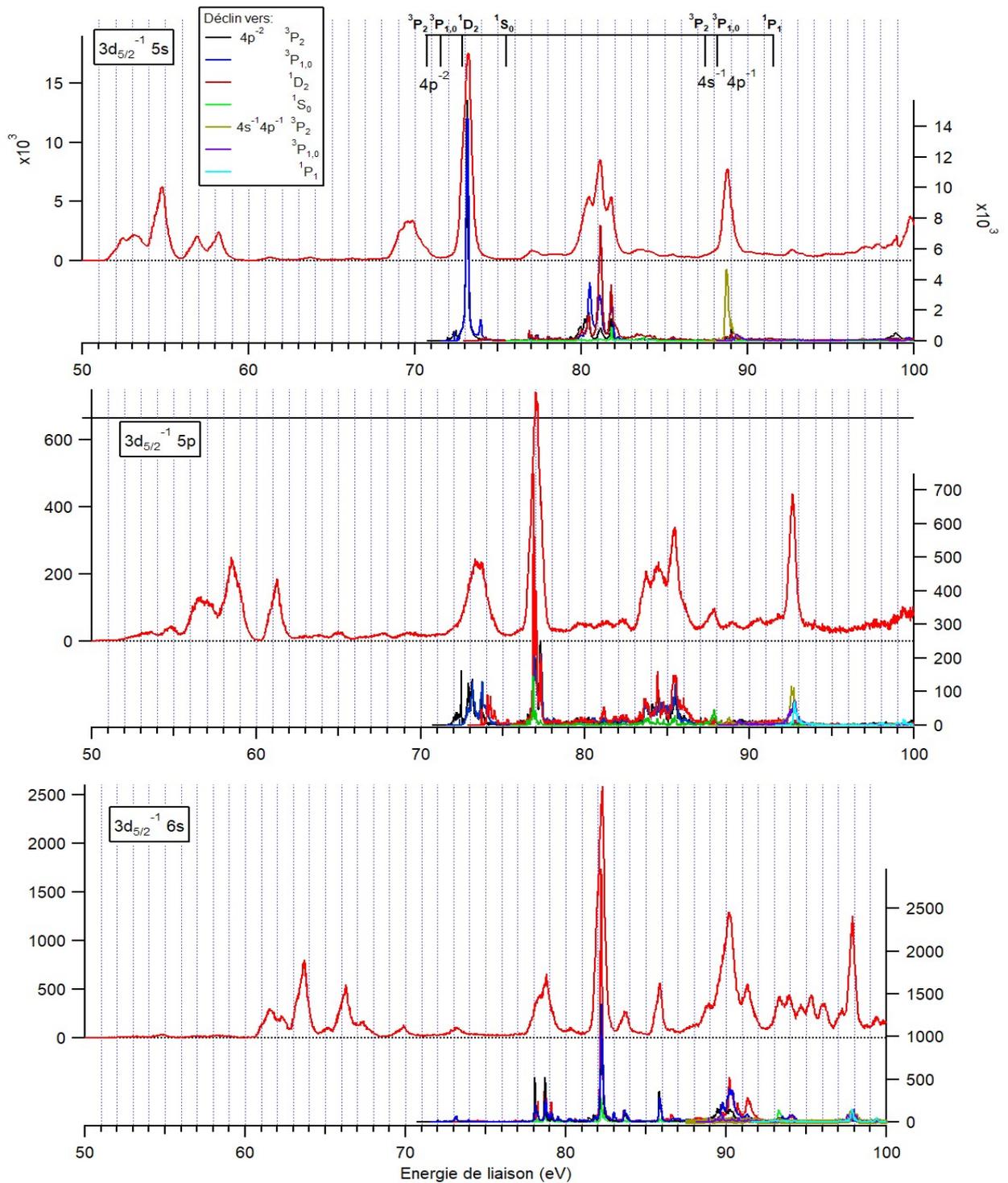


Figure IV.15. Comparaison entre les spectres de tous les électrons Auger émis suite au déclin des états $\text{Rb}^+ 3d^{n-1}nl$ avec $nl = 5s, 5p$ ou $6s$ de la figure IV.6 (haut) ou IV.7 et les spectres reconstitués à partir des mesures du double Auger de la figure IV.13 : les électrons lents émis lors des cascades Auger permettent de repérer les états Rb^{2+} formés dans ces cascades, par rapport à l'état final Rb^{3+} vers lequel ils se déséxcitent. Cela permet de voir les états Rb^{2+} intermédiaires avec une excellente résolution.

V. Ionisation en couche interne des ions

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au problème suivant : comment étudier l'ionisation en couche interne des ions, et non plus des atomes ou molécules neutres. D'abord, nous citerons les quelques expériences 'directes' qui existent, et les difficultés liées à ce type d'expérience sur des ions (sur des faisceaux d'ions plus précisément). Nous décrirons brièvement le dispositif expérimental le plus récent, MAIA qui a été utilisé pour notre article sur l'ionisation en couche 4d de l'ion Xe^+ [Kha17].

Nous présenterons ensuite une méthode alternative utilisant notre dispositif expérimental HERMES. On montrera qu'en tirant profit des coïncidences électrons-électrons et en sélectionnant un processus bien spécifique (la double ionisation cœur-valence), il est possible d'extraire indirectement des informations sur la l'ionisation en couche interne de l'ion simplement chargé associé. On peut aussi accéder à des informations supplémentaires, sur la désexcitation Auger qui suit l'ionisation en couche interne de l'ion. Nous présentons ici les résultats les plus importants et plus de détails pourront être trouvés dans l'article [Kha17].

V. 1. Point sur l'Etat actuel de l'ionisation en couche interne des ions

a) Expériences sur faisceaux d'ions

Les expériences de spectroscopie électronique sur les ions sont très difficiles à réaliser. D'une part, la répulsion coulombienne entre les ions fait que l'on se retrouve avec de très faibles densités dans la zone d'interaction (~ trois à quatre ordres de grandeur plus faibles par rapport à des atomes neutres). D'autre part, un fort signal d'électrons est observé comme bruit de fond à cause de l'importante section efficace d'ionisation par collision des ions avec les atomes du gaz résiduel et ce malgré des conditions d'expérience en ultravide. Ainsi, très peu de travaux sur la spectroscopie d'électrons directe sur des ions sont rapportés dans la littérature. Les seules études publiées remontent aux années 90 et concernent le déclin Auger résonant pour les ions Ca^+ [Biz91, AlM96, Got97] et la photoionisation en couche interne 4d d'un faisceau d'ions Xe^+ par Gottwald *et al.* [Got99].

Durant ces dernières années, un second souffle a été donné à ce domaine d'investigation grâce au développement du dispositif MAIA qui est installé de façon permanente sur la ligne de faisceau PLEIADES du synchrotron SOLEIL [Biz16a].

- Description du dispositif MAIA

Le dispositif MAIA (Multi Analysis Ion Apparatus) est installé à demeure sur la ligne PLEIADES de SOLEIL et il est conçu autour d'un faisceau d'ions. La figure V.1 en montre une vue d'ensemble. La plus grande partie des expériences faites sur MAIA vise à mesurer des sections efficaces absolues de photoionisation d'ions [Gha14, Gha11]. Pour ce faire, on détecte les ions qui ont changé de charge suite à leur ionisation, grâce à des galettes de Microcanaux (MCP) placées après l'aimant 'Magnet2' (voir figure V.1). La zone d'interaction est très bien définie et contrôlée, en particulier les profils des faisceaux d'ions et de lumière sont maîtrisés pour pouvoir remonter aux sections efficaces absolues.

Le dispositif MAIA a aussi permis de réaliser plusieurs expériences de spectroscopie sur les ions. Pour cela on insère un analyseur électrostatique à miroir cylindrique (CMA) dans l'enceinte renfermant la zone d'interaction. Le premier travail a été la mesure du spectre Auger résonant d'un ion Xe^{5+} suite à l'excitation de l'électron en couche 4d vers la couche 4f ou 5f [Biz16b]. La seconde expérience de spectroscopie électronique réalisée avec MAIA est justement présentée dans ce travail. Elle concerne une revue (ou reprise) de l'expérience de Gottwald *et al.* [Got99] qui vise à mesurer le spectre de photoélectrons suite à l'ionisation en couche interne 4d des ions Xe^+ . Les résultats de ces nouvelles mesures montrent un fort désaccord (de plusieurs eV) avec les résultats précédemment publiés par Gottwald *et al.* [Got99]. Suite aux succès de ces expériences de spectroscopie photo électronique, l'équipe de MAIA a développé l'appareillage en remplaçant les huit channeltrons équipant le CMA par des jeux de MCP qui permettent un gain en signal notable (multidétection en énergie). Ce dispositif est en cours de tests.

Dans l'expérience sur Xe^+ , les ions sont produits par une source ECRIS (Electron Cyclotron Resonance Ion Source) en chauffant du gaz ^{129}Xe . Après une accélération de 4kV et une sélection à l'aide d'un dipôle magnétique, les ions Xe^+ sont focalisés pour aller rencontrer le faisceau de photons dans le volume source d'un analyseur d'électrons à miroir cylindrique (CMA) [Rou95]. Les ions focalisés ont un courant de l'ordre 2 μA . Les faisceaux d'ions et de photons sont colinéaires à l'axe du CMA. Les ions Xe^{q+} ($q=2, 3$) formés après la photoionisation sont d'abord séparés des ions Xe^+ incidents à l'aide d'un dipôle magnétique, puis détectés dans les détecteurs à multicanaux (MCP). Huit détecteurs channeltrons sont placés dans le plan focal du CMA, ils permettent la détection des photoélectrons émis dans l'angle magique du référentiel du laboratoire ainsi que la détermination de leurs énergies cinétiques. Il faut noter, et c'est là le point clef, que la détection de ces photoélectrons est faite en coïncidence avec les photoions produits (PEPICO : Photo Electron Photo Ion Coincidence) et ce afin de réduire, dans

le signal des électrons, la contribution des électrons émis lors des collisions des ions Xe^+ avec les atomes du gaz résiduel dans la chambre du CMA d'une part. D'autre part, cela permet de supprimer également le signal résultant de l'ionisation des atomes Xe neutres provenant de la source ECR.

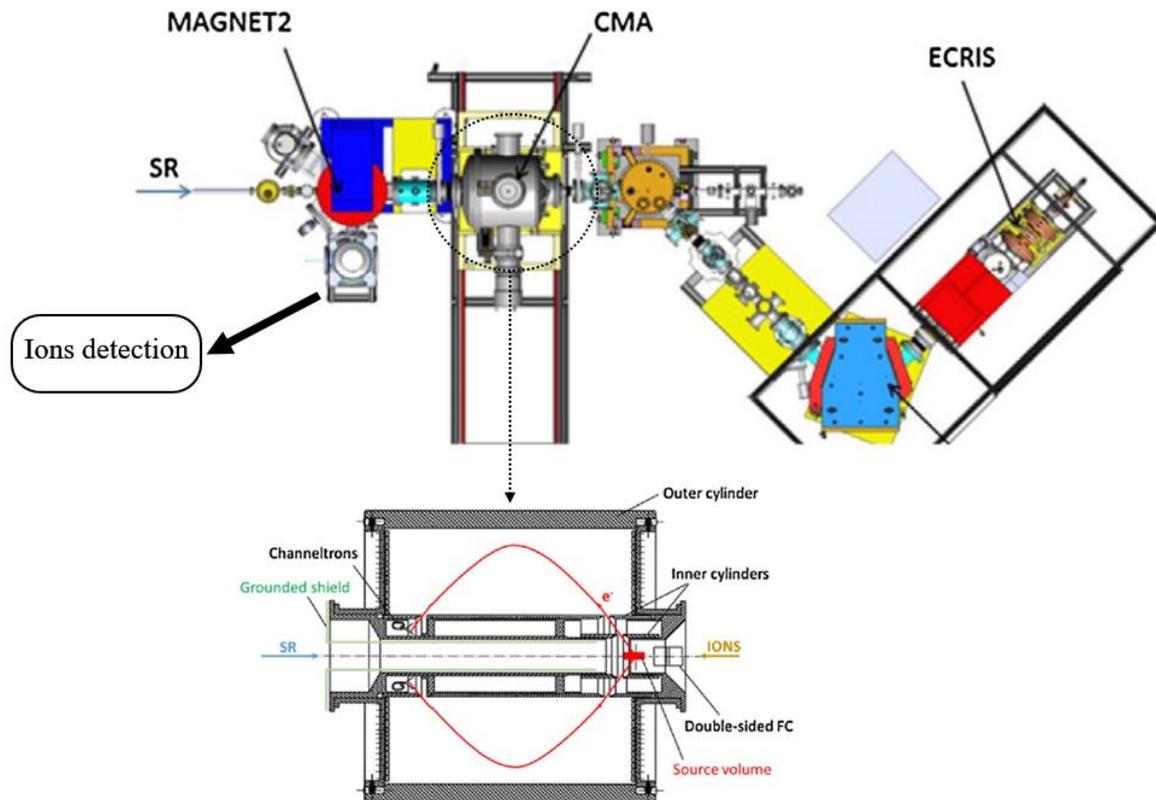


Figure V.1. Haut : schéma du dispositif MAIA. Les ions sont produits par une source ECRIS et sont guidés vers la zone d'interaction par des aimants et des quadripôles. La zone d'interaction se situe à l'intérieur de l'enceinte qui est repérée par un cercle en pointillé. Habituellement cette enceinte renferme des outils de diagnostic et de contrôle des faisceaux d'ions et de photons. Pour les expériences de spectroscopie de photoélectrons, un analyseur électrostatique de type CMA est inséré dans l'enceinte. Le faisceau d'ions est dévié du trajet des photons (en particulier pour ne pas aller polluer les optiques de la ligne de lumière...) grâce à l'aimant 'Magnet2'. Celui-ci sert aussi à séparer les ions produits qui ont vu leur charge augmenter suite à l'ionisation dans la zone d'interaction. Bas : schéma de l'analyseur électrostatique à miroir cylindrique (CMA). Figures tirées de la référence [Biz16a].

b) Une méthode alternative : l'ionisation cœur-valence du Neutre

Les informations spectroscopiques concernant l'ionisation des ions en couche interne et leur déclin sont importantes (notamment pour la modélisation numérique des plasmas). Elles

sont malheureusement très difficiles à obtenir par des expériences directes. C'est pour cela qu'une méthode alternative a été développée dans l'équipe. Elle a été publiée dans l'article S. Huttula *et al.* [Hut13] qui l'illustre dans le cas de l'ion Ar^+ : on tire des informations sur l'ionisation en couche interne 2p de l'ion Ar^+ à partir de l'ionisation cœur-valence de l'atome neutre d'argon. Le principe est le suivant :

Soit la photoionisation en couche interne nl d'un ion A^+ :



Où v est une orbitale de valence. On peut accéder à ces mêmes états doublement chargés $\text{A}^{2+} (nl^{-1}v^{-1})$ par un autre processus qui est la double ionisation cœur-valence de l'atome neutre:



On peut voir qu'on forme les mêmes états $\text{A}^{2+} (nl^{-1}v^{-1})$ par deux processus distincts. Certes, ces états sont peuplés de façon différente néanmoins pour nous l'information sera la même si nous nous intéressons aux énergies de liaison de ces états formés.

La double ionisation cœur-valence à un photon est un processus type où le modèle des électrons indépendants n'est plus valide, et où les corrélations électrons-électrons jouent un rôle important. La mise en évidence expérimentale de ce phénomène constituait un véritable défi car la spectroscopie conventionnelle ne pouvait avoir accès à ce type d'information : il est indispensable de détecter les deux photoélectrons émis en coïncidence. De plus, le partage en énergie entre les deux photoélectrons fait qu'ils n'auront pas une énergie cinétique bien définie mais plutôt, comme on le verra plus loin, se partageront l'énergie absorbée par le photon de façon continue. C'est donc une expérience de coïncidences électron-électron qui, en 2006, a permis à Hikosaka *et al.* [Hik06] de mesurer le spectre des états doublements chargés $1s^{-1}2p^{-1}$ du néon où l'absorption d'un photon d'énergie 978,8 eV engendre l'émission simultanée d'un électron en couche interne 1s et un électron en couche de valence 2p. Par la suite, cette méthode de double ionisation cœur-valence a été adoptée pour observer la spectroscopie des états résultant de l'ionisation en couche interne d'un ion par le groupe [Hut13] et les spectres Auger associés. On peut citer l'ionisation en couche 2p de Ne^+ que nous avons citée [Hik06], en couche 4f de Hg^+ [Hut15, Hut14] et en couche 3d de Kr^+ [And12]. Nous allons présenter ici nos résultats sur l'ionisation en couche, 4d du Xe^+ , 2p du K^+ et 3d du Rb^+ .

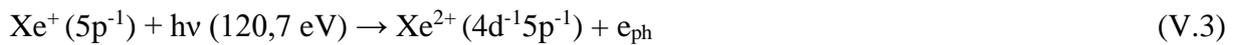
Notons que la même méthode pourrait être appliquée au cas des molécules. Dans l'article 'fondateur' sur la double ionisation cœur-valence, Hikosaka *et al.* [Hik06] ont aussi mesuré les états doublement ionisés de la molécule N_2 de configuration $1s^{-1}v^{-1}$ avec une lacune en couche interne 1s et une autre en couche de valence $v=3\sigma_g, 1\pi_u, 2\sigma_u$. Plusieurs autres molécules ont été étudiées par J. Eland et R. Feifel [Ela18] mais les spectres sont interprétés

différemment : au lieu d'en tirer les états électroniques qui résulteraient d'une ionisation en couche interne d'un ion moléculaire, les auteurs y comparent le spectre de double ionisation cœur-valence avec le spectre de simple ionisation de valence.

V. 2. L'ionisation en couche interne 4d de l'ion Xe⁺

a) Avec MAIA

Le but de cette expérience est de mesurer le spectre de photoélectrons (figure V.2) qui suit l'ionisation en couche interne 4d d'un faisceau d'ions Xe⁺ :



Ces résultats obtenus avec le dispositif MAIA sont comparés avec ceux de Gottwald *et al.* [Got99]. Les spectres sont tracés par rapport à l'énergie de liaison de l'ion Xe⁺ dans son état fondamental (Xe⁺ 5p⁻¹ ²P_{3/2}). Les barres d'erreur sont larges et témoignent de la difficulté de ces expériences. Les mesures de MAIA montrent des pics de photoélectrons peu résolus et qui sont étalés entre 78 et 82 eV. Ceci est en désaccord avec les mesures de Gottwald *et al.* [Got99] où on peut voir la présence de trois pics à 72,2, 74,9 et 76,2 eV. Il est donc intéressant d'appliquer notre approche expérimentale pour départager les deux résultats.

Il est important de savoir que les ions produits par l'ECRIS ne sont pas tous dans l'état fondamental Xe⁺ 5p⁻¹ ²P_{3/2} et qu'une partie non négligeable est dans un état excité métastable Xe⁺ 5p⁻¹ ²P_{1/2}. La durée de vie de cet état est de 49 ms et il n'a pas le temps de se désexciter avant d'arriver dans la zone d'interaction ; il va ainsi contribuer au spectre de photoélectrons obtenu. Afin d'avoir une estimation des populations relatives des ions dans les deux états, nous avons mesuré le rendement des photoions Xe²⁺ dans la région d'énergie de photoexcitation 4d→5p. A l'aide de ces mesures et du calcul des forces d'oscillateurs, nous avons estimé la proportion des ions Xe⁺ dans l'état fondamental à 74% et celle dans l'état métastable à 26% (voir [Kha17]).

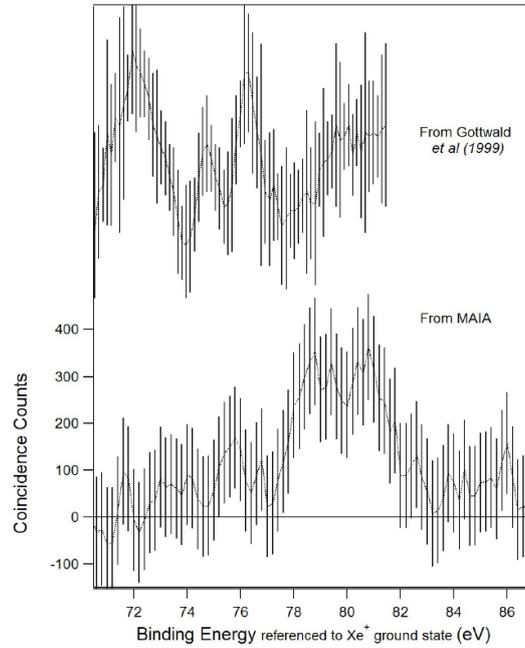
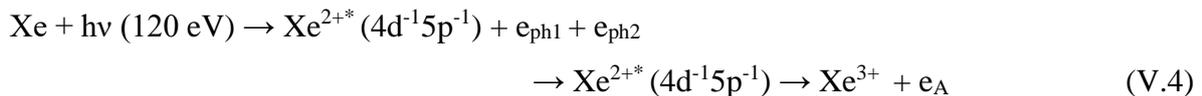


Figure V.2. Comparaison entre le spectre de photoélectrons résultants de la photoionisation en couche 4d de l'ion Xe^+ mesuré par Gottwald *et al.* [Got99] (haut) et celui obtenu avec l'expérience MAIA [Kha17] (bas).

b) Avec HERMES

Le dispositif HERMES a été utilisé pour étudier la double photoionisation cœur-valence des atomes neutres Xe ainsi que le déclin Auger qui s'en suit des états intermédiaires Xe^{2+} :



La motivation principale de ce travail est liée au fait que les mêmes états intermédiaires $\text{Xe}^{2+*} (4d^{-1}5p^{-1})$ peuvent être peuplés dans ce cas comme dans le cas de la photoionisation directe des ions Xe^+ . Bien que ces états soient formés avec des populations relatives différentes, vu que les mécanismes de leurs formations sont différents, il est toujours possible de comparer directement les énergies de liaison obtenues par deux méthodes. Notre méthode consiste à chercher des évènements avec 3 électrons en coïncidence (e_{ph1} , e_{ph2} , e_{A}) à partir des données en multi-coïncidence obtenues avec HERMES.

La figure V.3 représente les corrélations en énergie pour ce type d'évènements à 3 électrons. L'axe 'y' représente la somme des énergies cinétiques de deux photoélectrons $E_1 + E_2$ en fonction de l'énergie cinétique de l'électron Auger. On peut apercevoir des lignes en diagonales $E_1 + E_2 + E_3 = \text{constante}$ qui correspondent aux états finaux Xe^{3+} , et qui sont identifiés sur la figure.

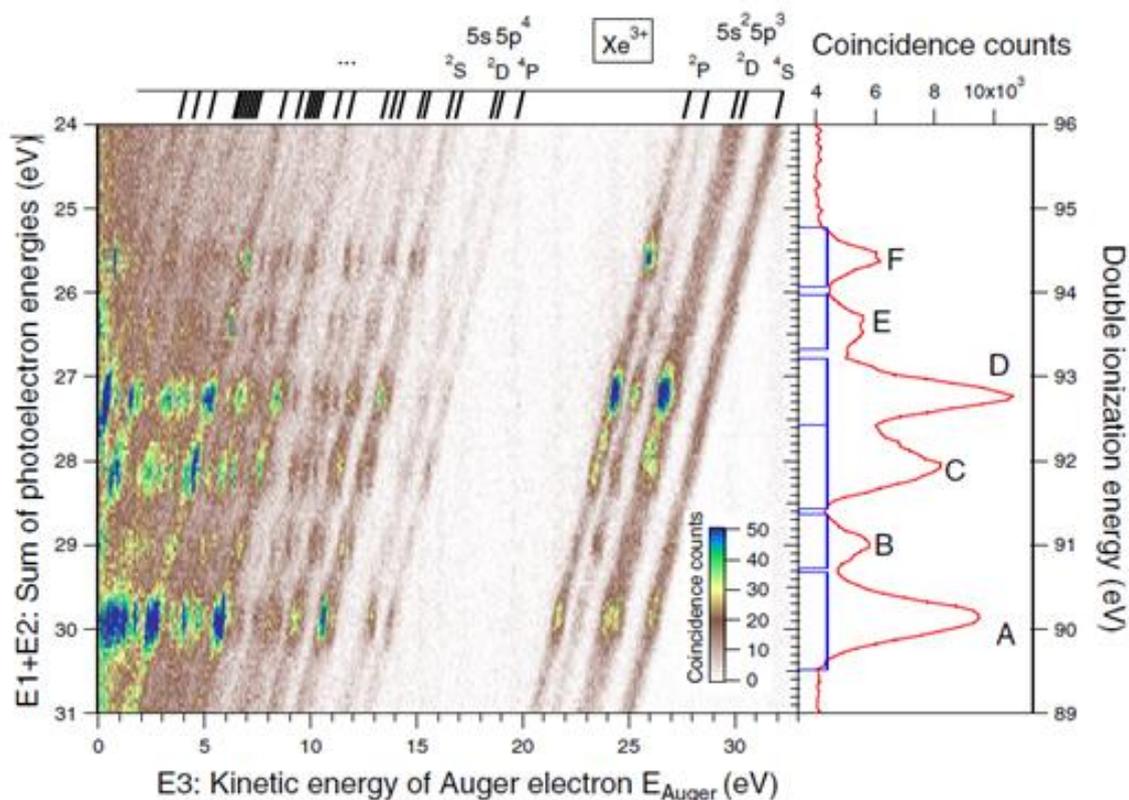


Figure V.3. Matrice 2D représentant les corrélations en énergie entre la somme des énergies des deux photoélectrons et celle de l'électron Auger émis suite au processus de double ionisation cœur-valence. Le spectre en rouge est la projection de la matrice de coïncidence sur l'axe y et correspond aux états doublement ionisés Xe^{2+*} ($4d^{-1}5p^{-1}$).

La projection de la figure de coïncidence sur l'axe 'y' nous permet de remonter aux états intermédiaires Xe^{2+*} ($4d^{-1}5p^{-1}$). On arrive à distinguer six pics (étiquetés de «A» à «F»). Ceci est clairement différent du spectre de photoélectrons $4d_{3/2,5/2}^{-1}$ du Xe neutre où on a seulement deux pics séparés par l'écart spin-orbite. La présence d'au moins six pics dans le spectre de photoélectrons cœur-valence témoigne du couplage entre le trou en couche 4d et celui en 5p (ceci est détaillé dans l'article [Kha17] en prenant en compte un couplage LS ou JJ, on y reviendra dans le tableau V.1).

Ce sont ces mêmes états que l'on peuple lors de l'ionisation des ions Xe^+ dans l'expérience MAIA. Certes la population des états est différente mais leur énergie de liaison est la même. La figure V.4 montre la comparaison entre les deux mesures. On peut y voir que les deux expériences sont en bon accord avec des pics qui s'étalent entre 78 et 82 eV. Cela permet donc de valider les mesures faites sur MAIA qui montraient des différences avec les mesures de Gottwald *et al.* [Got99]. On peut aussi voir une meilleure résolution et une meilleure statistique

avec le dispositif HERMES, ce qui prouve encore une fois qu'il est plus facile de faire des expériences avec des neutres qu'avec des ions.

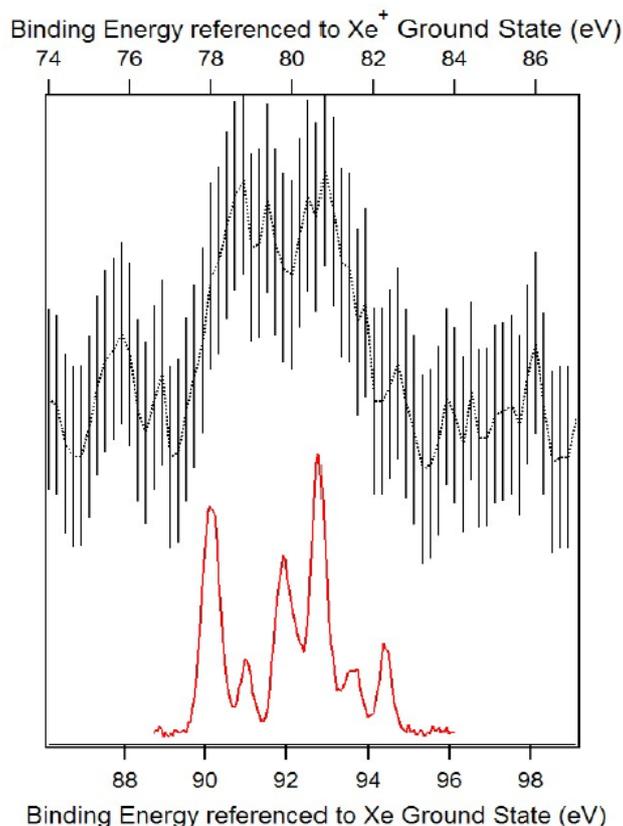


Figure V.4. Haut: spectre de photoélectrons mesuré par MAIA lors de l'ionisation des ions Xe^+ . Bas: spectre représentant la spectroscopie des états Xe^{2+} peuplés lors de la double ionisation cœur-valence (sur HERMES).

c) Attribution des états $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 4d de l'ion Xe^+

Afin de mieux comprendre ces mécanismes d'ionisation et attribuer les différents pics observés, des calculs théoriques ont été réalisés par K. Jänkälä en utilisant le code GRASP2K [Jön07] et les résultats sont présentés dans le tableau V.1 et dans la figure V.5, où les états théoriques sont désignés dans le couplage LS. Le pic A est composé de 3 états non résolus expérimentalement. Par contre les pics B, E et F sont des états isolés. On peut voir que le couplage JJ décrit un peu mieux les états formés par la double ionisation cœur-valence que le couplage LS. Dans le bas de la figure V.5, nous comparons les mesures expérimentales obtenues avec HERMES (en rouge) avec les calculs faits en utilisant des Gaussiennes de largeurs de 350 meV, pour tenir compte de la résolution expérimentale du dispositif HERMES. Nous avons supposé que les états individuels $\text{Xe}^{2+*}({}^S\text{L}_J)$ sont peuplés suivant leurs poids

statistiques (2J+1) et nous pouvons remarquer qu'un bon accord général est obtenu avec le spectre mesuré.

Le calcul des sections efficaces de photoionisation en couche interne 4d pour les ions Xe^+ à partir de l'état fondamental $^2P_{3/2}$ et de l'état excité $^2P_{1/2}$ pour une énergie de photons égale à 120.7 eV sont présentés dans le tableau V.1 et dans la figure V.5. On représente les sections efficaces en bleu pour la photoionisation de l'ion Xe^+ à partir de l'état fondamental $Xe^+ 5p^{-1}(^2P_{3/2})$ et en vert pour la photoionisation à partir de l'état excité $Xe^+ 5p^{-1}(^2P_{1/2})$. En examinant de plus près l'intensité calculée des pics de photoélectrons (figure V.5 et tableau V.1), on s'aperçoit que la photoionisation des ions Xe^+ dans l'état fondamental et dans l'état métastable, donne des populations complètement différentes des états finaux $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$. Par exemple, si nous supposons que le trou $5p_{1/2}^{-1}$ reste spectateur dans le cas de la photoionisation 4d à partir de l'état métastable $Xe^+ 5p^{-1}(^2P_{1/2})$, alors les états finaux Xe^{2+} résultants seraient en grande majorité composés de la configuration $4d_{3/2}^{-1} 5p_{1/2}^{-1}$ ou $4d_{5/2}^{-1} 5p_{1/2}^{-1}$. Les termes 5L_j générés à partir de ces configurations n'incluent pas les termes 3F_4 et 3P_0 , ce qui explique pourquoi ces niveaux ont des intensités nulles dans nos calculs lorsqu'on les peuple par photoionisation de l'état excité $Xe^+ 5p^{-1}(^2P_{1/2})$. Ce n'est plus le cas lorsque l'on photoionise l'état fondamental $Xe^+ 5p^{-1}(^2P_{3/2})$ (voir tableau V.1).

Energies de liaison $4d^{-1}5p^{-1}$ (relatives à l'état fondamental de Xe)		Assignements $4d^{-1}5p^{-1}$						Durées de vie (élargissement) meV	Sections efficaces calculées pour la photoionisation 4d ($h\nu=120,7$ eV)	
Expérience eV	Théorie eV	Couplage JJ		Couplage LS					$Xe^{+2}P_{3/2}$ Mb	$Xe^{+2}P_{1/2}$ Mb
		(j_1, j_2) J	c^2 %	$^{2S+1}L_J$	c_1^2 %	$^{2S+1}L_J$	c_2^2 %			
	(1) 87,99	(5/2,3/2)2	91	1D_2	69			48	0,335	0,063
(A) 90,14	(2) 88,07	(5/2,3/2)3	94	3D_3	90			79	0,586	0,067
	(3) 88,28	(5/2,3/2)4	100	3F_4	100			35	2,095	0
(B) 91,00	(4) 89,18	(5/2,3/2)1	92	1P_1	43	3D_1	32	51	0,213	0,020
	(5) 89,74	(3/2,3/2)2	67	3D_2	87			81	0,256	0,298
(C1) 91,86	(6) 90,00	(5/2,1/2)3	71	3F_3	93			37	0,179	2,506
(C2) 92,17	(7) 90,36	(5/2,1/2)2	61	3P_2	78			43	0,130	0,769
	(8) 90,40	(3/2,3/2)1	89	3P_1	50	3D_1	49	70	0,207	0,030
(D) 92,78	(9) 90,91	(3/2,3/2)3	70	1F_3	87			47	0,820	0,430
	(10)90,96	(3/2,3/2)0	100	3P_0	100			98	0,069	0
(E) 93,60	(11)91,73	(3/2,1/2)2	99	3F_2	82			37	0,006	2,759
(F) 94,41	(12)92,59	(3/2,1/2)1	89	1P_1	56	3P_1	25	44	0,026	0,743

Tableau V.1. Energies de liaison expérimentales et théoriques (relatives à l'état fondamental de Xe) et attribution des états cœur-valence $Xe^{2+} 4d^{-1}5p^{-1}$ dans les couplages (j, j) J et LSJ ($j_1=4d_{j_1}^{-1} j_2=5p_{j_2}^{-1}$). Les durées de vies et les sections efficaces calculées pour la photoionisation d'un ion Xe^+ sont également données.

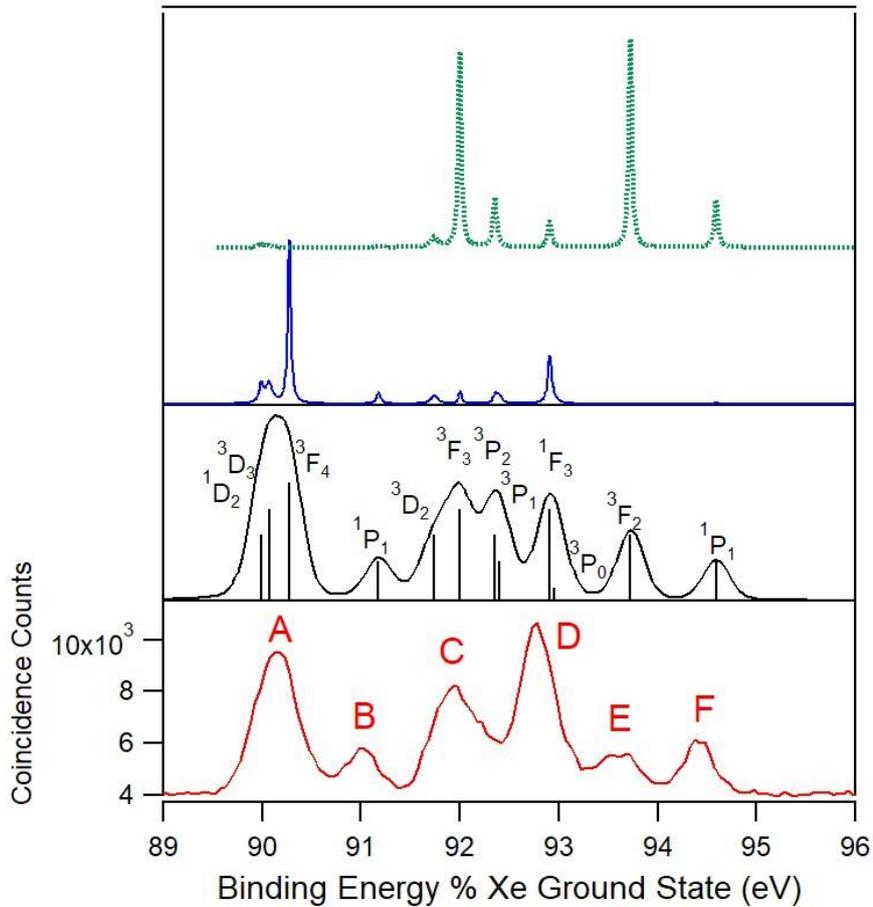


Figure V.5. Comparaison entre l'expérience et la théorie. Le spectre en rouge correspond au spectre expérimental des états doublement ionisés $4d^{-1}5p^{-1}$ mesuré par HERMES. Le spectre en noir correspond au spectre théorique, obtenu par la convolution des états calculés par le code GRASP2K (barres verticales noires) avec des gaussiennes de largeur de 350 meV. Les spectres en bleu et en vert correspondent respectivement aux sections efficaces de double ionisation d'un ion Xe^+ qui est initialement dans un état fondamental ($^2P_{3/2}$) ou métastable ($^2P_{1/2}$).

d) Déclin Auger des états $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$

Une information supplémentaire peut être extraite des données de coïncidences électrons-électrons obtenus par HERMES : c'est le déclin Auger des états $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$:



Pour cela, il suffit de faire la projection de la figure de coïncidence (figure V.3) sur l'axe des x. On obtient ainsi le spectre Auger de tous les états $Xe^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$. Il est aussi possible d'extraire le spectre Auger de chaque état du cœur-valence que l'on résout expérimentalement (pics « A » à « F »), en sélectionnant l'intensité correspondante sur les lignes horizontales de la figure V.3. Les spectres Auger expérimentaux ainsi obtenus sont représentés sur la figure V.6. Notez que

les spectres en noir correspondent à une estimation du ‘bruit de fond’ ou plus précisément du signal de double ionisation directe cœur-valence qui apparaît dans la figure V.3 sous la forme d’un fond continu tout le long des lignes diagonales associées à l’ensemble des processus de double ionisation cœur-valence peuplant chacun des états Xe^{2+} . Nous avons estimé cette contribution à partir de l’intensité du processus cœur-valence en dehors des pics A à F sur la figure V.3. Il serait clairement très difficile de mesurer le spectre de tous les Auger résultant de l’ionisation en couche 4d des ions Xe^+ (haut de la figure V.6) de façon directe avec MAIA, au vu de la dispersion de ce spectre et de l’intensité globale plus faible que dans le spectre de photoélectrons. Il serait par contre impossible de mesurer le spectre Auger associé au déclin de chaque état Xe^{2+} avec MAIA, vu l’absence de coïncidence électron/électron.

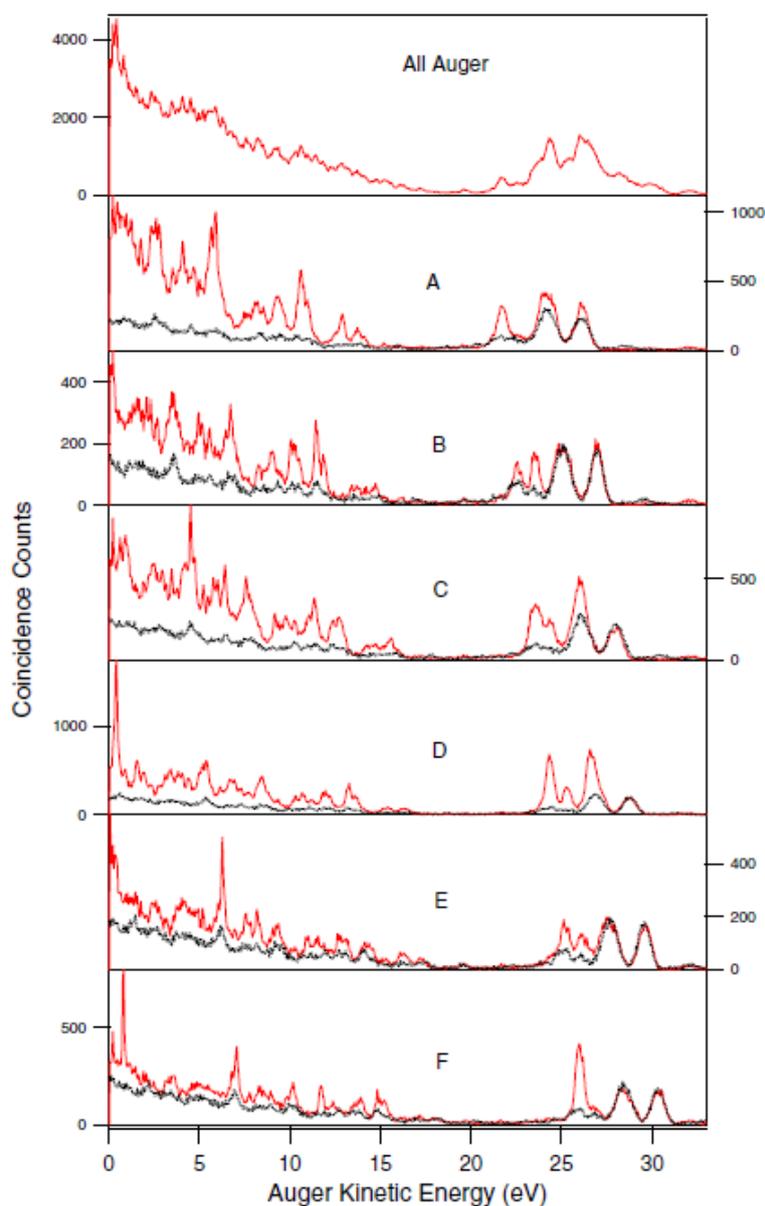


Figure V.6. Spectre Auger associé au déclin de chacun des états $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ qui sont résolus dans notre expérience HERMES. Le spectre en noir correspond à une estimation du ‘bruit de fond’. Cette figure est extraite de la référence [Kha17].

Afin de comparer ces résultats avec les calculs théoriques de K. Jänkälä, nous avons tracé dans la figure V.7 la population des états finaux Xe^{3+} peuplés par les déclins Auger. Elle est déduite de la somme des énergies des trois électrons émis. Ce spectre est obtenu en faisant la projection le long des diagonales sur la figure de coïncidence (figure V.3) et en les représentant non plus en fonction de l’énergie cinétique de l’électron Auger, mais en fonction de l’énergie de liaison de l’état final Xe^{3+} . La comparaison théorie-expérience montre un excellent accord, en particulier pour les déclins Auger vers les états $\text{Xe}^{3+} (5s^2 5p^3)$. La forte

sélectivité du déclin Auger est bien reproduite ; voir par exemple le déclin de l'état $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ (1P_1) (pic F) qui, d'après l'expérience aussi bien que la théorie, va peupler sélectivement le niveau $^2P_{3/2}$ des états Xe^{3+} ($5s^2 5p^3$). Nous remarquons, cependant, que l'accord est moins bon pour les électrons Auger lents associés avec la population des états finaux Xe^{3+} de haute énergie. Ceci peut être dû à un bruit de fond qui subsiste encore au niveau du spectre expérimental, et au fait que les calculs théoriques n'incluent pas assez de configurations excitées pour décrire ces états Xe^{3+} excités. La prise en compte dans les calculs de plus de configurations pourrait améliorer cet accord.

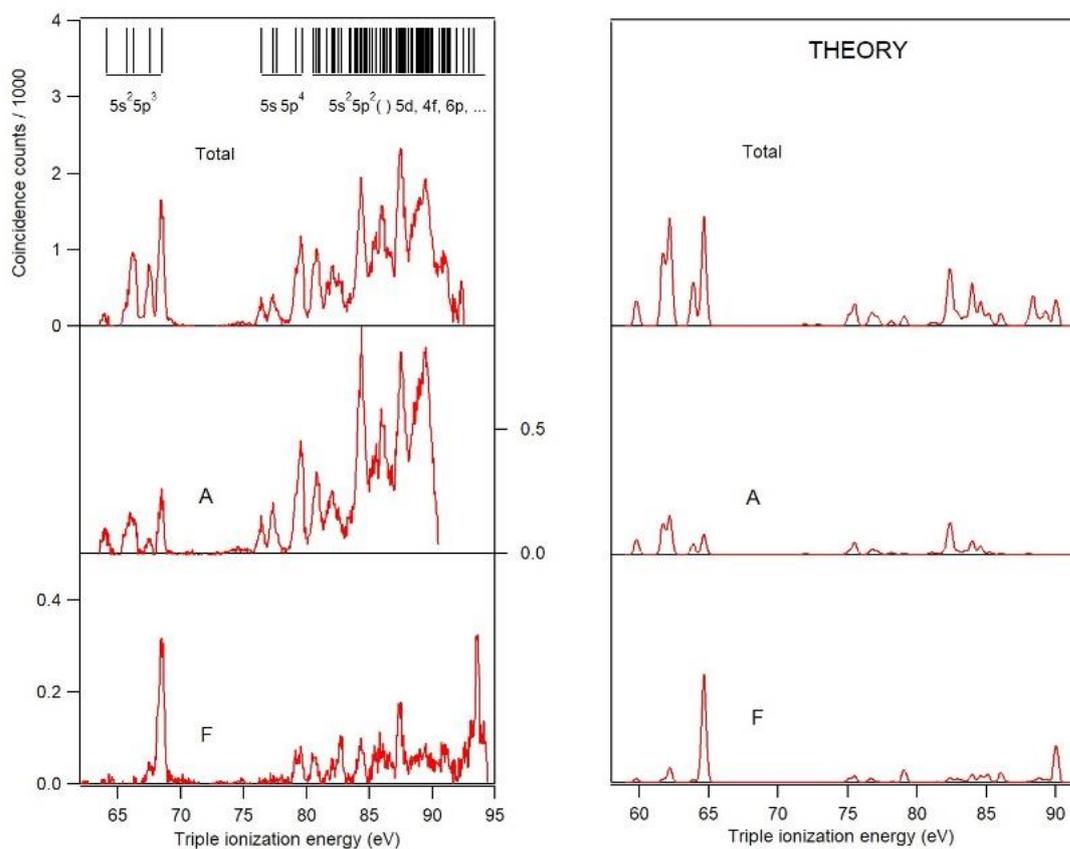


Figure V.7. Etats de Xe^{3+} peuplés par le déclin des états doublement ionisés cœur-valence $4d^{-1} 5p^{-1}$.

e) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis

La figure V.8 montre la corrélation en énergie entre les deux photoélectrons émis lors de la double ionisation cœur-valence peuplant les états $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$. On y représente l'énergie cinétique de l'électron lent en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron rapide sachant qu'un troisième électron (électron Auger) dans la gamme d'énergie 21-27,5 eV a été détecté. Les lignes diagonales ($E_{\text{photoélectron1}} + E_{\text{photoélectron2}} = E_{\text{TOT}} \text{ fixe}$) dans la gamme $E_{\text{TOT}} = 40-50$ eV correspondent aux états $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ de la figure V.5. La répartition en énergie entre les deux

photoélectrons est obtenue en faisant la projection le long de chaque diagonale. La figure V.9 représente cette répartition pour les deux états « A » et « D » (les plus intenses) qui sont représentés respectivement en rouge et en bleu. On y voit une forme en U caractéristique d'un processus d'émission directe [Wan53, Kna02]:

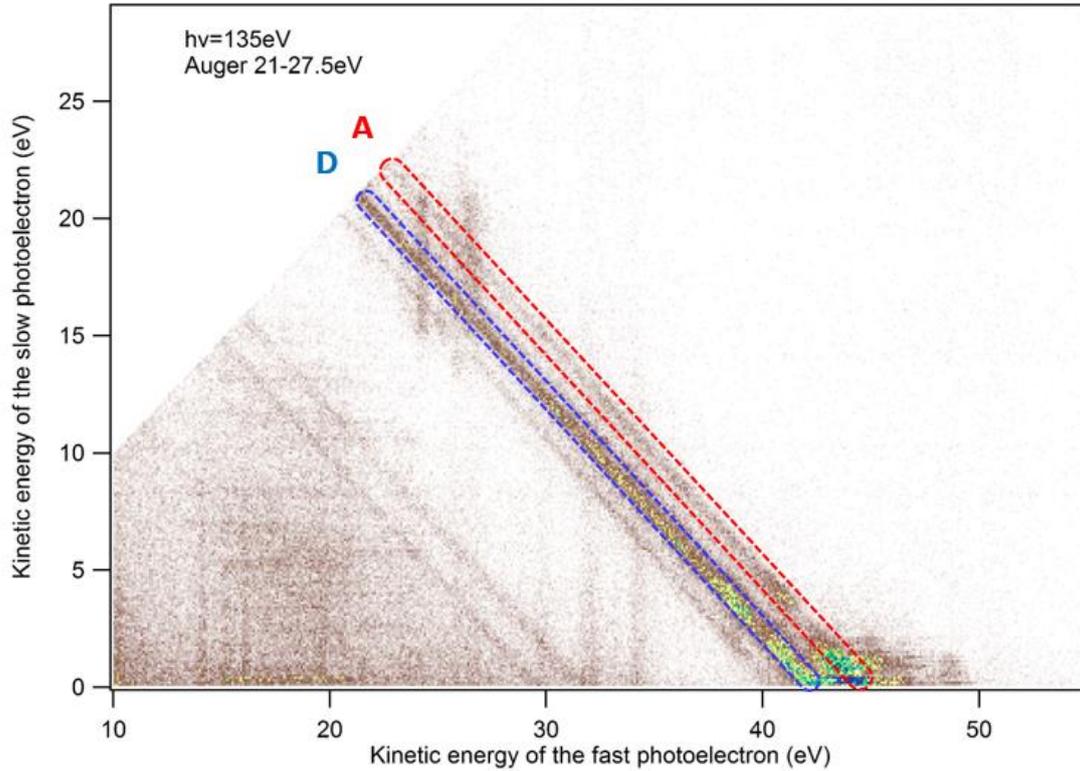
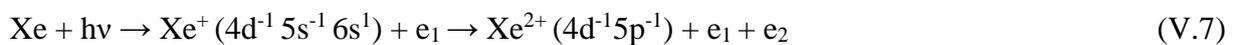


Figure V.8. Corrélations en énergie entre les deux photoélectrons émis lors du processus de double ionisation cœur-valence. Ils sont détectés en coïncidence avec un troisième électron Auger dans la gamme 21-27,5 eV. (Notez que les lignes verticales avec $x = 22-26$ eV et y entre 15 et 22 eV sont des lignes parasites, pour lesquelles le troisième électron n'est pas l'électron Auger mais l'un des deux photoélectrons. Dans ce cas, x correspond à l'électron Auger et y au second photoélectron).

On peut aussi voir dans la figure V.9 des structures à ~ 39 et ~ 41 eV qui correspondent à des processus de double ionisation indirecte, transitant par un état intermédiaire Xe^+ shake up. Ceci est confirmé par le spectre de photoélectrons en noir sur la figure V.9 : il montre, en accord avec la littérature [Sve88], les états satellites où un électron de la couche 4d est éjecté et un électron de la couche 5s est promu en couche 6s. Les états $\text{Xe}^{2+} (4d^{-1}5p^{-1})$ sont formés comme suit :



La zone en pointillé correspond à une zone aveugle où l'énergie de l'un des photoélectrons et de l'électron Auger est la même et on est donc dans l'impossibilité de les distinguer l'un de l'autre.

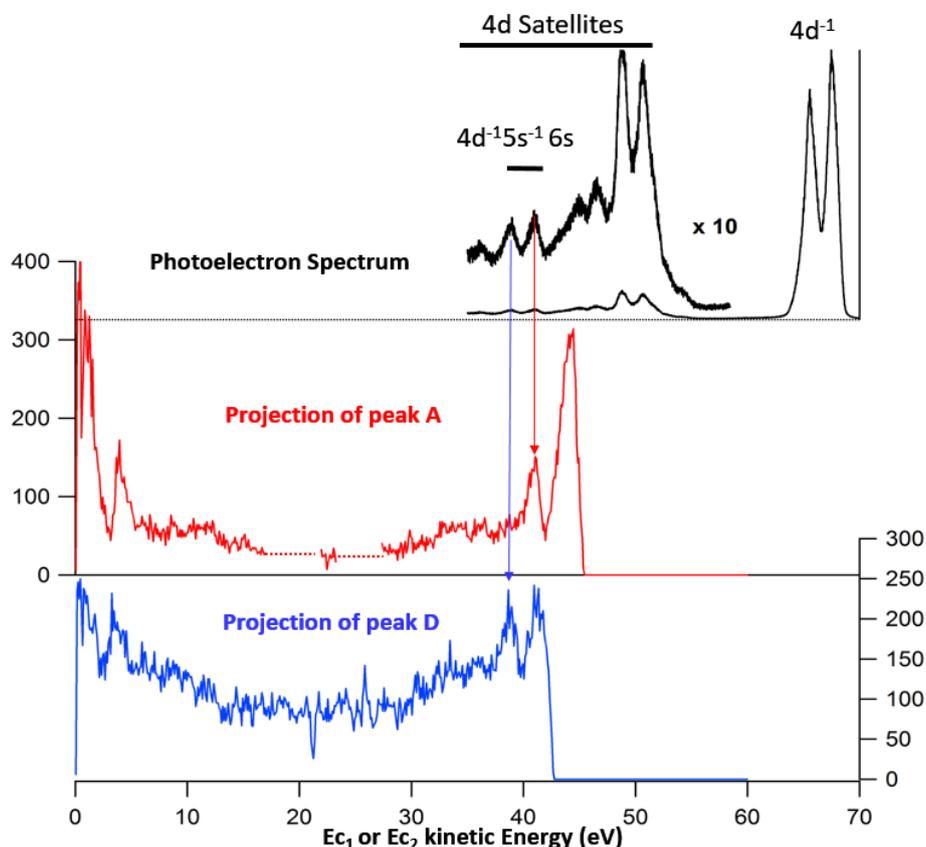
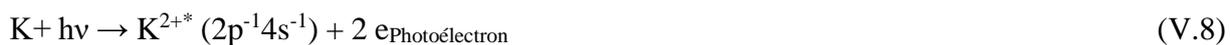


Figure V.9. Energie cinétique de l'un des deux photoélectrons émis lors de la double ionisation cœur-valence de l'atome de xénon. Ce résultat est obtenu par la projection le long des deux diagonales correspondant aux états « A » (en rouge) et « D » (en bleu) de la figure V.8. Le spectre en noir correspond au spectre de photoélectrons 4d et des satellites.

V. 3. L'ionisation en couche interne 2p de l'ion K^+

Nous allons ici nous intéresser au processus de double ionisation cœur-valence dans le potassium, créant un ion K^{2+} qui se désexcite par émission d'un électron Auger:



Dans un premier temps, nous allons utiliser une matrice 2D (figure V.10) afin de visualiser les corrélations en énergie des paires d'électrons (deux à deux) dans les processus où 3 électrons sont détectés en coïncidences. L'énergie des photons utilisée ici est de 400 eV. Dans la partie droite de la matrice 2D, pour une énergie d'électrons rapides entre 90 et 100 eV, on

peut voir quatre bandes verticales correspondant aux trous $2p_{3/2,1/2}$ et aux satellites $4s^{-1}5s$ vus précédemment. Ces lignes verticales montrent les coïncidences entre photoélectrons en parfait accord avec la valeur mesurée par et Auger lents. Pour une énergie de l'électron rapide variant de 60 à 80 eV on peut voir deux diagonales qui correspondent à la double ionisation cœur-valence $2p_{1/2,3/2}^{-1}4s^{-1}$. Les lignes verticales situées à 67,8 et 64,6 eV correspondent à des états satellites (sans doute de configuration $2p^{-1}3p^{-1}4s$ nl, on y reviendra plus loin). Les diagonales situées entre 20 et 60 eV tracent les états $2p^{-1}3p^{-1}$.

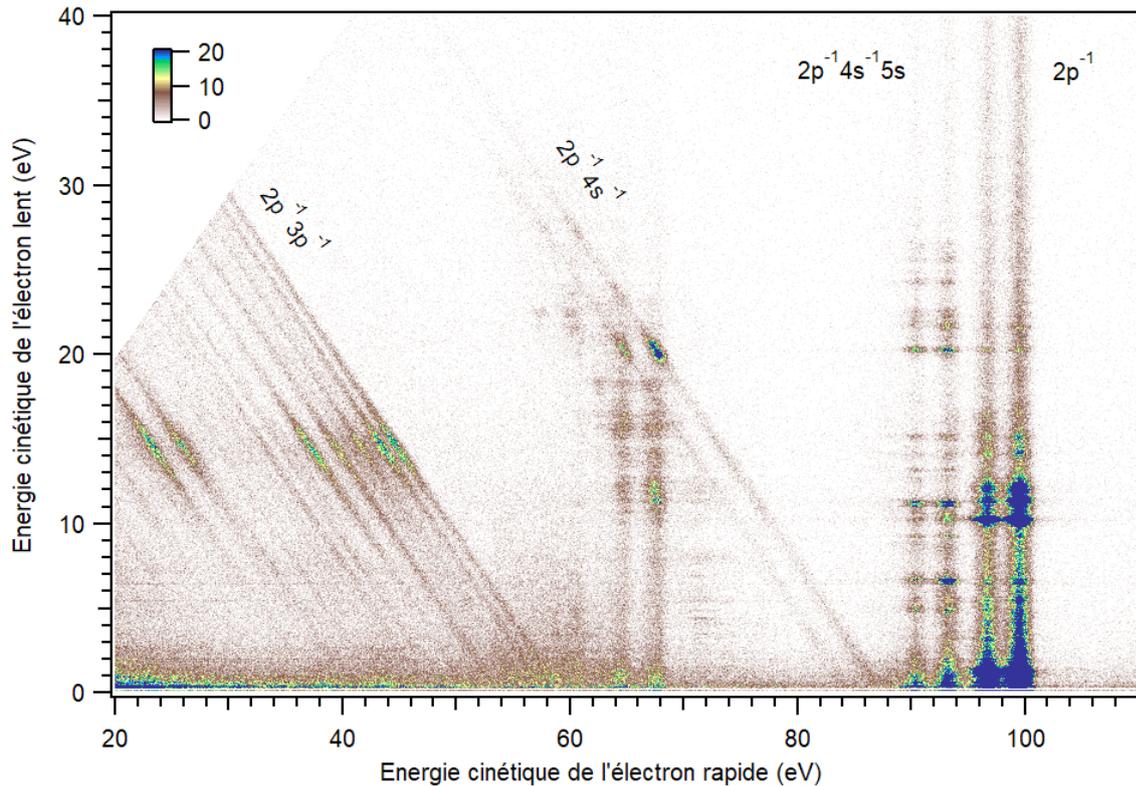


Figure V.10. Matrice 2D représentant les corrélations en énergie entre deux électrons dans les événements où trois électrons sont émis. L'énergie des photons est de 400eV.

a) Observation des états $K^{2+} 2p^{-1} 4s^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 2p de l'ion K^+

La figure V.10 ne représente que la corrélation des électrons pris deux à deux. Afin de pouvoir isoler les états $2p^{-1}4s^{-1}$ et leur déclin Auger, on trace la somme en énergie des deux photoélectrons en fonction de l'énergie de l'électron Auger émis par la suite. Cela est représenté dans la figure V.11 où on a choisi de montrer l'énergie de liaison des états doublement ionisés K^{2+} . Le spectre en noir à droite de la matrice 2D correspond à la projection sur l'axe des ordonnées. On y distingue deux pics d'énergies de liaison 312,0 et 314,8 eV (voir tableau V.2) qui sont attribués aux états $2p_{3/2}^{-1}4s^{-1}$ et $2p_{1/2}^{-1}4s^{-1}$. Le splitting en énergie est de 2,8 eV ; il est

en parfait accord avec la valeur mesurée par K. Jänkälä *et al.* [Jän06] pour le splitting en énergie spin-orbite des simples trous $2p_{3/2}^{-1}$ et $2p_{1/2}^{-1}$ qui est de 2,81 eV. On notera que suite à une double ionisation cœur-valence $2p^{-1}4s^{-1}$, la configuration électronique du potassium est analogue à celle de l'argon ionisé en couche 2p. Cependant dans le cas de l'argon, le splitting spin-orbite en énergie est de 2,148 eV et cette différence est exclusivement due à la charge du noyau.

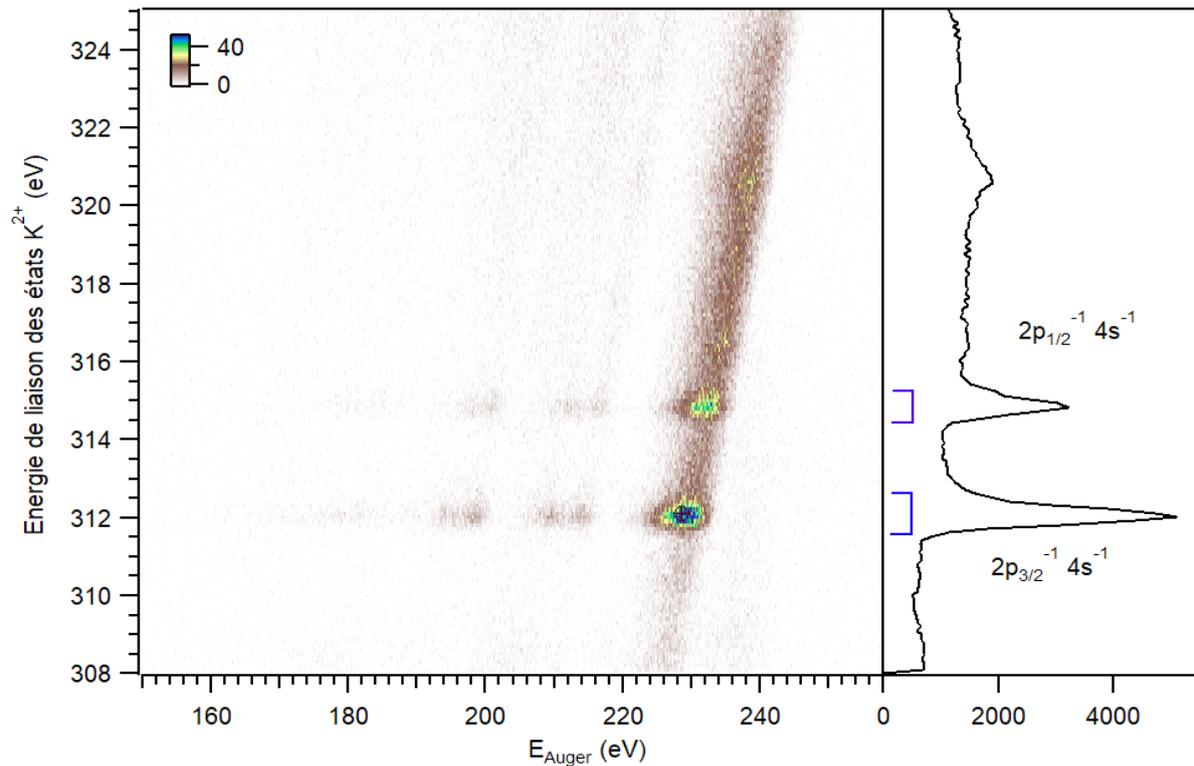


Figure V. 11. Matrice 2D représentant les corrélations en énergie entre trois électrons. Le principe est de considérer, comme dans la figure V.3 pour le cas du xénon, les corrélations entre la somme des énergies cinétiques de 2 électrons $E1+E2$, en fonction de l'énergie du troisième, $E3$. La zone représentée ici correspond aux états $K^{2+} 2p^{-1}4s^{-1}$ et aux Auger associés à leur déclin. On a choisi comme axe 'y' $h\nu-(E1+E2)$, soit l'énergie de liaison des états K^{2+} , référencés par rapport au niveau d'énergie de l'état fondamental du K neutre.

K	K^+	Ar	
303,4	310,4	250,776	$2p_{1/2}$
300,6	307,6	248,628	$2p_{3/2}$
2,8	2,8	2,148	Ecart spin-orbite

Tableau V.2. Seuils d'ionisations (en eV) en couche 2p dans le potassium neutre K et simplement chargé K^+ (expérience HERMES) et dans l'argon [Lab07]. Les valeurs données ici pour K^+ sont référencées par rapport à l'état fondamental de K^+ et non par rapport à l'état fondamental du K neutre, contrairement à la Figure V.11.

b) Déclin Auger des états $K^{2+} 2p^{-1} 4s^{-1}$

La projection sur l'axe des abscisses de la matrice de coïncidence de la figure V.11 permet d'extraire le spectre Auger des états $2p^{-1}_{1/2,3/2} 4s^{-1}$. L'état fondamental du $K^{3+} 3s^2 3p^4 3P$ est majoritairement peuplé. Ce spectre Auger peut être comparé avec celui obtenu lors du déclin du simple trou $2p$ dans l'argon [Lab07]. L'intérêt est de comparer le déclin des 2 systèmes $K^{2+} 2p^{-1} 3s^2 3p^6$ et $Ar^+ 2p^{-1} 3s^2 3p^6$ qui sont rigoureusement isoélectroniques, et ne diffèrent que par la charge du cœur. On peut voir sur la figure V.12, la similitude des massifs $3p^{-2}$, $3s^{-1} 3p^{-1}$, $3s^{-2}$ avec un simple shift de $\sim 25,6$ eV. On remarque aussi que l'espacement entre ces massifs est plus important dans le cas du déclin des états cœur-valence. Cette comparaison montre donc que, à la résolution de notre expérience, les déclins de ces 2 systèmes isoélectroniques $K^{2+} 2p^{-1} 3s^2 3p^6$ et $Ar^+ 2p^{-1} 3s^2 3p^6$ sont identiques, à l'effet d'échelle dû à la charge du cœur près.

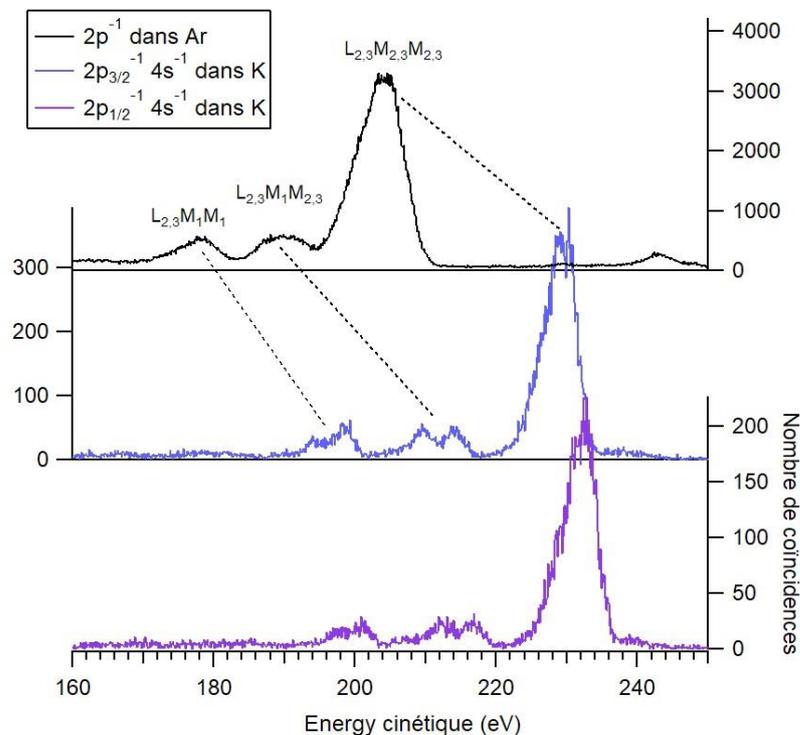
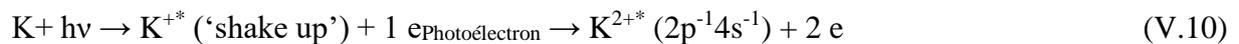


Figure V.12. Spectres Auger des états $K^{2+} 2p^{-1} 4s^{-1}$ (ou $2p^{-1} 3s^2 3p^6$). Ils sont comparés aux spectres Auger associés aux états isoélectroniques $Ar^+ 2p^{-1}$ (ou $2p^{-1} 3s^2 3p^6$).

c) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis, existence d'un processus séquentiel

Les énergies cinétiques des deux photoélectrons émis lors de l'ionisation double cœur-valence par un photon peuvent être extraites. La figure V.13 montre des coïncidences où les événements impliquant la détection de trois électrons sont retenus. Nous avons donc un triplet (E_1, E_2, E_3) où deux conditions sont imposées : la première est que la somme en énergie de deux

électrons corresponde aux états de cœur-valence (les deux zones notées en bleu sur la courbe noire de la figure V.11 soit $(h\nu - E_1 - E_2)$ compris entre 311,6 et 312,6 eV ou entre 314,4 et 315,2 eV). La deuxième condition est que l'énergie du troisième électron soit dans la plage des Auger des cœur-valence, soit 190-240 eV (figure V.12). Nous pouvons donc ensuite tracer la figure V.13 qui montre la corrélation en énergie des deux photoélectrons émis. Cela prend la forme des deux lignes diagonales qui correspondent aux états $2p_{3/2,1/2}^{-1} 4s^{-1}$. Remarquez que cette méthode permet d'isoler et de mettre en évidence la contribution de la double photo-ionisation cœur-valence $2p^{-1} 4s^{-1}$ dans la figure V.10. On peut voir qu'il existe le long de ces deux lignes des zones où l'intensité est plus importante. Pour visualiser cela, on trace dans la figure V.14 l'intensité le long de chacune des deux lignes. On obtient le spectre en énergie de chacun des deux photoélectrons, et on peut voir la forme caractéristique en U qui montre qu'on a affaire à une émission directe des 2 photoélectrons. On note aussi l'émergence de trois pics. Le premier, à 20 eV, est commun aux deux états $2p_{3/2,1/2}^{-1} 4s^{-1}$. Les deux autres sont à plus haute énergie : respectivement à 64,9 et 67,7 eV. On a ici un processus de double ionisation cœur-valence résonant, transitant par des états intermédiaires K^{2+*} excité de type shake up où l'électron en couche 2p a été éjecté et un autre électron promu dans une orbitale vide de plus haute énergie :



L'attribution précise de ces états intermédiaires nécessiterait des calculs théoriques. On peut néanmoins en faire une estimation, en considérant l'énergie de liaison des deux états principaux, qui est de 332,3 et 335,4 eV. Ils sont situés ~ 6 eV en dessous du seuil $K^{2+*}(2p^{-1}3p^{-1})$ dont on détermine l'énergie de liaison vers 340 eV (figure V.10) et ~ 26 eV en dessous du seuil $K^{2+*}(2p^{-1}3s^{-1})$ d'énergie de liaison vers 360 eV. Cela suggère que les deux états principaux sont des configurations où un électron de couche 3p a été excité.

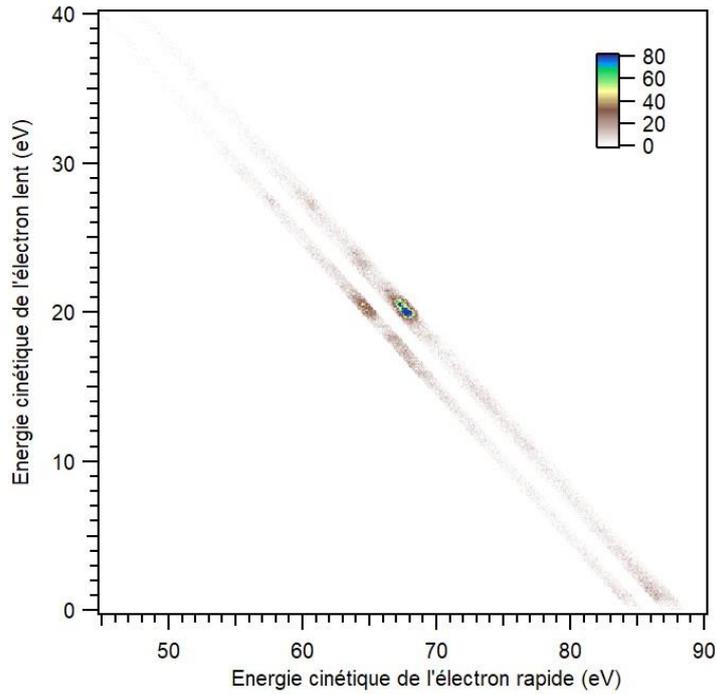


Figure V.13. Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis lors du processus d'ionisation cœur-valence du potassium : $K + h\nu \rightarrow K^{2+*} (2p^{-1}4s^{-1}) + 2 e_{\text{Photoélectron}}$.

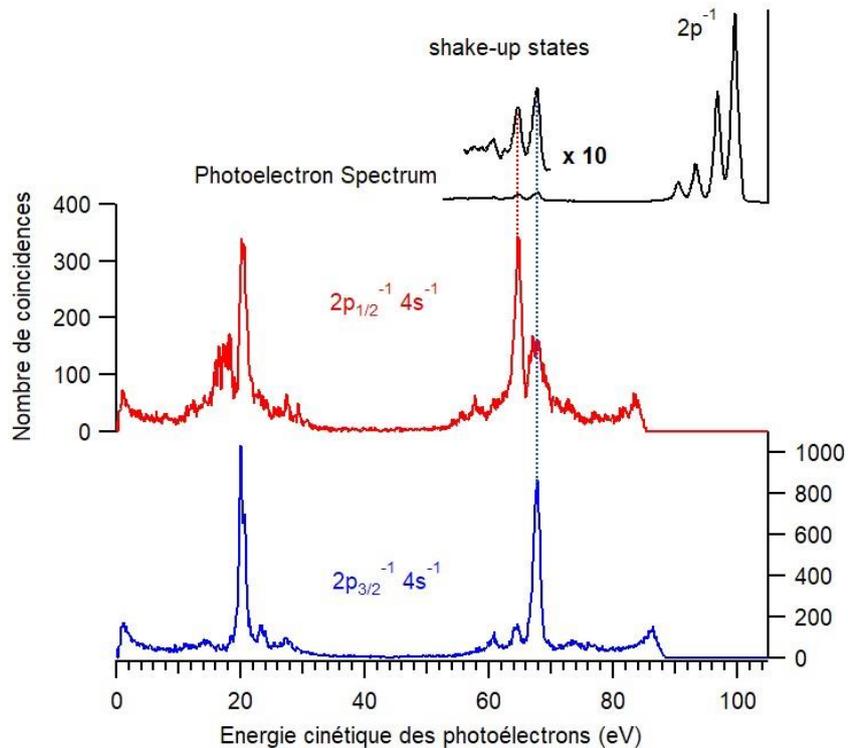
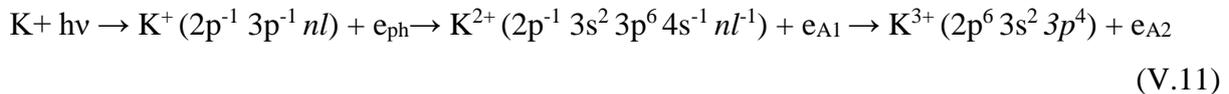


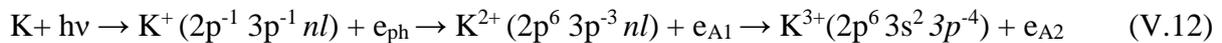
Figure V.14. Partage en énergie des deux photoélectrons émis du processus d'ionisation cœur-valence. Les spectres montrent l'énergie cinétique de l'un des deux photoélectrons émis lors de la double ionisation cœur-valence de l'atome de potassium. Ce résultat est obtenu par la projection le long des deux diagonales correspondant aux états $K^{2+*} (2p^{-1}4s^{-1})$ de la figure V.13. Le spectre en noir correspond au spectre des photoélectrons 2p et des satellites.

Le déclin des états satellites dont les énergies de liaison sont de 332,3, et 335,4 eV respectivement et dont l'attribution pourrait être $2p_{1/2,3/2}^{-1} 3s^2 3p^5 4s nl$ peut en fait se faire suivant deux voies :

- I) La première voie de désexcitation est celle que nous venons de décrire : c'est le processus de double ionisation cœur-valence résonant. La lacune en couche de valence 3p se comble en premier (le trou en 2p est donc « spectateur ») pour former l'état 'cœur-valence' $K^{2+} 2p^{-1} 3s^2 3p^6 4s^{-1} nl^{-1}$. On retombe donc sur les mêmes états doublement ionisés cœur-valence vus précédemment (qu'on avait noté $2p^{-1}4s^{-1}$). C'est ce que l'on voit sur la figure V.10 où le croisement des lignes verticales d'énergies cinétiques de 64,9 et 67,7 eV avec les diagonales $2p^{-1}4s^{-1}$ donnent naissance à un spot d'intensité importante. Le trou en couche 2p est comblé dans une seconde étape :



- II) La deuxième voie de désexcitation consiste à combler d'abord le trou en couche 2p avec émission d'un électron Auger d'une couche supérieure (c'est-à-dire de la couche 3p ou 4s) et ensuite, dans une deuxième étape, le trou en couche 3p est comblé. Cela s'écrirait comme suit :



Ce processus de désexcitation correspond dans la figure V.10 à une région où l'électron rapide a une énergie de 64,9 et 67,7 eV (c'est le photoélectron) qui est en coïncidence avec un électron lent d'énergie entre 10 et 20 eV (électron Auger e_{A2}).

L'état ionisé en couche interne $K^+ (2p^{-1} 3p^{-1} nl)$ peut donc se désexciter en comblant en premier soit la lacune en couche 2p soit celle en 3p. Les deux processus sont en concurrence et il semble que le déclin où le trou en couche plus profonde 2p est spectateur dans la première étape du déclin Auger est le processus dominant.

V. 4. L'ionisation en couche interne 3d de l'ion Rb^+

a) Observation des états $Rb^{2+} 3d^{-1} 5s^{-1}$ formés par l'ionisation en couche 3d de l'ion Rb^+

Cette partie est consacrée à l'étude du processus de double ionisation cœur-valence dans le Rb. La réaction est la suivante :



Ce processus est suivi par un déclin Auger:



La figure V.15 représente les corrélations entre la somme en énergie des deux photoélectrons et l'énergie cinétique de l'électron Auger. Le spectre en rouge correspond à la projection sur l'axe des ordonnées et révèle les énergies de liaison des états doublement chargés $\text{Rb}^{2+*} 3d_{5/2,3/2}^{-1}5s^{-1}$ qui sont de 128 et 129 eV si on les référence par rapport à l'état fondamental du Rb neutre, et de 124,06 eV et 125,54 eV par rapport à l'état fondamental de Rb^+ . Ces dernières valeurs correspondent donc au potentiel d'ionisation d'un ion Rb^+ en couche interne 3d. Elles peuvent être comparées d'une part à l'ionisation de l'atome neutre et d'autre part à l'ionisation du krypton (configuration isoélectronique au Rb^+) comme le montre le tableau V.3. On observe que l'écart spin orbite dans le Rb^+ est semblable à celui du Rb mais diffère de celui du Kr qui lui est isoélectronique. Il est visiblement déterminé par la charge du cœur, plutôt que par les électrons externes.

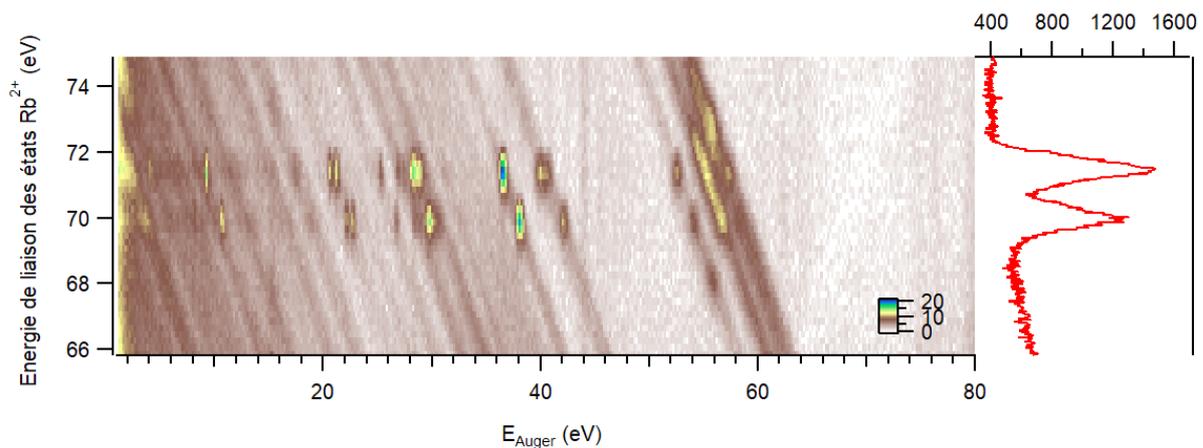


Figure V.15. Matrice 2D représentant les corrélations en énergie entre trois électrons. Les corrélations sont étudiées entre la somme des énergies cinétiques de 2 électrons E_1+E_2 , en fonction de l'énergie du troisième, E_3 . La zone représentée ici correspond aux états $\text{Rb}^{2+} 3d^{-1}5s^{-1}$ et aux Auger associés à leur déclin. On a choisi comme axe 'y' non pas (E_1+E_2) mais l'énergie de liaison des états Rb^{2+} , référencée par rapport au niveau de l'état fondamental du Rb neutre, soit $h\nu-(E_1+E_2)$. C'est ce choix qui avait été fait pour la figure V.11 dans le cas du K.

Rb	Rb ⁺	Kr	
118,76	125,54	95,038	3d _{3/2}
117,27	124,06	93,788	3d _{5/2}
1,49	1,48	1,25	Ecart spin-orbite

Tableau V.3. Seuils d'ionisations (en eV) en couche 3d dans le rubidium neutre Rb et dans le rubidium simplement chargé Rb⁺ (expérience HERMES) comparés au cas du krypton [Kin77]. Les valeurs données ici pour Rb⁺ sont référencées par rapport à l'état fondamental de Rb⁺ et non par rapport à l'état fondamental du Rb neutre comme elles le sont dans la figure V.15.

b) Déclin Auger des états Rb²⁺ 3d⁻¹ 5s⁻¹

Le spectre Auger qui suit le déclin des états Rb²⁺ 3d_j⁻¹ 5s⁻¹ (avec j= 3/2 ou 5/2) est obtenu en projetant sur l'axe des abscisses la ligne de la matrice de coïncidence de la figure V.15 associé à chacun de ces états. On obtient les spectres Auger représentés sur la figure V.16.

Remarquons qu'on peut les interpréter comme étant les spectres Auger consécutifs à l'ionisation en couche 3d_j⁻¹ de l'ion Rb⁺. On observe un décalage en énergie entre les deux spectres, d'une valeur 1.48 eV égale au splitting spin-orbite des deux états Rb²⁺ 3d_j⁻¹ 5s⁻¹, ce qui montre que les états finaux triplement chargés Rb³⁺ qu'on peuple ici, sont les mêmes dans les deux cas.

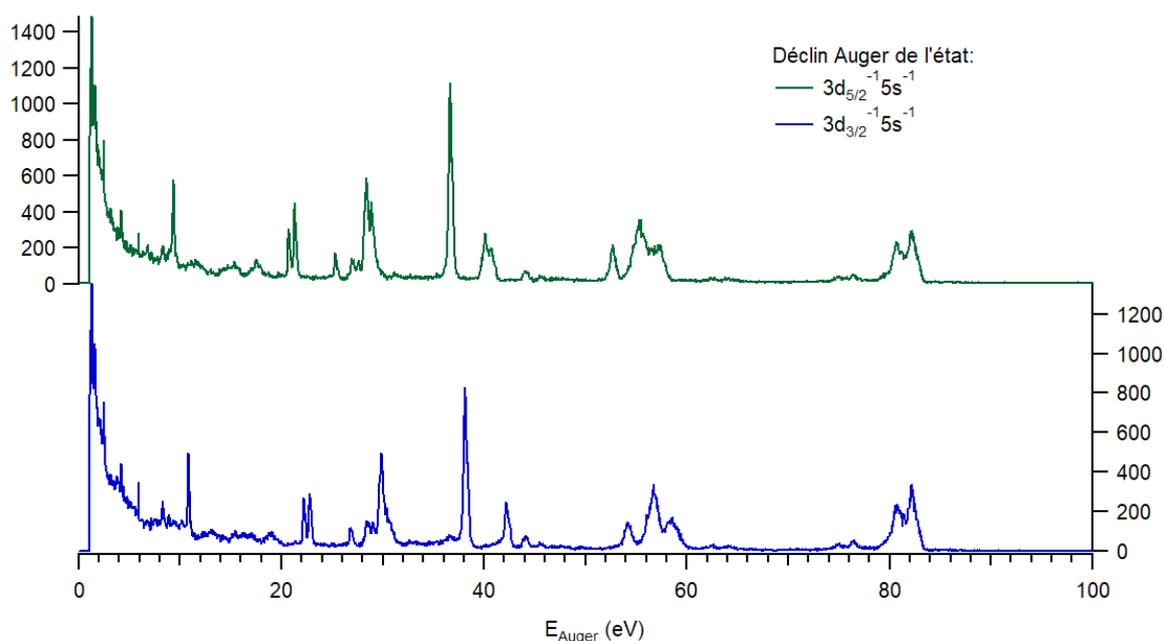


Figure V.16. Spectres Auger pour le déclin des états Rb²⁺ 3d⁻¹ 5s⁻¹ : 3d_{5/2}⁻¹ en haut et 3d_{3/2}⁻¹ en bas.

c) Comparaison des déclin Auger des trous $3d^{-1}$ dans Rb^{2+} et dans Kr^+

L'attribution de ces états finaux peut être faite en comparant au spectre Auger bien connu qui suit le déclin d'un trou $3d$ dans le krypton [Jau95], car les deux systèmes ($Rb^{2+} 3d_j^{-1} 4s^2 4p^6 5s^{-1}$ et $Kr^+ 3d_j^{-1} 4s^2 4p^6$) sont exactement isoélectroniques. C'est ce que l'on fait dans la figure V.17 pour les seules composantes $3d_{5/2}^{-1}$. Les deux spectres du Rb^{2+} et du Kr^+ présentent des allures similaires notamment les groupements d'états $4s^2 4p^4$, $4s^1 4p^5$, $4s^2 4p^3 3d$ et $4s^0 4p^6$. On peut néanmoins voir quelques différences qui sont plus marquées pour les états d'énergie de liaison élevée (c'est-à-dire des électrons Auger de faible énergie cinétique). Une différence notable est que le seuil du double Auger intervient pour des énergies cinétiques plus faibles dans le cas du Rb cœur-valence que dans le cas du Kr. Notons que nous avons observé un signal associé au déclin double Auger du système $Rb^{2+} 3d_j^{-1} 5s^{-1}$, dans les coïncidences à 4 électrons.

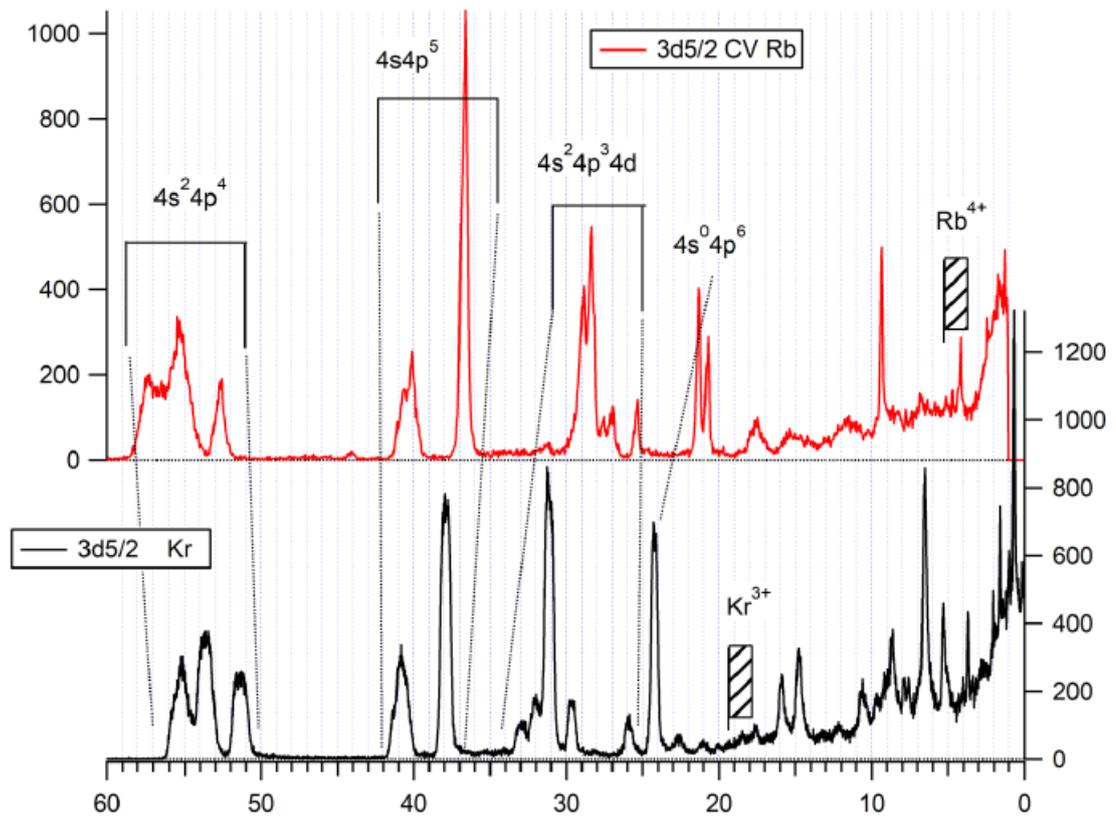


Figure V.17. Comparaison entre le spectre Auger qui suit le déclin des états $Rb^{2+} 3d_{5/2}^{-1} 5s^{-1}$ (en rouge) et le spectre Auger qui suit le déclin d'un trou $3d_{5/2}^{-1}$ dans le krypton (en noir).

d) Corrélation en énergie des deux photoélectrons émis

La figure V.18 représente les corrélations en énergie entre deux électrons dans les événements où trois électrons sont émis. La partie droite de la figure, pour une abscisse et une énergie cinétique de l'électron rapide (E_{rapide}) de ~ 80 eV, correspond à la détection en coïncidence d'un couple (photoélectron $3d^{-1}$ -électron rapide en x-, électron Auger -électron lent en y). Dans la partie gauche on peut voir plusieurs diagonales qui correspondent à la détection de couples d'électrons Auger émis lors de la désexcitation double Auger des trous $3d$ et que nous avons étudiés dans le chapitre des résultats sur le Rb. A ces diagonales s'ajoutent de nouvelles diagonales, associées à la détection des deux photoélectrons émis lors de la formation des états doublement ionisés $3d^{-1}5p^{-1}$. Au milieu de la figure, on peut voir deux diagonales qui correspondent aux états de double ionisation $3d^{-1}5s^{-1}$. Comme dans le cas du potassium, on peut voir une intensité continue le long de ces 2 diagonales qui montre que le processus d'émission des deux photoélectrons est direct. Il existe cependant des processus résonants qui se désexcitent par les deux voies décrites dans le paragraphe (V.3.c) avec soit le déclin du trou en couche interne $3d$ en premier et qui correspond à la bande verticale E_{rapide} 54 et 57 eV, ou bien le déclin du trou moins profond et donc le passage par un état intermédiaire $3d^{-1}5s^{-1}$ et qui correspond aux points intenses sur les deux diagonales.

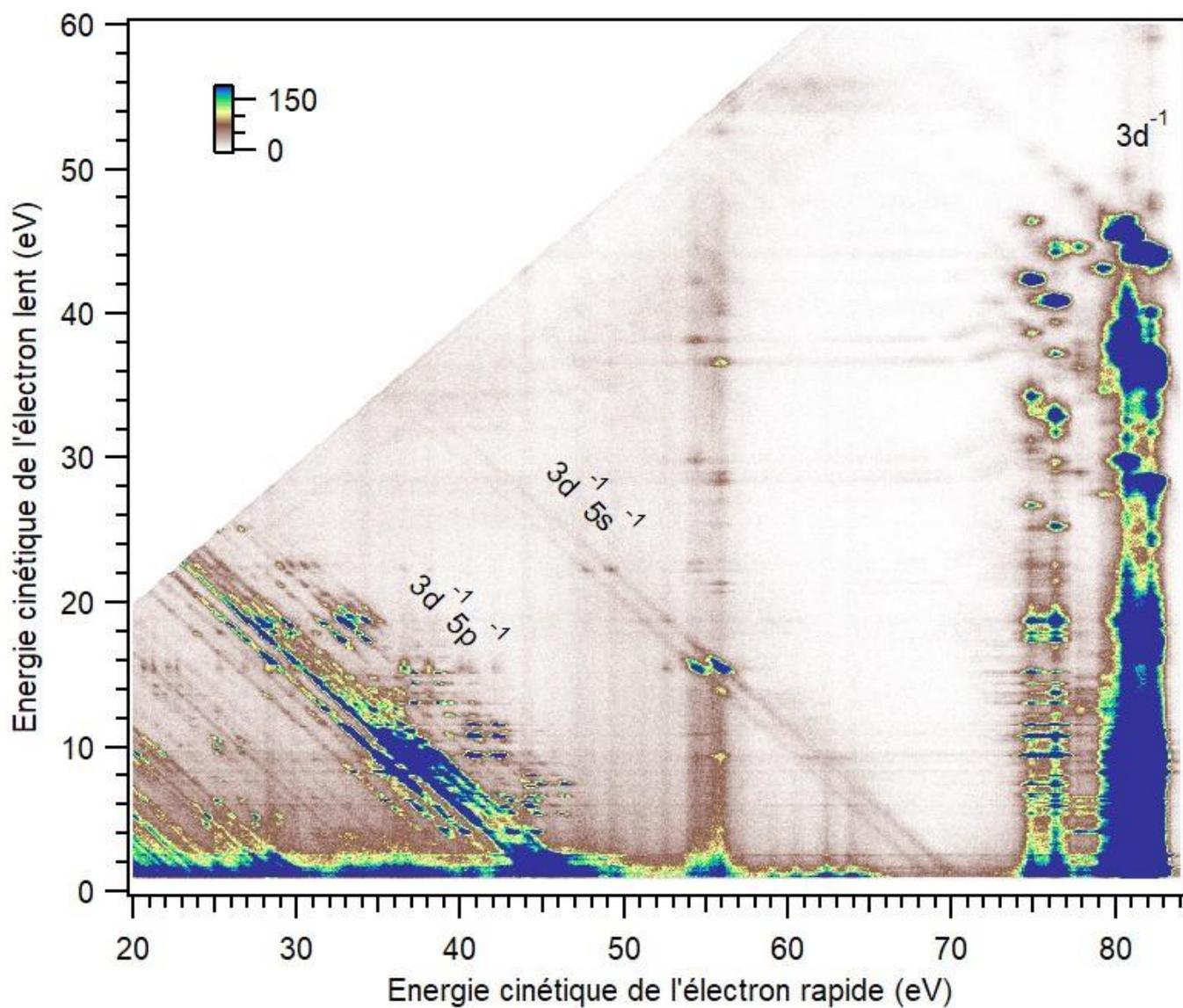


Figure V.18. Rubidium : Matrice 2D représentant les corrélations en énergie entre deux électrons dans les événements où trois électrons sont émis. L'énergie de photon est de 200 eV. Cette figure est à comparer avec la figure équivalente tracée pour des mesures à $h\nu = 142$ eV et qui a été présentée dans le chapitre IV sur le Rb.

VI. Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur l'étude expérimentale des processus de photoionisation multiple des vapeurs alcalines par rayonnement synchrotron. La détection des électrons émis lors du processus de photoionisation et de désexcitation Auger est assurée par le dispositif HERMES. Ce spectromètre par temps de vol de type bouteille magnétique permet de collecter et de déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons et des électrons Auger qui suivent la photoexcitation ou la photoionisation. On arrive ainsi à reconstituer les différentes voies de désexcitation et à déterminer les états finaux des ions formés. Les campagnes de mesures ont été menées sur le synchrotron SOLEIL sur les lignes de SEXTANTS et PLEIADES. Les énergies de photons utilisés sont dans la gamme 50-1000 eV et permettent d'ioniser et d'exciter les électrons en couche profonde.

Afin de pouvoir détecter les ions, l'aimant permanent a été remplacé par un aimant creux. Des simulations numériques ont été réalisées dans le but trouver la géométrie optimale pour avoir un champ magnétique intense dans la zone d'interaction et garder ainsi une bonne résolution sur les énergies des électrons. Pour une énergie de photons de 350 eV, nous avons détecté avec succès les ions Xe^{N+} avec $N=1$ à 6 et nous avons filtré le spectre électronique propre à chaque ion de l'état final. L'efficacité de détection des ions est de l'ordre de 10% mais nous avons montré que cela suffisait pour extraire le signal de processus physiques très faibles tels que la double ionisation cœur valence suivie de son déclin Auger. Cela est dû au fait que le rapport signal sur bruit est bien supérieur quand on sélectionne les événements où les électrons sont en coïncidence avec l'ion. Le réglage des potentiels d'extraction et d'accélération est crucial et une piste pour améliorer le dispositif serait de se placer dans les conditions de Wiley- McLaren du second ordre.

Nous nous sommes ensuite intéressés au déclin Auger du potassium et du rubidium. Nous avons trouvé que les proportions des ions finaux formés suite au déclin du trou 2p dans le potassium et du trou 3d dans le rubidium sont complètement différentes des proportions rapportées pour les gaz rares voisins (déclin du 2p dans l'argon et déclin du trou 3d dans le krypton). En regardant le déclin simple Auger dans ces alcalins, nous avons trouvé que l'électron situé en couche externe reste spectateur durant la désexcitation. On produit ainsi massivement des ions doublement chargés dans un état excité qui, si l'énergie de liaison est supérieure au seuil de triple ionisation, se désexcite par cascade en émettant un second électron Auger.

Nous avons étudié la désexcitation par triple Auger du potassium où l'ion ionisé en couche interne $K^{+*}(2p^{-1})$ se désexcite en émettant trois électrons Auger et peuple des états de K^{4+} . L'utilisation du diagramme de Dalitz a permis de révéler que cette voie de désexcitation est constituée de deux étapes. D'abord, l'ion excité $K^{+*}(2p^{-1})$ se désexcite par l'émission directe et simultanée de deux électrons Auger peuplant ainsi directement des états de K^{3+*} (aucun état de K^{2+} intermédiaire n'est peuplé). Ensuite, l'ion triplement chargé se désexcite par l'émission d'un électron de faible énergie cinétique.

On peut aussi regarder l'excitation résonante d'un électron en couche interne. Dans le cas d'un alcalin, on se retrouve alors avec deux électrons externes et il serait intéressant d'étudier les corrélations électroniques dans ce cas.

Dans le cas du Rb, l'ion $Rb^+(3d^{-1})$ n'a pas assez d'énergie pour se désexciter par triple Auger. On peut néanmoins regarder les résultats préliminaires sur le déclin Auger qui suit l'excitation résonante :

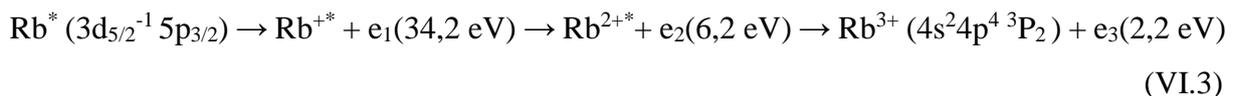


Cela a été étudié par spectroscopie d'électrons en utilisant un analyseur hémisphérique [Aks88, Lak96, Lak98] et par rendement d'ions [Koi87].

Je présente ici seulement le déclin de cet état par l'émission de trois électrons :



Il serait intéressant de voir comment ces états triplement chargés sont formés. Nous utilisons pour cela le diagramme de Dalitz pour voir le partage d'énergie des trois électrons émis pour atteindre l'état fondamental $4s^2 4p^4 \ ^3P_2$. Ceci est présenté dans la figure ci-dessous. On peut voir la présence de spots lumineux un peu partout mais concentrons-nous sur les spots bleus qui sont le plus intenses. Le diagramme de Dalitz a une symétrie de degré six et donc ces six spots ne correspondent en fait qu'à un seul évènement physique. On peut extraire de ce diagramme l'énergie de chaque électron impliqué dans ce processus. On en déduit que l'excitation $3d_{5/2}^{-1} 5p_{3/2}$ peuple l'état fondamental $4s^2 4p^4 \ ^3P_2$ par l'intermédiaire de deux cascades successives comme suit :



Si on s'intéresse maintenant à des états finaux de Rb^{3+} plus excités comme par exemple le $4s^1 4p^5 \ ^3P_2$, d'énergie de liaison 87,3 eV, on s'aperçoit que le processus est complètement différent. La figure V.17 montre la corrélation en énergie entre les trois électrons émis lors de la désexcitation. On voit bien que dans ce cas, l'intensité est distribuée sur toute la surface du

triangle ce qui montre que les trois électrons sont émis simultanément de façon directe et sans passer par aucun état intermédiaire. Les trois électrons se partagent l'énergie de façon continue :

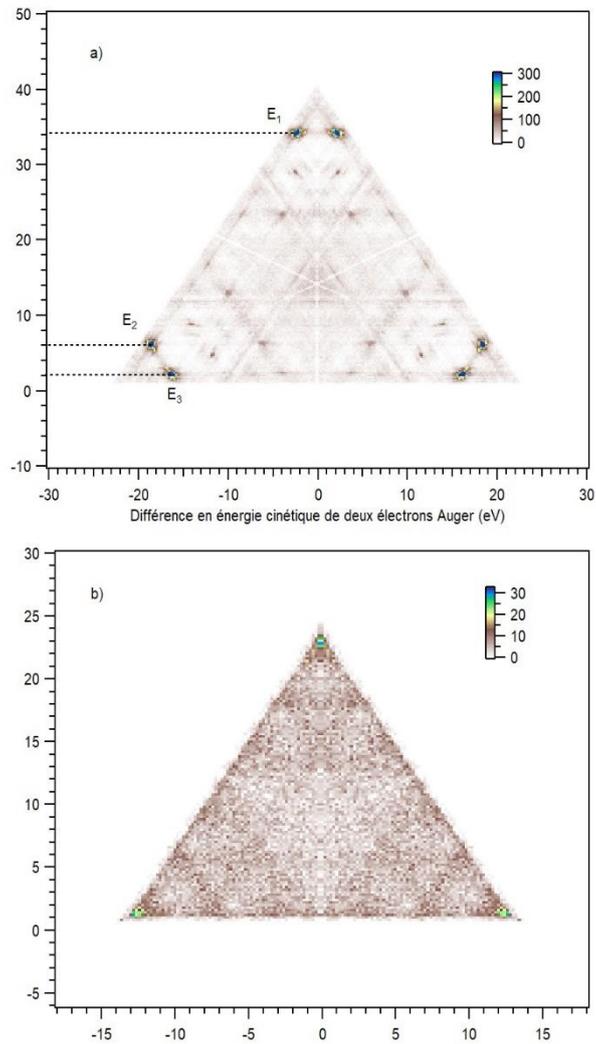
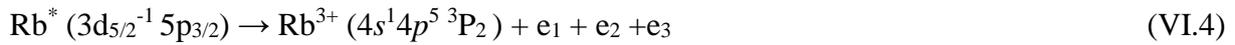


Figure VI.1. Partage d'énergie entre les trois électrons émis lors du processus de triple Auger résonant et peuplant l'état a) $4s^2 4p^4 {}^3P_2$ et b) $4s^1 4p^5 {}^3P_2$.

Nous avons présenté dans le dernier chapitre l'ionisation en couche interne des ions. Le dispositif MAIA est installé de façon permanente sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL et a permis la mesure du spectre de photoélectrons qui suit l'ionisation en couche 4d des ions Xe^+ . Ces résultats étaient en désaccord avec des mesures précédentes. Nous avons donc proposé une nouvelle approche pour trouver des résultats analogues mais en prenant comme point de départ cette fois-ci l'ionisation des atomes neutres du Xe. Pour cela on tire profit des coïncidences électrons-électrons pour sélectionner les processus de double ionisation cœur-valence. Les états peuplés par ce processus ont la même énergie de liaison que les états peuplés

par l'ionisation d'un faisceau d'ions. Nos résultats sont en parfait accord avec les mesures obtenues avec MAIA.

Une fois cette méthode validée, nous avons présenté la double ionisation cœur-valence dans le potassium et le rubidium et qui serait donc équivalente à l'ionisation d'un faisceau d'ions.

Le développement de l'aimant creux ouvre de nouvelles perspectives. Il serait possible de détecter les différents fragments chargés produits lors de l'ionisation en couche interne des molécules. Une seconde option serait de coupler un analyseur hémisphérique à l'arrière de l'aimant pour détecter l'électron rapide avec une haute résolution tout en faisant des coïncidences de l'autre côté avec la bouteille.

Bibliographie

Bibliographie Partie I

- [Ein05] Einstein A 1905 Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt *Ann. Phys.* **322** 132–48.
- [Her87] Hertz H 1887 Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung *Ann. Phys. Chem.* **267** 983–1000.
- [Kra79] Krause M O 1979 Atomic radiative and radiationless yields for *K* and *L* shells *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** 307–27.

Bibliographie Partie II

- [Ash] Ashcroft et Mermin, Solid State Physics, table 18.1 p 364.
- [Bea81] Beamson G, Porter H Q and Turner D W 1981 Photoelectron spectromicroscopy *Nature* **290** 556–61.
- [Buč18] Manuscrit en cours de préparation.
- [Col07] Rapport de stage Meryl Colombet, University of Stockholm (2007).
- [Dei13] Sascha Deinert. thèse de doctorat de l’université de Hambourg. “Aufbau eines hocheffizienten Photoelektron-Photoion-Koinzidenzexperimentes” (2013).
- [Ela03a] Eland J H . 2003 Complete double photoionisation spectra of small molecules from TOF-PEPECO measurements *Chemical Physics* **294** 171–86.
- [Ela03b] Eland J H D, Vieuxmaire O, Kinugawa T, Lablanquie P, Hall R I and Penent F 2003 Complete Two-Electron Spectra in Double Photoionization: The Rare Gases Ar, Kr, and Xe *Physical Review Letters* **90** 053003.
- [Ela06] Eland J H D and Feifel R 2006 Double ionisation of ICN and BrCN studied by a new photoelectron–photoion coincidence technique *Chemical Physics* **327** 85–90.
- [Ela12] Eland J H D, Linusson P, Mucke M and Feifel R 2012 Homonuclear site-specific photochemistry by an ion–electron multi-coincidence spectroscopy technique *Chemical Physics Letters* **548** 90–4.
- [Ela15] Eland J H D, Slater C, Zagorodskikh S, Singh R, Andersson J, Hult-Roos A, Lauer A, Squibb R J and Feifel R 2015 Ion charge-resolved branching in decay of inner shell holes in Xe up to 1200 eV *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **48** 205001.

- [Gam09] G. Gamblin, thèse de doctorat de l'UPMC, “Etude des processus de photoionisation multiple par spectroscopie électronique en coïncidence”, (2009).
- [Gra83] E.H.A. Granneman, M.J. van der Wiel E.E. Koch (Ed.), Handbook on synchrotron radiation, vol. 1, North-Holland, Amsterdam (1983) ch. 6.
- [Hem98] Hemmers O, Whitfield S B, Glans P, Wang H, Lindle D W, Wehlitz R and Sellin I A 1998 High-resolution electron time-of-flight apparatus for the soft x-ray region *Review of Scientific Instruments* **69** 3809–17.
- [Hik07] Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, J. H. D. Eland, T. Aoto, and K. Ito 2007 Phys. Rev. Lett. 98, 183002
- [Hut11] Huttula M, Huttula S-M, Lablanquie P, Palaudoux J, Andric L, Eland J H D and Penent F 2011 Spectroscopy of triply and quadruply ionized states of mercury *Physical Review A* **83** 032510.
- [Kin77] King G C, Tronc M, Read F H and Bradford R C 1977 An investigation of the structure near the L_{2,3} edges of argon, the M_{4,5} edges of krypton and the N_{4,5} edges of xenon, using electron impact with high resolution *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **10** 2479–95.
- [Kru83] Kruit P and Read F H 1983 Magnetic field paralleliser for 2 π electron-spectrometer and electron-image magnifier *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16** 313–24.
- [Mat11a] Matoba S, Takahashi R, Io C, Koizumi T and Shiromaru H 2011 Absolute Detection Efficiency of a High-Sensitivity Microchannel Plate with Tapered Pores *Japanese Journal of Applied Physics* **50** 112201.
- [Mat11b] Matsuda A, Fushitani M, Tseng C-M, Hikosaka Y, Eland J H D and Hishikawa A 2011 A magnetic-bottle multi-electron-ion coincidence spectrometer *Review of Scientific Instruments* **82** 103105.
- [Mat14] Matoba S, Ishikawa G, Moriya S, Takahashi K, Koizumi T and Shiromaru H 2014 Note: Absolute detection efficiency of a tapered microchannel plate for Ne⁺ ions *Review of Scientific Instruments* **85** 086105.
- [Mur06] Murray A J, Hussey M J and Needham M 2006 Design and characterization of an atomic beam source with narrow angular divergence for alkali-earth targets *Measurement Science and Technology* **17** 3094–101.
- [Ovs13] Ovsyannikov R, Karlsson P, Lundqvist M, Lupulescu C, Eberhardt W, Föhlich A, Svensson S and Mårtensson N 2013 Principles and operation of a new type of electron spectrometer – ArTOF *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **191** 92–103.

- [Pal06] J. Palaudoux, thèse de doctorat de l'UPMC, "Photoionisation multiple d'atomes et de petits systèmes moléculaires, expérience et théorie", (2006)
- [Pen05] Penent F, Palaudoux J, Lablanquie P, Andric L, Feifel R and Eland J H D 2005 Multielectron Spectroscopy: The Xenon 4 d Hole Double Auger Decay *Physical Review Letters* **95** 083002.
- [Rad] <http://www.esrf.eu/Accelerators/Groups/InsertionDevices/Software/Radia>
- [Ros95] Ross K J and Sonntag B 1995 High temperature metal atom beam sources *Review of Scientific Instruments* **66** 4409–33.
- [Sol] <https://www.synchrotron-soleil.fr/>

Bibliographie Partie III

- [Aln14] Alna'Washi G A, Lu M, Habibi M, Esteves-Macaluso D, Wang J C, Phaneuf R A, Kilcoyne A L D, Cisneros C and McLaughlin B M 2014, Valence-shell single photoionization of chlorine-like K^{2+} ions: Experiment and theory *Phys. Rev. A* **90** 023417.
- [Ban84] Banna M S and Slaughter A R 1984, 2p core spectrum of atomic potassium: Comparison of binding energies and intensities with the Auger spectrum and with theory *Phys. Rev. A* **30** 3021–5.
- [Bow28] Bowen I S 1928 Series Spectra of Potassium and Calcium *Phys. Rev.* **31** 497–502.
- [Bow34] Bowen I S 1934 The Spectra of Potassium, K IV and K V, and of Calcium Ca V and Ca VI *Phys. Rev.* **46** 791–2.
- [Bru29] de Bruin T L 1929 Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III *Z. Für Phys.* **53** 658–64.
- [Cow81] Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, (Berkeley, CA: University of California) ISBN: 978-0-520-90615-0.
- [Dal53] Dalitz R H 1953, CXII. On the analysis of τ -meson data and the nature of the τ -meson *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **44** 1068–80.
- [Dal54] Dalitz R H 1954, Decay of τ Mesons of Known Charge *Phys. Rev.* **94** 1046–51.
- [Eke31] Ekefors E 1931, Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å *Z. Für Phys.* **71** 53–88.
- [Hal89] Hall R I, Avaldi L, Dawber G, Rutter P M, MacDonald M A and King G C 1989, Observation of the argon photoelectron satellites near threshold *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **22** 3205–16.
- [Han72] Hansen J E, Persson W and Valind S 1972, On the spectrum of doubly ionized rubidium, Rb III *Phys. Lett. A* **42** 275–6.

- [Hik14] Hikosaka Y, Lablanquie P, Penent F, Selles P, Shigemasa E and Ito K 2014 Resonant multiple Auger decay after the $2p\ 3/2\ 1\ 4s$ excitation in Ar studied with a multielectron coincidence method *Phys. Rev. A* **89** 023410.
- [Jän06] Jänkälä K, Sankari R, Schulz J, Huttula M, Caló A, Heinäsmäki S, Fritzsche S, Rander T, Svensson S, Aksela S and Aksela H 2006, Laser excitation combined with 2p photoionization and Auger decay of potassium *Phys. Rev. A* **73** 022720.
- [Kik96] Kikas A, Osborne S J, Ausmees A, Svensson S, Sairanen O-P and Aksela S 1996, High-resolution study of the correlation satellites in photoelectron spectra of the rare gases *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **77** 241–66.
- [Kra15] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (version 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Fri Jun 10 2016]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [Kru37] Kruger P G and Phillips L W 1937, The Spectra of K III, Ca IV, and Sc V, and their Relation to the Spectra of Other Ions in the Isoelectronic Sequence Cl I to Mn IX *Phys. Rev.* **51** 1087–9.
- [Lab17] P. Lablanquie, M.A. Khalal, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, J-M Bizau, D. Cubaynes, K. Jänkälä, Y. Hikosaka, K. Ito, K. Bučar, M. Žitnik, 2017, Multi-electron coincidence spectroscopy: Triple Auger decay of Ar 2p and 2s holes, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom* **220** 125-132.
- [Lid05] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 86th ed., edited by D. R. Lide, Taylor Francis, New York, 2005, pp.4–31.
- [Lun94] Lundqvist M, Baltzer P, Karlsson L and Wannberg B 1994, High-resolution monochromatized He ii α -excited photoelectron spectrum of Ar between 28 and 40.8 eV *Phys. Rev. A* **49** 277–82.
- [Mää07] Määttä M, Schulz J, Heinäsmäki S and Aksela H 2007, Valence photoelectron spectra of Na, K, Rb and Cs with s or p outermost electron: Evolution of the states from LS-coupling to jK-coupling *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **161** 99–104.
- [Mat07] Matsuda A, Takahashi E J and Hishikawa A 2007 Dalitz plot analysis of Coulomb exploding O3 in ultrashort intense laser fields *J. Chem. Phys.* **127** 114318.
- [Pal15] Palaudoux J, Sheinerman S, Soronen J, Huttula S-M, Huttula M, Jänkälä K, Andric L, Ito K, Lablanquie P, Penent F, Bizau J-M, Guilbaud S and Cubaynes D 2015, Valence Auger decay following 3 s photoionization in potassium *Phys. Rev. A* **92** 012510.
- [Par96] Parpia F A, Fischer C F and Grant I P 1996, GRASP92: A package for large-scale relativistic atomic structure calculations *Comput. Phys. Commun.* **94** 249–71.

- [Pet07] Pettersen K, Ekberg J O, Martinson I and Reader J 2007, The spectrum of singly ionized potassium, K II *Phys. Scr.* **75** 702–11.
- [Rea72] Reader J and Epstein G L 1972, Analysis of the Spectrum of Doubly Ionized Rubidium (Rb iii) *J. Opt. Soc. Am.* **62** 1467.
- [San08] Sansonetti J E 2008, Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Potassium (K I through K XIX) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37** 7.
- [Tom38] Tombouliau D H 1938, The Spectra of Rb III and Sr IV *Phys. Rev.* **54** 350–4.
- [Ued05] Ueda K and Eland J H D 2005, Molecular photodissociation studied by VUV and soft x-ray radiation *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38** S839.
- [Wil00] Wilson N J, Hibbert A and Bell K L 2000, Oscillator Strengths for K III, Ca IV and Sc V *Phys. Scr.* **61** 603–10.

Bibliographie Partie IV

- [Aks90] Aksela H, Aksela S, Lakanen R, Tulkki J and Åberg T 1990 Initial- and final-state correlation in the valence-shell Auger spectrum of Rb *Phys. Rev. A* **42** 5193–200.
- [Brü02] Brünken S, Gerth C, Kanngießer B, Luhmann T, Richter M and Zimmermann P 2002 Decay of the Ar 2 s – 1 and 2 p – 1 and Kr 3 p – 1 and 3 d – 1 hole states studied by photoelectron-ion coincidence spectroscopy *Phys. Rev. A* **65** 042708.
- [Ela03] Eland J H D, Vieuxmaire O, Kinugawa T, Lablanquie P, Hall R I and Penent F 2003 Complete Two-Electron Spectra in Double Photoionization: The Rare Gases Ar, Kr, and Xe *Phys. Rev. Lett.* **90** 053003.
- [Fow22] A. Fowler, Report on Series in Line Spectra (Fleetway Press, London, 1922), p. 103.
- [Han74] Hansen J E and Persson W 1974 4s²4p⁴ and 4s 4p⁵ configurations in Rb iv and Sr v *J. Opt. Soc. Am.* **64** 696.
- [Jän06] Jänkälä K, Schulz J, Huttula M, Caló A, Urpelainen S, Heinäsmäki S, Fritzsche S, Svensson S, Aksela S and Aksela H 2006 Effects of initial-state laser excitation on inner-shell photoionization and Auger decay of Rb *Phys. Rev. A* **74** 062704.
- [Kes17] Keskinen J, Lablanquie P, Penent F, Palaudoux J, Andric L, Cubaynes D, Bizau J-M, Huttula M and Jänkälä K 2017 Initial-state-selected M N N Auger spectroscopy of atomic rubidium *Phys. Rev. A* **95** 043402.
- [Kha17] Khalal M A, Soronen J, Jänkälä K, Huttula S-M, Huttula M, Bizau J-M, Cubaynes D, Guilbaud S, Ito K, Andric L, Feng J, Lablanquie P, Palaudoux J and Penent F 2017 Multielectron spectroscopy: energy levels of K ⁿ⁺ and Rb ⁿ⁺ ions (n = 2, 3, 4) *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **50** 225003.

- [Kir61A] Kirchhoff G and Bunsen R 1861 Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen *Ann. Phys. Chem.* 189 337–81.
- [Kir61B] Gustav Kirchhoff (1824-1887), Robert Bunsen (1811-1899). « Analyse chimique fondée sur les observations du spectre », *Annales de Chimie et de Physique*, 3ème série, Tome LXI. DOI: <https://archive.org/details/9KirchhofBunsen>
- [Koi90] Koizumi T, Hayaishi T, Itikawa Y, Itoh Y, Matsuo T, Nagata T, Sato Y, Shigemasa E, Yagishita A and Yoshino M 1990 Multiply charged ions of Rb and Sr produced by 3d-shell photoionisation *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **23** 403–15.
- [Kop56] H. Kopfermann, A. Steudel, and J. O. Trier, *Z. Phys.* 144, 9 (1956).
- [Kra15] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J. and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (version 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [Fri Jun 10 2016]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [Lap31] O. Laporte, G. R. Miller, and R. A. Sawyer, *Phys. Rev.* 38, 843 (1931).
- [Meh77] Mehlhorn W, Breuckmann B and Hausamann D 1977 Electron Spectra of Free Metal Atoms *Phys. Scr.* **16** 177–85.
- [Men81] Menzel W., Mehlhorn W. (1981) 3d Auger and 3p Coster-Kronig Spectrum of Free Rubidium Atoms. In: Fabian D.J., Kleinpoppen H., Watson L.M. (eds) *Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids. Physics of Atoms and Molecules*. Springer, Boston, MA
- [OSu89] O’Sullivan G 1989 The emission spectrum of a laser-produced plasma of rubidium in the 320-450 Å Region *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **22** 987–96.
- [Pas22] F. Paschen and R. Goetze, *Seriesengesetze der Linienspektren* (Julius Springer, Berlin, 1922), p. 61.
- [Per84] Persson W and Pettersson S-G 1984 $4s^2 4p^3$ and $4s 4p^4$ Configurations in Kr IV, Rb V and Sr VI *Phys. Scr.* **29** 308–12.
- [Per85] Persson W and Wahlström C-G 1985 Spectrum of Rb IV *Phys. Scr.* **31** 487–505
- [Rea72] Reader J and Epstein G L 1972 Analysis of the Spectrum of Doubly Ionized Rubidium (Rb iii) *J. Opt. Soc. Am.* **62** 1467.
- [Rea75a] Reader J 1975 Spectrum and energy levels of singly ionized rubidium (Rb ii) *J. Opt. Soc. Am.* **65** 286.
- [Rea75b] Reader J 1975 Spectrum of Rb iii observed with a pulsed-rf light source *J. Opt. Soc. Am.* **65** 988.
- [Rei23] H. Reinheimer, *Ann. Phys. (Leipzig)* 71, 162 (1923).

[San06] Sansonetti J E 2006 Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Rubidium (Rb I through Rb XXXVII) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 301.

Bibliographie Partie V

- [AlM96] Al Moussalami S, Bizau J M, Rouvellou B, Cubaynes D, Journel L, Wuilleumier F J, Obert J, Putaux J C, Morgan T J and Richter M 1996 First Angle-Resolved Photoelectron Measurements following Inner-Shell Resonant Excitation in a Singly Charged Ion *Phys. Rev. Lett.* **76** 4496–9.
- [And12] Andersson E, Linusson P, Fritzsche S, Hedin L, Eland J H D, Karlsson L, Rubensson J-E and Feifel R 2012 Formation of Kr 3 + via core-valence doubly ionized intermediate states *Phys. Rev. A* **85** 032502.
- [Biz91] Bizau J M, Cubaynes D, Richter M, Wuilleumier F J, Obert J, Putaux J C, Morgan T J, Källne E, Sorensen S and Damany A 1991 First observation of photoelectron spectra emitted in the photoionization of a singly charged-ion beam with synchrotron radiation *Phys. Rev. Lett.* **67** 576–9.
- [Biz16a] Bizau J M, Cubaynes D, Guilbaud S, El Eassan N, Al Shorman M M, Bouisset E, Guigand J, Moustier O, Marié A, Nadal E, Robert E, Nicolas C and Miron C 2016 A merged-beam setup at SOLEIL dedicated to photoelectron–photoion coincidence studies on ionic species *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **210** 5–12.
- [Biz16b] Bizau J-M, Cubaynes D, Guilbaud S, Penent F, Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Al Shorman M M and Blancard C 2016 Photoelectron Spectroscopy of Ions: Study of the Auger Decay of the $4d \rightarrow nf$ ($n = 4, 5$) Resonances in Xe 5 + Ion *Phys. Rev. Lett.* **116** 103001.
- [Ela18] ELAND, John et FEIFEL, Raimund. Double Photoionisation Spectra of Molecules. Oxford University Press, 2018. Pages 153-174.
- [Gha11] Gharaibeh M F, Bizau J M, Cubaynes D, Guilbaud S, Hassan N E, Al Shorman M M, Miron C, Nicolas C, Robert E, Blancard C and McLaughlin B M 2011 K-shell photoionization of singly ionized atomic nitrogen: experiment and theory *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **44** 175208.
- [Gha14] Gharaibeh M F, Hassan N E, Al Shorman M M, Bizau J M, Cubaynes D, Guilbaud S, Sakho I, Blancard C and McLaughlin B M 2014 K-shell photoionization of B-like atomic nitrogen ions: experiment and theory *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **47** 065201.
- [Got97] Gottwald A, Anger S, Bizau J-M, Rosenthal D and Richter M 1997 Inner-shell resonances in metastable Ca + ions *Phys. Rev. A* **55** 3941–4.

- [Got99] Gottwald A, Gerth C and Richter M 1999 4 d Photoionization of Free Singly Charged Xenon Ions *Phys. Rev. Lett.* **82** 2068–70.
- [Hik06] Hikosaka Y, Aoto T, Lablanquie P, Penent F, Shigemasa E and Ito K 2006 Experimental Investigation of Core-Valence Double Photoionization *Phys. Rev. Lett.* **97** 053003.
- [Hut13] Huttula S-M, Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Huttula M, Sheinerman S, Shigemasa E, Hikosaka Y, Ito K and Penent F 2013 Decay of a 2 p Inner-Shell Hole in an Ar + Ion *Phys. Rev. Lett.* **110** 113002.
- [Hut14] Huttula M, Huttula S-M, Fritzsche S, Lablanquie P, Penent F, Palaudoux J and Andric L 2014 Core-valence double photoionization of atomic mercury *Phys. Rev. A* **89** 013411.
- [Hut15] Huttula S-M, Soronen J, Huttula M, Penent F, Palaudoux J, Andric L and Lablanquie P 2015 Auger decay of core valence double photoionized states in atomic mercury *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **48** 115001.
- [Jän06] Jänkälä K, Sankari R, Schulz J, Huttula M, Caló A, Heinäsmäki S, Fritzsche S, Rander T, Svensson S, Aksela S and Aksela H 2006 Laser excitation combined with 2 p photoionization and Auger decay of potassium *Phys. Rev. A* **73** 022720.
- [Jau95] Jauhiainen, A Kivimaki, S Aksela, O -P Sairanen and H Aksela *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 4091
- [Jön07] Jönsson P, He X, Froese Fischer C and Grant I P 2007 The grasp2K relativistic atomic structure package *Comput. Phys. Commun.* **177** 597–622.
- [Kha17] Khalal M A, Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Penent F, Bučar K, Žitnik M, Püttner R, Jänkälä K, Cubaynes D, Guilbaud S and Bizau J-M 2017, 4d -inner-shell ionization of X e + ions and subsequent Auger decay *Phys. Rev. A* **96** 013412.
- [Kin77] GC King, M. Tronc, FH Read, and RC Bradford, *J. Phys. B* **10**, 2479
- [Kna02] Knapp A, Kheifets A, Bray I, Weber T, Landers A L, Schössler S, Jahnke T, Nickles J, Kammer S, Jagutzki O, Schmidt L P H, Osipov T, Rösch J, Prior M H, Schmidt-Böcking H, Cocke C L and Dörner R 2002 Mechanisms of Photo Double Ionization of Helium by 530 eV Photons *Phys. Rev. Lett.* **89** 033004.
- [Lab07] Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Becker U, Braune M, Viefhaus J, Eland J H D and Penent F 2007 Multielectron spectroscopy: Auger decays of the argon 2p hole *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158** 51–7.
- [Rou95] Rouvellou B, Bizau J M, Cubaynes D, Journel L, Al Moussalami S and Wuilleumier F J 1995 A dedicated electron spectrometer for photoionization studies of atomic ions with synchrotron radiation *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76** 237–43.

- [Sve88] Svensson S, Eriksson B, Mårtensson N, Wendin G and Gelius U 1988 Electron shake-up and correlation satellites and continuum shake-off distributions in X-Ray photoelectron spectra of the rare gas atoms *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **47** 327–84
- [Wan53] Wannier G H 1953 The Threshold Law for Single Ionization of Atoms or Ions by Electrons *Phys. Rev.* **90** 817–25.

Bibliographie Partie VI

- [Aks88] Aksela H, Lakanen R, Aksela S, Sairanen O-P, Yagishita A, Meyer M, Prescher T, von Raven E, Richter M and Sonntag B 1988 Resonance Auger spectra of free Rb atoms *Phys. Rev. A* **38** 3395–9.
- [Koi87] Koizumi T, Hayaishi T, Itikawa Y, Nagata T, Sato Y and Yagishita A 1987 Decay channels after the photoexcitation of 3d electrons in Rb and Sr studied by photoion yield spectra *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **20** 5393–401.
- [Lak96] Lakanen R, Aksela H, Aksela S, Yagishita A and Shigemasa E 1996 Auger decay of resonantly excited states in atomic Rb *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79** 303–6.
- [Lak98] Lakanen R 1998 Resonant Auger spectra of open shell rubidium atom *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **87** 253–60.

Annexe 1

“Multi-electron coincidence spectroscopy: Triple Auger decay of Ar 2p and 2s holes”

P. Lablanquie, M.A. Khalal, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, J-M Bizau, D. Cubaynes, K. Jänkälä, Y. Hikosaka, K. Ito, K. Bučar, M. Žitnik.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 220 (2017) 125-132.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena

journal homepage: www.elsevier.com/locate/elspec

Multi-electron coincidence spectroscopy: Triple Auger decay of Ar 2p and 2s holes

P. Lablanquie^{a,*}, M.A. Khalal^a, L. Andric^{a,b}, J. Palaudoux^a, F. Penent^a, J-M Bizau^{c,f}, D. Cubaynes^{c,f}, K. Jänkälä^d, Y. Hikosaka^e, K. Ito^f, K. Bučar^g, M. Žitnik^g^a Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 06, CNRS, LCP-MR (UMR 7614), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France^b Université Paris-Est, 5 boulevard Descartes, F-77454 Marne-la Vallée Cedex 2, France^c ISMO, CNRS UMR 8214, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France^d Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, P.O. Box 3000, 90014 Oulu, Finland^e Graduate School of Medicine and Pharmaceutical Sciences, University of Toyama, 930-0194, Japan^f Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, Boîte Postale 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France^g Jozef Stefan Institute, Jamova cesta 39, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2016

Received in revised form 6 April 2017

Accepted 11 April 2017

Available online 15 April 2017

Keywords:

Multiple-ionization

Auger process

Coincidence

Electron spectroscopy

ABSTRACT

The detailed study of single photon multiple ionization processes requires the detection in coincidence of all the electrons emitted from the same ionization event. The advent of magnetic bottle experiments made possible the development of this multi-electron coincidence spectroscopy. First we will briefly review the achievements of this technique. Then we will illustrate more specifically its high sensitivity taking as an example the decay by emission of three Auger electrons of 2p and 2s holes in argon. Our results show that the processes are completely different depending on the initial core hole: the three Auger electrons are emitted dominantly in a simultaneous path for the 2p case, but in cascade for the 2s one.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Multi-electron coincidences are required to study in detail the single photon multiple ionization process:



In such a reaction, absorption of a single photon of energy $h\nu$ by a molecule or an atom M leads to the ejection of several ($n = 2, 3, 4, 5, \dots$) electrons. It is an interesting phenomenon forbidden in a simple model based on independent particles, that originates from electron–electron interactions. These multiple photoionization processes have thus attracted much interest as a direct probe of electron correlation. They are however often of low intensity and efficient experimental techniques are needed to study them.

Double photoionization ($n = 2$) has been widely studied with electron/electron coincidence techniques, and a large literature exists on He and H₂ double photoionization, see for instance the reviews by Briggs and Schmidt [1] and Avaldi and Huetz [2]. Various

coincidence techniques have been used to investigate double photoionization. One can cite electron–electron coincidences using two different electrostatic analyzers [1,2], between two time-of-flight spectrometers [3,4], using the TPESCO (threshold photo-electrons coincidence) technique [5–7], using imaging microscopes such as the CIEL (Coincidences entre Ions et Electrons Localisés) apparatus [8] or the COLTRIM (COLd Target Recoil Ion Momentum) spectrometer [9]. The reader can refer to the very detailed and general review by Arion and Hergenbahn on coincidence spectroscopy [10]. Especially, angular correlations of the ejected electrons and molecular frame angular distributions have been obtained both for valence double ionization and for inner shell ionization followed by Auger effect. However with these techniques, studies of multiple ionization where more than 2 electrons ($n > 2$ in (1)) are released have been limited to the observation of only two out of the n ejected electrons [4,11].

An important progress was achieved with the development in 2003 of the magnetic bottle spectrometer by J. Eland [12,13], from an original concept presented by Beamson et al. in 1980 [14] and implemented for laser experiments by Kruit and Read [15]. The advantage of this new spectrometer is to collect nearly all electrons emitted over the full 4π solid angle and to measure their kinetic

* Corresponding author.

E-mail address: pascal.lablanquie@upmc.fr (P. Lablanquie).<http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2017.04.003>

0368-2048/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

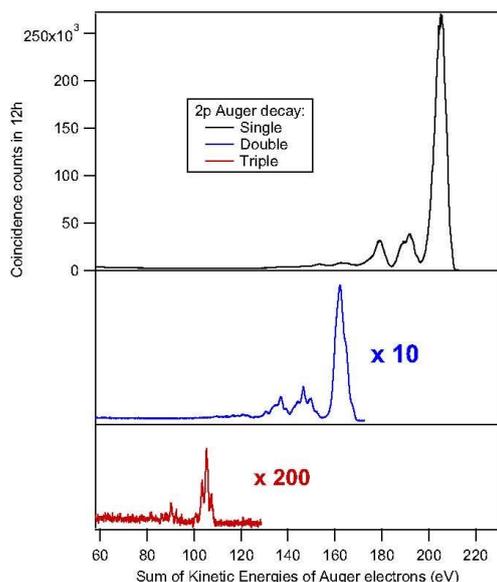


Fig. 1. Auger spectra for the Auger decay of an Ar 2p hole by emission of one, two or three Auger electrons. The Auger spectra are represented as a function of the total kinetic energy of the Auger electron(s) (respectively, 1, 2 or 3) and visualize the final state populations. They have been obtained respectively from 2, 3 and 4 electron coincidence events where a 2p photoelectron is detected in coincidence with 1, 2 or 3 other electrons. A bin size of 100 meV was used here.

energy with a high resolution, better than that obtained with the COLTRIM or CIEL spectrometers. Direct angular information is lost, but would anyway be hardly exploitable as the degrees of freedom already amount to 9 when one wants to observe the kinetic energy and emission angle of 3 electrons. With these magnetic bottle spectrometers, it is now possible to detect in coincidence all the n electrons emitted in a multiple photoionization process (1) and to study the energy correlations between them, opening new fields of investigations. Without trying to be exhaustive, we will cite here some important achievements made possible by the use of magnetic bottle spectrometers. They were initially obtained with a VUV laboratory source (pulsed He discharge lamp) and the first results were the retrieval of the complete valence double ionization spectra, both in atoms [13] and in molecules [12].

Implementation of magnetic bottles on synchrotron sources expanded the range of possible excitation energies and photoionization processes. The first achievement was the detailed study of the double Auger decay of a 4d inner-shell hole in a Xe atom [16] making it possible to observe the Xe^{3+} final states which are populated, and the decay pathways, by cascade or simultaneous emission of the two Auger electrons. This work was followed by a number of studies of the double Auger decay of inner shell vacancies, both in atoms [17–20] and in molecules [21–23]. The new multi-electron coincidence technique gave also access to the core valence double photoionization process, which, before that, had only been observed as a ‘shake off’ continuum in photoelectron spectra, above the limit of satellite ‘shake up’ states. This was demonstrated by Hikosaka et al. [24] in the case of the Ne atom and N_2 molecule. The core valence double ionization of molecules has been the subject of many studies, with the aim of identifying the spectroscopy of the core-valence doubly charged species [25–28]. As for atoms,

it was recently demonstrated, with argon as an example [29], that these core valence double ionization experiments give access to the Auger spectra and inner shell levels of the associated ion; in other words it can be seen as an alternative to study inner shell photoelectron spectroscopy of an ion. Direct electron spectroscopy experiments on ions are extremely difficult and have only been reported up to now in a few cases, such as the 4d photoionization of Xe^+ ions [30]; see also [31] and references included. Inner shell ionization of Krypton [32] and Mercury ions [33,34] have recently been studied with this technique. Another field that could be explored thanks to magnetic bottle experiments is the triple photoionization process and the energy correlation between the three photoelectrons, either emitted from the valence shell [35,36] or in a core-valence-valence triple photoionization path [37]. One must also mention the discovery of a source of low energy electrons in water clusters through the non-local ICD (Inter molecular Coulombic Decay) process, which was possible thanks to a magnetic bottle set up [38].

A new field that has recently experienced a large development thanks to the magnetic bottle capacities, is single photon double core photoionization. See for instance the recent review by Lablanquie et al. [39]. Focus has been put especially on the process where the double core holes (DCH) are created in a K-shell, as such states need to be populated by direct double photoionization and cannot be accessed by Auger decay of a deeper inner shell (contrary to L^{-2} double core holes, for instance). Thanks to the coincidence detection of the two core photoelectrons and of the two subsequently released Auger electrons, it has been possible to observe double core holes in the same atom (1-site DCHs or K^{-2}) [40] and also in different atoms of the molecule (2-site DCHs or $K^{-1}K^{-1}$) [41]. One should note here the sensitivity of the multi-electron coincidence technique, which is capable of detecting and studying the details of such weak double photoionization processes: the probability of 1-site and 2-site DCH formation amounts typically to 10^{-3} and 10^{-5} , compared to the dominant single core hole (K^{-1}) formation. An extensive investigation of the spectroscopy of these DCHs states [42–46], as well of their Auger decay paths [42,47] followed. More recently interest has been drawn on the process (noted $K^{-2}V$) where a photon simultaneously ionizes a core shell electron and excites another one from the same shell, motivated by the interesting spectroscopic properties of such states [48–51].

In this manuscript we choose a simple example to illustrate the high performance and the sensibility of the multi-electron coincidence spectroscopy based on the use of a magnetic bottle: the triple Auger decay of a 2p hole in the argon atom. This process will be compared to the triple Auger decay of the argon 2s hole, we have examined previously [52]. The argon 2p hole is known to decay predominantly by emission of a single Auger electron, and to a lesser extent by emission of two Auger electrons [4] [53]. But decay by emission of three Auger electrons is also possible, although it is a very weak process with a 0.18% probability [53]. Nevertheless we will see that it is possible to study this process in great detail. The surprising result is that the emission of the three Auger electrons is mainly simultaneous, contrary to the case of the triple Auger decay of the 2s hole which proceeds dominantly by cascade [52].

2. Experiment

Our HERMES (for High Energy Resolution Multi Electron Spectrometer) experiment has been described in detail previously. See for instance references [18,48,54]. Briefly, it is an adaptation, for use with synchrotron radiation, of the magnetic bottle time of flight spectrometer developed by J. Eland [13]. The magnetic fields in the spectrometer results from the superposition of the strong magnetic fields of a (~ 5000 Gauss) SmCo (or NdFeB) permanent magnet

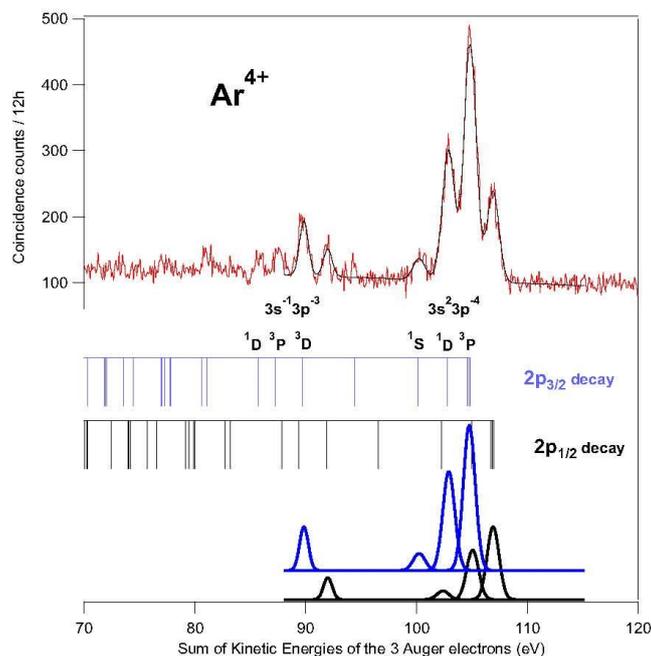


Fig. 2. Triple Auger decay of an Ar 2p hole: enlargement of the triple Auger spectrum at the bottom of Fig. 1. The peaks reflect the transitions from the 2p hole ($2p_{3/2}$ or $2p_{1/2}$) to the final Ar^{4+} states. The vertical bars indicate the expected position, obtained from the Ar^{4+} levels tabulated in the NIST tables [60]. A fit of the spectrum is shown; it was obtained by imposing a statistical ratio of 2/1 for the intensities of the transitions from $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ core holes, and by using the tabulated Ar^{4+} energy spacings [60].

and a weak field (10 Gauss) of a 2 m-long solenoid. This creates a magnetic mirror configuration for the source volume, and all electrons produced in the multiple photoionization of a single atom or molecule by a pulse of light from the synchrotron, are collected and guided through the solenoid towards an MCP (Micro Channel Plate) detector. In the present version, the individual time of flight of electrons, with respect to the light pulse are recorded by a Time to Digital Converter with a 120 ps discretization step ('TDC-V4' developed at the LUMAT federation in Orsay, France). Calibration and conversion from electron time of flights to kinetic energies were achieved by measuring photoelectron lines of helium and argon at different photon energies. The dead time for the detection of two successive electrons was reduced here to 4 ns. The energy resolution $\Delta E/E$ of the spectrometer was 1.6% for $E > 1$ eV. The electron detection efficiencies were estimated from photoelectron/Auger electron coincidences and were found to amount here to $52 \pm 5\%$ for electron kinetic energies up to 200 eV.

The experiments on argon were carried out at the SOLEIL synchrotron facility in Saint Aubin (France), on the undulator beamline PLEIADES [55]. Single bunch operation of the SOLEIL synchrotron provided light pulses every 1184 ns. For the spectra presented here, a ~ 12 h accumulation was used with electron count rates of ~ 15 kHz. The data obtained at two photon energies of 640 and 650 eV were combined here. These two distinct photon energies were used to eliminate the possible structures due to false coincidences.

3. The triple Auger decay of an Ar 2p hole

Since its first measurement in the 1960s by Mehlhorn et al. [56], the non-coincident $L_{2,3}MM$ Auger spectrum of argon has been the

subject of many studies, as shown by Pulkkinen et al. [57] and references therein. The decay of 2p holes by emission of two Auger electron was observed already in 1966 by Carlson and Krause [58]. Coincidence experiments brought more detailed information both for single [59] and double Auger decays, revealing for instance angular correlation patterns of the two Auger electrons emitted in direct double Auger decay [4]. The complete 2p Auger decay paths were examined recently with our HERMES magnetic bottle [53], allowing the detailed observation of the direct and cascade processes present in the double Auger decay, and revealing the existence of a weak triple Auger decay path. We revisit here this process with much higher statistics. Fig. 1 shows the single, double and triple Auger spectra associated to the 2p hole decay. They have been obtained from the coincidence events where, respectively, at least 1, 2 or 3 electron(s) were detected in coincidence with a 2p photoelectron. The double and triple Auger spectra are plotted as a function of the sum of the kinetic energies of the Auger electrons; their structure originates from the Ar^{4+} final states populated in the Auger decays. These Auger spectra are in good agreement with the coincident ones obtained previously [53], but here the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components are not separated. From these data, and taking into account the estimated electron detection efficiencies, it is possible to extract the probability for a 2p hole to decay by emission of n Auger electrons. The result is summarized in Table 1. One finds values in good agreement with our previous estimate [53]. It is seen that the probability of decay by emission of three electron is extremely weak (0.18%). Note that a decay by emission of four electrons is not possible, because the ground state Ar^{5+} level has a binding energy (309.83 eV [60]) higher than the Ar^+ 2p ionization threshold (248.63 and 250.78 eV respectively for the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components [61]).

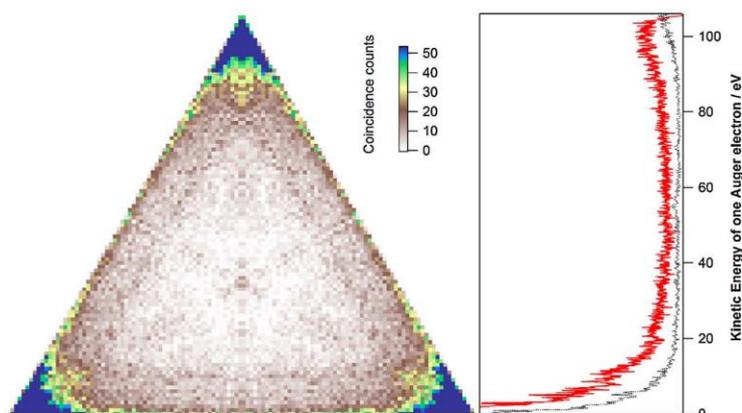


Fig. 3. Triple Auger decay of an Ar 2p hole. Left shows the Dalitz plot displaying the energy correlation between the three Auger electrons detected in coincidence with a 2p photoelectron, and with the constraint that a final $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ level is reached (sum of the kinetic energy of the three Auger electrons is imposed to lie in the 102–107.7 eV energy range). The spectrum in the right (red) shows the energy of one of these three Auger electrons. It is obtained by the projection of the Dalitz triangle onto its perpendicular height. The black dotted curve gives an estimate of the background contribution, obtained by selecting an energy range of 110–115.7 eV for the sum of the three electrons coincident with a 2p photoelectron. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Relative abundances of multiply charged Ar^{n+} ions produced by Auger decay of the argon 2p and 2s holes.

Final ionic charge	Type of Auger decay	Relative abundances (%)			
		2p (this work)	2p _{3/2} [53]	2p _{1/2} [53]	2s [52]
+2	Single	90.3	90.4	90.7	3
+3	Double	9.5	9.4	9.1	89
+4	Triple	0.18	0.18	0.18	8
+5	Quadruple	–	–	–	0.3

Fig. 2 is an expanded view of the 2p triple Auger spectrum plotted in the bottom of Fig. 1. The statistics and background level have been much improved compared to our previous study (Fig. 9 in [53]). It reveals clearly the relative intensities of the Ar^{4+} states which are reached in the 2p triple Auger decay. The experimental resolution, estimated to ~ 1.5 eV, is due to combination of the energy resolutions on each of the Auger electron of the triplet. It is sufficient to show the fine structure due to the decay of the individual $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ components. Note that these are here well separated, demonstrating that it is not necessary to resolve the 2p spin-orbit components in order to study the detail of the 2p triple Auger decay. One observes the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4} ({}^3P)$ and $({}^1D)$ states that are dominantly populated and also, in less proportions, the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4} ({}^1S)$ and $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3} ({}^3D)$ states. A close look at Fig. 2 suggests that the $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3} ({}^1D)$ and $({}^3P)$ excited states are also populated, although they have not been included in the fit.

The next step is to investigate the energy correlation between the three Auger electrons. This is a three dimensional problem, but it can be reduced to a two dimensional one if we impose that the sum of the energies of the three electrons is fixed. In this case energy correlation can be represented in a 2-dimensional plot. These plots are known as Dalitz plots [62] and have been widely used in nuclear physics and molecular dynamics studies. We have used a variant of Dalitz plots to represent energy correlations of 3 electrons of fixed total energy [52,37]. It has been defined in reference [52]; briefly, a triplet of electrons with energies (E_1, E_2, E_3) satisfying $E_1 + E_2 + E_3 = E_S$ appears in an equilateral triangle of height E_S at a point whose distances to the three sides of the triangles are given by the E_i energies. The possible combinations for the choice of the order of the three energies imply that a given

triplet contributes to 6 points in the Dalitz plot. Another important property is that the integration of the overall intensity by projection on a perpendicular height of the triangle gives the E_i energy distribution of any of the three Auger electrons. In the present case the Dalitz plot of Fig. 3 (left) shows the energy correlation between the three Auger electrons emitted upon 2p hole decay, when a final $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ is reached (the energy sum of the three electrons is selected here in the [102–107.7 eV] energy range). One observes a fairly smooth and uniform filling of the Dalitz triangle, with a random energy sharing between the 3 electrons, which suggests a direct process for the ejection of the three Auger electrons. Higher intensity is found in the corners of the Dalitz triangle in Fig. 3, which correspond to release of an Auger electron of close to 0 eV. It is also the zone where false coincidences are expected to contribute most, because of the presence in our experiment of low energy, secondary electrons. Fig. 3 (right) displays the energy distribution of one of the three Auger electrons in this case where a final $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ state is reached. As explained above it is obtained by projection of the 2-dimensional Dalitz plot (Fig. 3 left) on its perpendicular height. The black (dotted) curve gives an estimate of the background due to false coincidences, obtained by selecting an energy range [110–115.7 eV] for the sum of the three electrons coincident with a 2p photoelectron, where no Ar^{4+} states are energetically allowed. It is seen that the energy distribution for one Auger electron is smooth with a 'U' shape evoking the well-known 'U' shape for the energy sharing between 2 electrons ejected in a direct process. The striking results from this analysis is thus that the triple Auger decay of a 2p hole is dominantly a simultaneous emission of the three correlated Auger electrons. This is surprising, because for the 2p double Auger decay, the energy distribution of

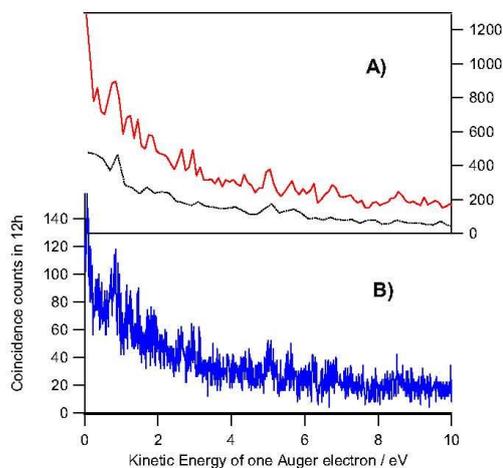


Fig. 4. Low energy part of the distribution of energy of one of the Auger electrons released in the triple Auger decay of the Ar 2p hole yielding $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ final states. A) is an enlargement of Fig. 3 (right), obtained with a 100 meV bin size; the black dotted curve shows the estimated background contribution. B) is a replot of the same data as in A), but with a discretization step of 10 meV, giving hints of structures due to the formation of excited Ar^{3+} states converging to excited Ar^{4+} states, and autoionizing to lower lying Ar^{4+} levels.

one electron is much more structured, demonstrating the importance of cascade double Auger decays (See Figs. 6 and 7 in [53]). However there must exist indirect triple Auger decay processes corresponding to the paths in which excited Ar^{3+} states, converging to excited Ar^{4+} states evidenced in Fig. 2, and that are populated

by direct or cascade double Auger decay, will decay to lower Ar^{4+} levels, by emitting a 3rd Auger electron. In order to find evidence for such decay paths we analyzed in more details the low energy part of the energy distribution of one of the triple Auger electrons from Fig. 3 (right). It is reproduced in Fig. 4(A). Fig. 4(B) is a replot of the same data but with a smaller bin size of 10 meV instead of 100 meV. Statistics is decreased but structure in form of weak peaks lying on a decreasing continuum are observable. They are of much weaker relative intensities compared to the 2p double Auger decay case [53], suggesting a dominant simultaneous emission for the 2p triple Auger decay.

The reason for this difference between 2p double and triple Auger decays can be found if we examine the Ar^{n+} energy levels. See for instance Fig. 2 in Arp et al. [63] (we have done extended energy level calculations that confirm these results): they show that there is no cascade path (if high satellite Rydberg states are omitted) from $\text{Ar}^+ 2p^{-1}$ to Ar^{4+} states. $\text{Ar} 2p^{-1}$ is higher in energy than Ar^{4+} states, but if the atom decays from $2p^{-1}$ via single or double decay, these states are lower in energy than any of the Ar^{4+} states and therefore terminate the cascade, resulting in a lower charge state than 4^+ . On the opposite there are possible cascade paths from $\text{Ar}^+ 2p^{-1}$ to Ar^{3+} states, through excited Ar^{2+} states lying above Ar^{3+} threshold, such as the $\text{Ar}^{2+} 3s^{-2}$ correlation satellites states of $3s^2 3p^2 3d^2$ configuration [53]. Recently Müller et al. [64] observed a clear triple Auger decay case where the three Auger electrons are necessarily simultaneously emitted, during the decay of an excited $1s^{-1} 2s^2 2p^2 C^+$ state. It would be interesting to measure the energy sharing of the three Auger electrons in that case, and to compare with the present argon 2p decay.

4. The triple Auger decay of an Ar 2s hole

It is interesting to compare the triple Auger decay of the argon 2p hole with that of the 2s one. The complete Auger decay tree of the 2s hole was reconstructed recently with our magnetic bottle

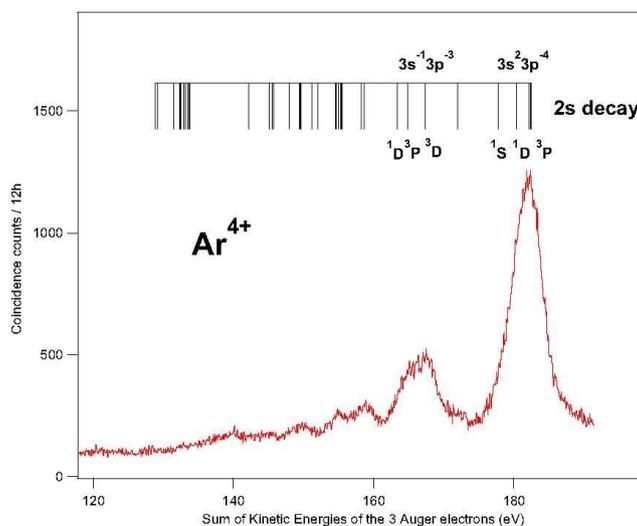


Fig. 5. Triple Auger decay of an Ar 2s hole (equivalent of Fig. 2 for the 2p case). The triple Auger spectrum is obtained from the sum of the three (Auger) electrons detected with a 2s photoelectron in all 4-electron coincidence events. The peaks reflect the transitions from the 2s hole to the final Ar^{4+} states. The vertical bars indicate the expected position, obtained from the Ar^{4+} levels tabulated in the NIST tables. Note that the structure of the peaks is less well resolved than in Fig. 2, partly because of the higher kinetic energies involved here, but essentially due to the shorter lifetime of the 2s hole compared to the 2p ones that induces a 2.3 eV lifetime broadening of the Auger spectrum. A bin size of 100 meV was used here.

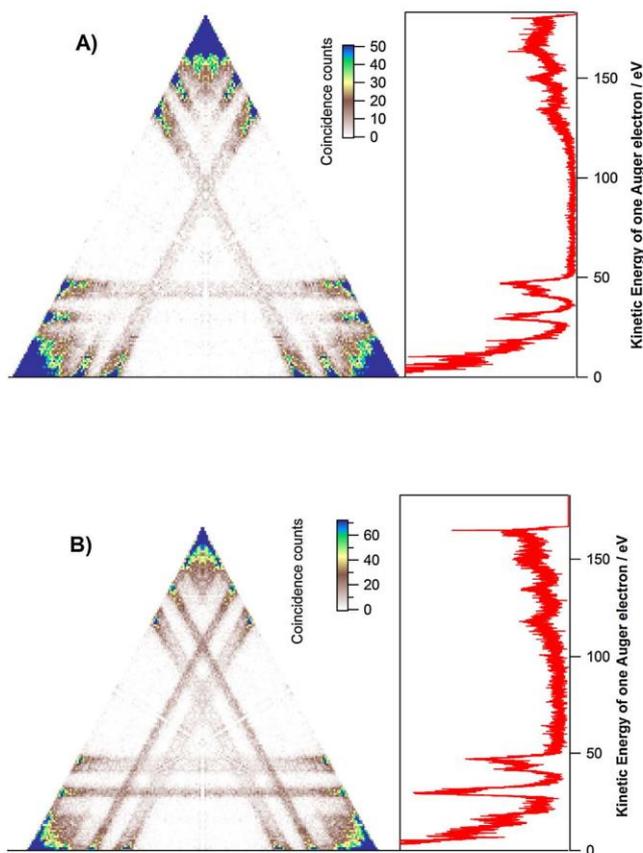


Fig. 6. Triple Auger decay of an Ar 2s hole, similar to Fig. 3 for the case of the 2p decay. A) shows the Dalitz plot and the energy of one of the Auger electrons when a final $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ level is reached (sum of the kinetic energy of the three Auger electrons is imposed to lie in the 176–186.5 eV energy range). In B) a final $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3}$ level is reached (sum of the kinetic energy of the three Auger electrons is here imposed to lie in the 163.5–169 eV energy range). NOTE: this figure is similar to Fig. 7 in Lablanquie et al. [52] but here statistics is better and dead time is shorter, revealing more clearly the direct emission of the two Auger electrons released in the last step of the Auger cascade.

experiment [52]. The probability for the decay of a 2s hole by emission of three Auger electron was found to be 8% (see Table 1) which is more than an order of magnitude larger than in the 2p case. Fig. 5 shows the triple Auger spectrum for the 2s decay, to be compared with the one in Fig. 2 for the 2p decay. The resolution is worse in this case because of the larger kinetic energy of the Auger electrons that is possible in the 2s triple Auger decay, compared to the 2p one, but also because of the short lifetime of the 2s hole which induces a lifetime broadening of the Auger spectra of 2.25 eV [65]. However Fig. 5 demonstrates that, similarly to the 2p case, it is the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ states (and mainly the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4} ({}^3P)$ one) that are formed preferentially, and to a lesser extent the $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3}$ state.

The Dalitz plots for the triple Auger decay of the 2s hole to the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ and $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3}$ states are represented respectively in Fig. 6A) and B). They have already been reported (see Fig. 7 in reference [52]), and the present data fully confirm the previous measurements. The higher statistics reveals more clearly the different processes, and the shorter dead time of the detector helps reduce the dead zones in the Dalitz plots where two electrons of close energies contribute. The Dalitz plots for the 2s triple Auger

decay are observed to be completely different from the ones showing the 2p triple Auger decay in Fig. 3. As demonstrated in [52], the 2s triple Auger decay proceeds mainly by cascade. In a first step a Coster Kronig Auger decay takes place in which a 2p and a valence electron contribute, producing the emission of a first Auger electron and the two large bands at ~ 45 eV and ~ 30 eV in the spectrum of the energy of one of the Auger electrons (Fig. 6, right). These bands correspond respectively to the formation of the intermediate $\text{Ar}^{2+} 2p^{-1} 3p^{-1}$ and $\text{Ar}^{2+} 2p^{-1} 3s^{-1}$ states. In a second step the 2p holes in these intermediate states will evolve by double Auger decay. The energy sharing between these last two Auger electrons appears e.g. in the horizontal bands of the Dalitz plots, at the corresponding energy positions for the broad ~ 45 and ~ 30 eV bands in Fig. 6. Both a cascade path (large structured intensities on the edges) and a direct path (weak smooth intensity all along the lines) are observed for the emission of these last two Auger electrons. It is interesting to note that the direct release of the last 2 Auger electrons is more intense for the decay of the $\text{Ar}^{2+} 2p^{-1} 3p^{-1}$ intermediate state to the $\text{Ar}^{4+} 3p^{-4}$ final one (compared to the decay to the $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3}$ final state), as seen in Fig. 6A); and for the decay

of the $\text{Ar}^{2+} 2p^{-1} 3s^{-1}$ intermediate state to the $\text{Ar}^{4+} 3s^{-1} 3p^{-3}$ final state, as seen in Fig. 6B). In other words the v^{-1} valence hole of the $\text{Ar}^{2+} 2p^{-1} v^{-1}$ intermediate state prefers to remain spectator of the direct double Auger decay of the 2p core hole.

5. Conclusion

In conclusion we have presented our multi-electron coincidence spectroscopy experiment, which is based on the use of a magnetic bottle time of flight spectrometer. These spectrometers were introduced at the beginning of the XXIst century and have allowed decisive progress in the study of multiple photoionization. We presented a rapid review of the discoveries they made possible. We illustrated more specifically the power and the sensitivity of this new technique on a specific example: the decay by emission of three Auger electrons of an inner shell hole in the N=2 shell of argon. Although the 2p hole decay is a weak process with a probability of the order of only 2×10^{-3} , we showed that it is possible to characterize it in detail. We found that the three electrons emission is mainly simultaneous in the 2p hole case, in contrast with the decay of the 2s hole which proceeds mainly by sequential Auger electron cascades.

Acknowledgments

The experiment was performed at SOLEIL Synchrotron (France) at the PLEIADES beam line, with the approval of the Soleil Peer Review Committee (Project No. 20141216). We are grateful to J. Bozek, A. R. Milosavljević, C. Nicolas, E. Robert and PLEIADES team for help during the measurements and to SOLEIL staff for stable operation of the storage ring. M.A.K. and K.I. acknowledge the support of the Labex Plas@Par managed by the Agence Nationale de la Recherche, as part of the “Programme d’Investissements d’Avenir” under Reference No. ANR-11-IDEX-0004-02. This work has been financially supported by the Research Council for Natural Sciences and Engineering of the Academy of Finland.

References

- [1] J.S. Briggs, V. Schmidt, Differential cross sections for photo-double-ionization of the helium atom, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 33 (2000) R1–R48.
- [2] L. Avaldi, A. Huetz, Photodouble ionization and the dynamics of electron pairs in the continuum, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005) S861–S891.
- [3] J. Viehhaus, C. Snell, R. Hentges, M. Wiedenhöf, F. Heiser, O. Geßner, U. Becker, Interference effects between Auger and photoelectron studied by subnatural linewidth Auger-photoelectron coincidence spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1618–1621.
- [4] J. Viehhaus, S. Cvejanović, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A.V. Golovin, A.N. Grum-Grzhimailo, N.M. Kabachnik, U. Becker, Energy and angular distributions of electrons emitted by direct double Auger decay, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 083001.
- [5] B. Krässig, V. Schmidt, Double-ZEKE coincidence spectroscopy, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 25 (1992) L327.
- [6] R.I. Hall, G. Dawber, A. McConkey, M.A. MacDonald, G.C. King, Vibrational structure of the O_2^+ ground state observed by threshold photoelectron coincidence spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2751–2754.
- [7] F. Penent, R.I. Hall, R. Panajotović, J.H.D. Eland, G. Chaplier, P. Lablanquie, New method for the study of dissociation dynamics of state-selected doubly charged ions: application to CO_2^+ , *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3619–3622.
- [8] M. Gisselbrecht, M. Lavollée, A. Huetz, P. Bolognesi, L. Avaldi, D.P. Secombe, T.J. Reddish, Photodouble ionization dynamics for fixed-in-space H_2 , *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 153002.
- [9] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, H. Schmidt-Böcking, Cold target recoil ion momentum spectroscopy: a momentum microscope to view atomic collision dynamics, *Phys. Rep.* 330 (2000) 95–192.
- [10] T. Arion, U. Hergenhanh, Coincidence spectroscopy: past, present and perspectives, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 200 (2015) 222–231.
- [11] J. Viehhaus, M. Braune, S. Korica, A. Reinköster, D. Rolles, U. Becker, Auger cascades versus direct double Auger: relaxation processes following photoionization of the Kr 3d and Xe 4d, 3d inner shells, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005) 3885–3903.
- [12] J.H. Eland, Complete double photoionisation spectra of small molecules from TOF-PEPECO measurements, *Chem. Phys.* 294 (2003) 171–186.
- [13] J.H.D. Eland, O. Vieuxmaire, T. Kinugawa, P. Lablanquie, R.I. Hall, F. Penent, Complete two-electron spectra in double photoionization: the rare gases Ar, Kr, and Xe, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 053003.
- [14] G. Beamsom, H.Q. Porter, D.W. Turner, The collimating and magnifying properties of a superconducting field photoelectron spectrometer, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 13 (1980) 64–66.
- [15] P. Kruit, F.H. Read, Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 313–324.
- [16] F. Penent, J. Palaudoux, P. Lablanquie, L. Andric, R. Feifel, J.H.D. Eland, Multielectron spectroscopy: the xenon 4d hole double Auger decay, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 083002.
- [17] Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, J.H.D. Eland, T. Aoto, K. Ito, Single, double, and triple Auger decay of the Xe 4p core-hole states, *Phys. Rev. A* 76 (2007) 012717.
- [18] J. Palaudoux, P. Lablanquie, L. Andric, K. Ito, E. Shigemasa, J.H.D. Eland, V. Jonauskas, S. Kučas, R. Karazija, F. Penent, Multielectron spectroscopy: Auger decays of the krypton 3d hole, *Phys. Rev. A* 82 (2010) R040701.
- [19] J. Palaudoux, S.-M. Huttula, M. Huttula, F. Penent, L. Andric, P. Lablanquie, Auger decay paths of mercury 5p and 4f vacancies revealed by multielectron spectroscopy, *Phys. Rev. A* 91 (2015) 012513.
- [20] E. Andersson, S. Fritzsche, P. Linusson, L. Hedin, J.H.D. Eland, J.-E. Rubensson, L. Karlsson, R. Feifel, Multielectron coincidence study of the double Auger decay of 3d-ionized krypton, *Phys. Rev. A* 82 (2010) R040701.
- [21] J.H.D. Eland, C.F. Rigby, E. Andersson, J. Palaudoux, L. Andric, F. Penent, P. Linusson, L. Hedin, L. Karlsson, J.-E. Rubensson, Y. Hikosaka, K. Ito, P. Lablanquie, R. Feifel, Spectra of the triply charged ion CS_3^{3+} and selectivity in molecular Auger effects, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 104311.
- [22] J.H.D. Eland, M. Hochlaf, P. Linusson, E. Andersson, L. Hedin, R. Feifel, Triple ionization spectra by coincidence measurements of double Auger decay: the case of OCS, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 14311.
- [23] F. Penent, P. Lablanquie, J. Palaudoux, L. Andric, G. Gamblin, Y. Hikosaka, K. Ito, S. Carniato, Unveiling residual molecular binding in triply charged hydrogen bromide, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 103002.
- [24] Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa, K. Ito, Experimental investigation of core-valence double photoionization, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 053003.
- [25] J.H.D. Eland, P. Linusson, L. Hedin, E. Andersson, J.-E. Rubensson, R. Feifel, Triple ionisation of methane by double Auger and related pathways, *Chem. Phys. Lett.* 485 (2010) 21–25.
- [26] J. Niskanen, V. Carravetta, O. Vahtras, H. Ågren, H. Aksela, E. Andersson, L. Hedin, P. Linusson, J.H.D. Eland, L. Karlsson, J.-E. Rubensson, R. Feifel, Experimental and theoretical study of core-valence double photoionization of OCS, *Phys. Rev. A* 82 (2010) 043436.
- [27] J.H.D. Eland, R.F. Fink, P. Linusson, L. Hedin, S. Plogmaker, R. Feifel, Single and multiple photoionisation of H_2S by 40–250 eV photons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 18428.
- [28] J. Niskanen, E. Andersson, J.H.D. Eland, P. Linusson, L. Hedin, L. Karlsson, R. Feifel, O. Vahtras, Symmetry breaking in core-valence double photoionization of SO_2 , *Phys. Rev. A* 85 (2012) 023408.
- [29] S.-M. Huttula, P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, M. Huttula, S. Sheinerman, E. Shigemasa, Y. Hikosaka, K. Ito, F. Penent, Decay of a 2p inner-shell hole in an Ar^+ ion, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 113002.
- [30] A. Gottwald, C. Gerth, M. Richter, 4d photoionization of free singly charged xenon ions, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2068–2070.
- [31] J.-M. Bizau, D. Cubaynes, S. Guillaud, F. Penent, P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, M.M. Al Shorman, C. Blancard, Photoelectron spectroscopy of ions: study of the Auger decay of the $4d \rightarrow n f$ ($n=4, 5$) resonances in $\text{Xe} 5+$ ion, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 103001.
- [32] E. Andersson, P. Linusson, S. Fritzsche, L. Hedin, J.H.D. Eland, L. Karlsson, J.-E. Rubensson, R. Feifel, Formation of Kr^{3+} via core-valence doubly ionized intermediate states, *Phys. Rev. A* 85 (2012) 032502.
- [33] M. Huttula, S.-M. Huttula, S. Fritzsche, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, Core-valence double photoionization of atomic mercury, *Phys. Rev. A* 89 (2014) 013411.
- [34] S.-M. Huttula, J. Soronen, M. Huttula, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, P. Lablanquie, Auger decay of core valence double photoionized states in atomic mercury, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 48 (2015) 115001.
- [35] J.H.D. Eland, P. Linusson, L. Hedin, E. Andersson, J.-E. Rubensson, R. Feifel, Coincidence technique using synchrotron radiation for triple photoionization: results on rare gas atoms, *Phys. Rev. A* 78 (2008) 063423.
- [36] Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, T. Kaneyasu, E. Shigemasa, R. Feifel, J.H.D. Eland, K. Ito, Energy correlation of the three electrons emitted during the triple photoionization of Ar, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 013002.
- [37] Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, K. Soejima, E. Shigemasa, H.I. Suzuki, M. Nakano, K. Ito, Energy correlation among three photoelectrons emitted in core-valence-valence triple photoionization of Ne, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 113005.
- [38] M. Mücke, M. Braune, S. Barth, M. Förstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw, U. Hergenhanh, A hitherto unrecognized source of low-energy electrons in water, *Nat. Phys.* 6 (2010) 143–146.
- [39] P. Lablanquie, F. Penent, Y. Hikosaka, Multi-electron coincidence spectroscopy: double photoionization from molecular inner-shell orbitals, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 49 (2016) 182002.
- [40] P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, P. Selles, S. Carniato, K. Bučar, M. Žitnik, M. Huttula, J.H.D. Eland, E. Shigemasa, K. Soejima, Y. Hikosaka, H.I.

- Suzuki, M. Nakano, K. Ito, Properties of hollow molecules probed by single-photon double ionization, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 063003.
- [41] P. Lablanquie, T.P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, H. Iwayama, E. Shigemasa, Y. Hikosaka, K. Soejima, M. Nakano, H.I. Suzuki, K. Ito, Evidence of single-photon two-site core double ionization of C_2H_2 molecules, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 193004.
- [42] M. Nakano, F. Penent, M. Tashiro, T.P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, H. Suzuki, I. N. Kouchi, K. Ito, Single photon K^{-2} and $K^{-1}K^{-1}$ double core ionization in C_2H_2 ($n=1-3$), CO, and N_2 as a potential new tool for chemical analysis, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 163001.
- [43] F. Penent, M. Nakano, M. Tashiro, T.P. Grozdanov, M. Žitnik, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, H.I. Suzuki, N. Kouchi, K. Ito, Molecular single photon double K-shell ionization, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 196 (2014) 38–42.
- [44] L. Hedin, M. Tashiro, P. Linusson, J.H.D. Eland, M. Ehara, K. Ueda, V. Zhaunerchyk, L. Karlsson, R. Feifel, Single site double core level ionisation of OCS, *Chem. Phys.* 439 (2014) 111–116.
- [45] L. Hedin, M. Tashiro, P. Linusson, J.H.D. Eland, M. Ehara, K. Ueda, V. Zhaunerchyk, L. Karlsson, K. Pernestål, R. Feifel, N1s and O1s double ionization of the NO and N_2O molecules, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 44309.
- [46] F. Penent, M. Nakano, M. Tashiro, T.P. Grozdanov, M. Žitnik, K. Bučar, S. Carniato, P. Selles, L. Andric, P. Lablanquie, J. Palaudoux, E. Shigemasa, H. Iwayama, Y. Hikosaka, K. Soejima, H.I. Suzuki, N. Berrah, A.H. Wuosmaa, T. Kaneyasu, K. Ito, Double core hole spectroscopy with synchrotron radiation, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 204 (2015) 303–312.
- [47] M. Tashiro, M. Nakano, M. Ehara, F. Penent, L. Andric, J. Palaudoux, K. Ito, Y. Hikosaka, N. Kouchi, P. Lablanquie, Auger decay of molecular double core-hole and its satellite states: comparison of experiment and calculation, *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 224306.
- [48] M. Nakano, P. Selles, P. Lablanquie, Y. Hikosaka, F. Penent, E. Shigemasa, K. Ito, S. Carniato, Near-edge X-ray absorption fine structures revealed in core ionization photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 123001.
- [49] S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, M. Žitnik, K. Bučar, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, P. Lablanquie, Single photon simultaneous K-shell ionization and K-shell excitation. I. Theoretical model applied to the interpretation of experimental results on H_2O , *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 14307.
- [50] S. Carniato, P. Selles, L. Andric, J. Palaudoux, F. Penent, M. Žitnik, K. Bučar, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, P. Lablanquie, Single photon simultaneous K-shell ionization and K-shell excitation. II. Specificities of hollow nitrogen molecular ions, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 14308.
- [51] S. Carniato, P. Selles, P. Lablanquie, J. Palaudoux, L. Andric, M. Nakano, Y. Hikosaka, K. Ito, T. Marchenko, O. Travnikova, G. Goldsztejn, L. Jourmel, R. Guillemin, D. Céolin, M. Simon, M.N. Piancastelli, F. Penent, Photon-energy dependence of single-photon simultaneous core ionization and core excitation in CO_2 , *Phys. Rev. A* 94 (2016) 013416.
- [52] P. Lablanquie, S.-M. Huttula, M. Huttula, L. Andric, J. Palaudoux, J.H.D. Eland, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, K. Ito, F. Penent, Multi-electron spectroscopy: auger decays of the argon 2s hole, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 18355.
- [53] P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, U. Becker, M. Braune, J. Viehhaus, J.H.D. Eland, F. Penent, Multielectron spectroscopy: auger decays of the argon 2p hole, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 156–158 (2007) 51–57.
- [54] J. Palaudoux, S. Sheinerman, J. Soronen, S.-M. Huttula, M. Huttula, K. Jänkälä, L. Andric, K. Ito, P. Lablanquie, F. Penent, J.-M. Bizau, S. Guilbaud, D. Cubaynes, Valence Auger decay following 3s photoionization in potassium, *Phys. Rev. A* 92 (2015) 012510.
- [55] X.-J. Liu, Q. Miao, F. Gel'mukhanov, M. Patanen, O. Travnikova, C. Nicolas, H. Ågren, K. Ueda, C. Miron, Einstein–Bohr recoiling double-slit gedanken experiment performed at the molecular level, *Nat. Photonics* 9 (2014) 120–125.
- [56] W. Mehlhorn, Die Feinstruktur des L-MM-Auger-Elektronenspektrums von Argon und der K-LL-Spektren von Stickstoff, Sauerstoff und Methan, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 160 (1960) 247–267.
- [57] H. Pulkkinen, S. Aksela, O.-P. Sairanen, A. Hiltunen, H. Aksela, Correlation effects in the –MM auger transitions of Ar, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 3033–3050.
- [58] T.A. Carlson, M.O. Krause, Experimental evidence for double electron emission in an Auger process, *Phys. Rev. Lett.* 14 (1965) 390–392.
- [59] S. Ricz, Á. Kövér, M. Jurvansuu, D. Varga, J. Molnár, S. Aksela, High-resolution photoelectron–Auger–electron coincidence study for the $L_{2,3}M_{2,3}$ transitions of argon, *Phys. Rev. A* 65 (2002) 042707.
- [60] A. Kramida, Yu. Ralchenko, NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online], National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2015, Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2016, July 21].
- [61] G.C. King, M. Tronc, F.H. Read, R.C. Bradford, An investigation of the structure near the $L_{2,3}$ edges of argon, the $M_{4,5}$ edges of krypton and the $N_{4,5}$ edges of xenon, using electron impact with high resolution, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* 10 (1977) 2479–2495.
- [62] R.H. Dalitz, CXII. On the analysis of τ -meson data and the nature of the τ -meson, *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 44 (1953) 1068–1080.
- [63] U. Arp, T. LeBrun, S.H. Southworth, M.A. MacDonald, M. Jung, X-ray fluorescence and Auger–electron coincidence spectroscopy of vacancy cascades in atomic argon, *Phys. Rev. A* 55 (1997) 4273–4284.
- [64] A. Müller, A. Borovik, T. Buhr, J. Hellhund, K. Holste, A.L.D. Kilcoyne, S. Klumpp, M. Martins, S. Ricz, J. Viehhaus, S. Schippers, Observation of a four-electron auger process in near-K-edge photoionization of singly charged carbon ions, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 013002.
- [65] P. Glans, R.E. LaVilla, M. Ohno, S. Svensson, G. Bray, N. Wassdahl, J. Nordgren, Determination of the lifetime width of the argon L1-hole state, *Phys. Rev. A* 47 (1993) 1539–1542.

Annexe 2

“4d -inner-shell ionization of X e⁺ ions and subsequent Auger decay”

Khalal M A, Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Penent F, Bučar K, Žitnik M, Püttner R, Jänkälä K, Cubaynes D, Guilbaud S and Bizau J-M.

Phys. Rev. A **96** (2017) 013412.

4d-inner-shell ionization of Xe⁺ ions and subsequent Auger decayM. A. Khalal,¹ P. Lablanquie,¹ L. Andric,^{1,2} J. Palaudoux,¹ F. Penent,¹ K. Bučar,³ M. Žitnik,³ R. Püttner,⁴ K. Jänkälä,⁵ D. Cubaynes,^{6,7} S. Guillaud,^{6,7} and J.-M. Bizau^{6,7}¹*Sorbonne Université, UPMC Université Paris 06, Centre National de la Recherche Scientifique, LCP-MR (UMR 7614), 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France*²*Université Paris-Est, 5 boulevard Descartes, F-77454 Marne-la Vallée Cedex 2, France*³*Jozef Stefan Institute, Jamova cesta 39, SI-1001 Ljubljana, Slovenia*⁴*Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany*⁵*Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, P.O. Box 3000, 90014 Oulu, Finland*⁶*ISMO, Centre National de la Recherche Scientifique UMR 8214, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France*⁷*Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, Boîte Postale 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

(Received 17 May 2017; published 14 July 2017)

We have studied Xe⁺4d inner-shell photoionization in a direct experiment on Xe⁺ ions, merging an ion and a photon beam and detecting the ejected electrons with a cylindrical mirror analyzer. The measured 4d photoelectron spectrum is compared to the 4d core valence double ionization spectrum of the neutral Xe atom, obtained with a magnetic bottle spectrometer. This multicoincidence experiment gives access to the spectroscopy of the individual Xe²⁺ 4d⁻¹ 5p⁻¹ states and to their respective Auger decays, which are found to present a strong selectivity. The experimental results are interpreted with the help of *ab initio* calculations.

DOI: 10.1103/PhysRevA.96.013412

I. INTRODUCTION

Direct photoelectron spectroscopy experiments on ions are extremely difficult due to the relatively low target ion density in the source volume of an electron spectrometer, and also because of the high cross section for ionizing collision of ions on the background gas: photoionization of this background gas (even in ultra-high-vacuum conditions) produces a high background electron signal. Therefore direct electron spectroscopic experiments on ions have been reported only in a few cases in the 1990's, such as the resonant Auger decay of Ca⁺ ions [1–3] or the 4d photoionization of Xe⁺ ions [4]. Recently, the field has regained interest thanks to the development of powerful synchrotron radiation sources and to the use of a second generation of dedicated experiments such as the MAIA setup installed on the PLEIADES beam line at the synchrotron radiation facility SOLEIL [5]. As an example, this setup enabled the detailed study of the Auger decay of the 4d → nf (n = 4, 5) resonances in the Xe⁵⁺ ion [6]. Here we present another example of these experimental studies of ions and revisit the 4d inner-shell ionization of the Xe⁺ ions first reported by Gottwald *et al.* in 1999 [4].

In addition, we use a complementary experimental approach for this paper, namely, core valence double ionization of the neutral xenon atoms. The high efficiency of multiple coincidence experiments with a magnetic bottle allows one to observe in detail these core valence double ionization paths as demonstrated by Hikosaka *et al.* in 2006 on Ne and N₂ targets [7]. It was later shown that this approach can be applied to infer properties of the inner-shell ionization of atomic ions, with Ar⁺ as an example [8]. The targets Hg⁺ [9,10] and Kr⁺ [11] were recently addressed. We show here that the present core valence results on Xe atoms validate the experimental results obtained using the MAIA setup on 4d shell ionization of Xe⁺ ions. Furthermore coincidence filtering of data collected by the magnetic bottle gives access to the Auger decay of each selected Xe²⁺ 4d⁻¹ 5p⁻¹ state.

Below we report a spectroscopic study of the Xe²⁺ states resulting from photoionization of a 4d shell in the Xe⁺ ion, and present the corresponding state resolved Auger decay. Calculations of transition energies and decay rates have been performed to guide and support the interpretation of the experimental results.

II. EXPERIMENTS**A. MAIA experiment**

The experiment on the Xe⁺ ion was performed with the MAIA merged-beam setup on the PLEIADES beam line of the synchrotron radiation facility SOLEIL [5,6]. The ions are produced in a 12.4-GHz permanent magnet electron cyclotron resonance ion source (ECRIS) by heating ¹²⁹Xe isotopic gas. They are accelerated to 4 keV and selected using a dipole magnet. The Xe⁺ ions are then focused and merged with the photon beam into the source volume of a cylindrical mirror electron analyzer (CMA) [12]. Both ion and photon beams are collinear to the CMA axis. Typical currents of focused ions were 2 μA. A second dipole magnet separates the incident Xe⁺ ions from the Xe^{q+} (q = 2, 3) ions produced in the photoionization processes, which are counted by the microchannel plate detector. The photoelectrons emitted at the magic angle in the laboratory frame are counted as a function of their kinetic energy by eight channeltron detectors placed at the CMA focal plane. In order to reduce the strong background in the electron signal produced by collisional processes between the fast Xe⁺ beam and the residual gas in the CMA chamber or the metallic surfaces, and to suppress the signal resulting from photoionization of neutral Xe coming from the ECR source, the photoelectrons are detected in coincidence with the photoions (PEPICO = Photo Electron Photo Ion Coincidence) [4,6]. To improve the ratio of true-to-false coincidences further, a 150-V negative bias was applied to a 20-cm-long region centered at the source volume of the CMA. The photoions produced

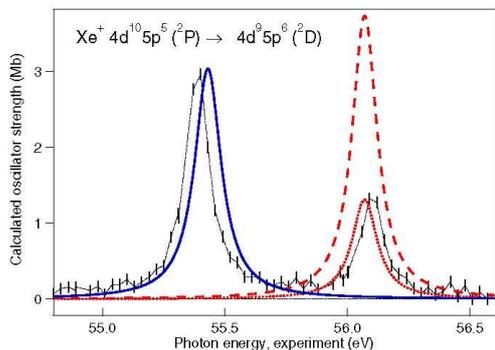


FIG. 1. Experiment with MAIA setup on Xe^{2+} ions: Xe^{2+} ion yield recorded in the region of the $4d \rightarrow 5p$ resonances with 20-meV bandpass. The vertical error bars represent the statistical uncertainty. The resonance at lower energy corresponds to the ${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2D_{5/2}$ transition and the higher one corresponds to the ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ transition. The photon energy scale has been calibrated using data from Ref. [14]. Experimental results are scaled to the calculated cross section of the lower-lying resonance (blue solid line); adjustment of the calculated cross section for the second resonance (red dashed curve) with the experiment values (red dotted curve) gives the proportion of Xe^{2+} ions in the ground (${}^2P_{3/2}$) and metastable (${}^2P_{1/2}$) states, which is found to be 74 and 26%. See text for details. Note that the theoretical curves have been shifted by +150 meV to match better the positions of the resonances.

inside this region therefore have different velocity from the ions produced outside and can be discriminated by the second dipole magnet.

Because the plasma in the ECRIS is quite hot, the Xe^{2+} ions are produced not only in the ground state $\text{Xe}^{2+} 4d^{10} 5s^2 5p^5$ (${}^2P_{3/2}$), but also in the metastable state $\text{Xe}^{2+} 4d^{10} 5s^2 5p^5$ (${}^2P_{1/2}$). The latter state does not decay before the ions arrive in the interaction region (lifetime 49 ms [13]) and thus contributes to our photoelectron spectra. To estimate relative populations of the ions in the two levels, we have measured the yield of Xe^{2+} photoions in the energy region of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{10} 5s^2 5p^5$ (${}^2P_{1i}$) \rightarrow $\text{Xe}^{2+} 4d^9 5s^2 5p^6$ (${}^2D_{1f}$) photoexcitations. The result is shown in Fig. 1. The strongest resonance at 55.4 eV corresponds to the transition $J_i = 3/2 \rightarrow J_f = 5/2$ [14] of ions in the ground state, and the one at 56.1 eV corresponds to the transition $J_i = 1/2 \rightarrow J_f = 3/2$ of ions in the metastable state. Figure 1 also displays the calculated results for the corresponding transitions (see Sec. III). For the resonance lower in energy we obtain an oscillator strength of 0.1336 and for that higher in energy we obtain a value of 0.1660. The calculated position and natural linewidth are 55.28 eV and 132 meV for the lower and 55.92 eV and 125 meV for the upper resonance, in quite good agreement with experimental values from the literature reporting 55.39 and 56.08 eV for the energy positions [14], and 111 ± 3 and 104 ± 3 meV for the widths [15], respectively. A comparison of the measured intensities of these two well-separated resonances with the calculated oscillator strengths allows us to

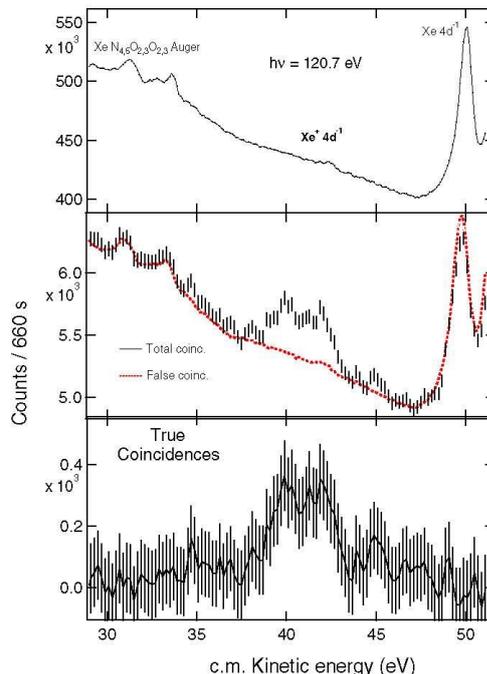


FIG. 2. Experiment with MAIA setup on Xe^{2+} ions. Top: Raw photoelectron spectrum, represented as a function of the center-of-mass kinetic energy. Middle: Photoelectron spectrum in coincidence with Xe^{2+} ions (points with error bars). The red (dotted) curve gives the estimated false coincidence spectrum (see text for details). The bottom curve represents the resulting true coincidence spectrum (line with error bars). The photon energy was 120.7 eV and the spectral bandpass was 110 meV. The error bars give the statistical uncertainty.

estimate the initial populations: by assuming that the calculated oscillator strengths are correct one obtains that the observed intensity ratio equals the ratio of calculated oscillator strengths multiplied by the population ratio. The best description of the experimental spectrum is obtained taking 74% of the ions in the ground level and 26% in the excited level, which is close to the statistical population ratio (66% for ${}^2P_{3/2}$ and 33% for ${}^2P_{1/2}$).

Figure 2 shows the electron spectra recorded at 120.7 eV photon energy. This energy was chosen to avoid any overlap between the $4d^{-1}$ photoelectron and Auger lines. The top panel displays the total electron spectrum as a function of electron kinetic energy. The spectrum is dominated by a high and decreasing background produced by the collisions of the beam of Xe^{2+} ions with residual gas (mainly Xe and H_2). The most intense lines can be identified as resulting from $4d$ photoionization of neutral xenon. The strongest line at 50 eV corresponds to the $\text{Xe} 4d_{3/2}^{-1}$ photoelectrons and the less intense lines below 35 eV correspond to the $\text{N}_{4,5}\text{O}$ Auger electrons. One possible reason for the presence of these lines is the

drifting of neutral Xe from the ion source. The pressure in the CMA chamber was 8×10^{-9} mbar. These spurious lines are, however, useful for determination of the precise photon energy and for the calibration of the CMA energy scale. They allow us to quantify electron energy shifts induced by the contact and plasma potentials and to extract the electron kinetic energy in the laboratory frame. A further correction due to the Doppler effect is applied to obtain electron kinetic energy in the frame of the Xe⁺ ions which is used to present the spectra in Fig. 2.

The weak photoelectron lines produced in the photoionization in the 4d subshell of the Xe⁺ ions are separated out by the application of electron-ion coincidence technique. These lines are clearly unveiled in the electron spectrum shown in Fig. 2 middle (black points with statistical error bars) which represents the electron signal recorded in coincidence with the Xe³⁺ photoions. The background and the neutral Xe lines are still present because of the false coincidence events (true/false ratio $\sim 1:10$), but their intensity is reduced by two orders of magnitude. The Xe³⁺ ions generated by double Auger decay subsequent to the 4d ionization of neutral Xe are not detected by the present experimental setup since they are not moving with the ion beam. The false coincidence signal can be estimated (red curve) by normalization to the electron signal, because the photoion signal remained constant during the recording of the spectra. Upon subtraction, only the signal due to the Xe⁺ ions remains visible (Fig. 2, bottom).

B. High-energy resolution multielectron coincidence spectroscopy experiment

The core + valence double ionization experiment on neutral Xe atoms was performed with the son of MAIA, the high-energy resolution multielectron coincidence spectroscopy (HERMES) experiment, on the SEXTANTS beam line of the synchrotron radiation facility SOLEIL [16]. The HERMES setup has been described previously (see Ref. [17] and references included). Briefly, multielectron coincidences were recorded using a magnetic bottle electron time-of-flight spectrometer of the type developed by Eland *et al.* [18]. The single-bunch operation mode of the synchrotron was used and the electron flight times were measured by a time to digital converter (TDC) with 120-ps discretization step (TDC-V4 developed at the LUMAT federation in Orsay, France). A mechanical chopper was applied to reduce the number of light bunches by a factor of 10, in order to effectively extend the 1184-ns single bunch repetition time to $\sim 12.5 \mu\text{s}$ [19]. Calibration and conversion from electron time of flight to the electron kinetic energy were based on the Xe 4d Auger electrons the energies of which are precisely known [20]. The energy resolution ΔE for electrons of energy E is found to obey the relation $\Delta E/E = 1.6\%$ for E above 1 eV and is limited to ~ 20 meV for smaller energies. The core valence double ionization of Xe atoms was investigated at two photon energies (135 and 120 eV). The results presented here were obtained at the lower photon energy after accumulating the spectra for ~ 5 h. The photon energy resolution was set to 15 meV. In order to diminish false coincidences, the electron count rate was limited to 2 kHz.

III. THEORY

Calculations were performed within the well-established configuration interaction Dirac-Fock framework using the GRASP2K code [21]. In the method one first solves relativistic one-electron wave functions from the Dirac-Fock equations in an average level scheme. Then the final atomic state functions are solved by diagonalizing the Dirac-Coulomb Hamiltonian in a basis of *jj*-coupled configuration state functions. The final states are thus linear combinations of configuration state functions of the same parity P , total angular momentum J , and its projection M . For further details, see, for example, Refs. [21,22].

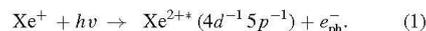
The atomic and singly charged ionic states were constructed from Xe $[4d^{10} 5s^2 5p^6]$ and Xe⁺ $[4d^9 5s^2 5p^6]$ configurations, respectively. The calculation of Xe²⁺ and Xe³⁺ states included also some excitations to 4*f*, 5*d*, 6*s*, and 6*p* orbitals. The Xe²⁺ states were constructed from odd parity Xe²⁺ $[4d^9 5s^2 5p^5]$, $4d^9 5s^2 5p^4 4f$, $4d^9 5s^2 5p^4 6p$ configurations and Xe³⁺ states were constructed from Xe³⁺ $[5s^0 5p^5]$, $5s 5p^4$, $5s^2 5p^3$ and Xe³⁺ $[5p^4 nl]$, $5s 5p^3 nl$, $5s^2 5p^2 nl$, where nl is 4*f*, 5*d*, 6*s*, or 6*p*. From the Xe²⁺ states only the lowest 12 states in energy were calculated as they correspond to the measured Xe²⁺ $[4d^9 5s^2 5p^5]$ states. For Xe³⁺ the above given configurations yield 411 states from which the lowest 129 are energetically accessible from the 12 Xe²⁺ initial states by the Auger decay. The lifetimes of Xe⁺ $[4d^9]$ states were obtained from calculated Auger rates to states constructed from the main Xe²⁺ $[5s 5p]^{-2}$ configurations and the correlating configurations Xe²⁺ $[4f^2 5s 5p^3]$, $4f^2 5s^0 5p^4$, $4f 5s 5p^4$, $4f 5s^2 5p^3$, $4f 5s^0 5p^5$, $5s^2 5p^3 5d$, $5s^2 5p^2 5d^2$, $5s 5p^4 5d$, $5s^0 5p^4 5d^2$.

The fluorescence, one-electron photoionization, and Auger decay transition matrix elements were obtained using the reos, photo, and Auger components of the RATIP utility package of GRASP [23], respectively. All dipole matrix elements were calculated in the length gauge. The relative Xe \rightarrow Xe²⁺ double ionization cross sections were estimated simply by assuming them to be directly proportional to the statistical weights $(2J + 1)$ of the final LS states of the doubly charged ion. The LS coupling coefficients were obtained by transforming the calculated *jj*-coupled configuration state function coefficients using the LSJ program [24].

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Results with MAIA experiment on the 4d-inner-shell ionization of Xe⁺ ions

Figure 3(b) shows our measurement of the photoelectron spectrum resulting from 4d photoionization of Xe⁺ ions:



The data are identical to those in Fig. 2 bottom with the difference that they are here presented on a binding-energy scale relative to the ground state of the Xe⁺ ion. Note that for the experiments performed on the neutral species, see below, a binding-energy scale relative to the ground state of the Xe atom is used; these two scales differ by 12.13 eV equal to the 5*p* ionization potential in Xe I. The data are compared with the pioneering measurements published in 1999 by Gottwald *et al.* [Fig. 3(a)] [4]. Large error bars clearly testify the

difficulty of such an experiment. However, we clearly observe a broad unresolved photoelectron peak located in the 78–82-eV binding-energy region. This is in disagreement with Gottwald *et al.* who instead report on three broad structures at 72.2, 74.9, and 76.2 eV, that is, in a region where we do not detect any photoelectron signal within our error bars. The expected energy positions of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ states which are populated upon $4d$ shell ionization of Xe^+ ($5p^{-1}$) states can be deduced from the literature, namely, from the measurement by Kivimäki *et al.* [25] of the “ $4p$ ” photoelectron spectrum of the Xe atom and of the associated “ N_3 ” $\text{N}_{4,5}\text{O}_{2,3}$ Coster-Kronig decay to these $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ states. They are summarized in Table I using the binding-energy scale relative to the ground state of the Xe atom. Moreover, they are indicated by vertical bars in Fig. 3, where the broad blue and thin red bars show the expected energy positions for an ionization of the Xe^+ ion in the ground state $5p^{-1} (^2P_{3/2})$ and the metastable state $5p^{-1} (^2P_{1/2})$, respectively. Clearly, these estimates match our experimental results and not those of Gottwald *et al.*

To confirm this interpretation further, we have calculated the cross section for $4d$ inner-shell photoionization of Xe^+ ions, both from the $^2P_{3/2}$ ground state and from the $^2P_{1/2}$ excited state. The results of the calculation performed at a photon energy of 120.7 eV are given in Table I. The calculated cross sections are displayed in Fig. 3(c) using the same color convention as for the expected positions (see above): blue shows photoionization from the Xe^+ ground state $5p^{-1} (^2P_{3/2})$, while red displays photoionization from the Xe^+ excited state $5p^{-1} (^2P_{1/2})$. The two contributions have been weighted by taking into account the estimated initial populations of ground state and metastable Xe^+ ions (see Sec. II A). The shape of the peaks is a pure Lorentzian curve, reflecting the calculated lifetime of the individual $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ states (see Table I). A convolution with a 700-meV full width at half maximum Gaussian function (in black) is used to simulate experimental resolution; the comparison fully confirms that the broad unresolved structure that we observe at 78–82 eV corresponds to $4d$ photoelectron peaks in the Xe^+ ion. A closer look at the intensity of the calculated photoelectron peaks (see Fig. 3 and Table I) shows that the photoionization of the Xe^+ ion in the ground and in the metastable state results in completely different populations of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ final states. For instance, the population of the Xe^{2+} states at lower binding energy is suppressed when starting from the Xe^+ metastable state. This effect originates from the selection and propensity rules of the single photoionization process. For instance, if we consider $4d$ photoionization from the metastable Xe^+ state $5p^{-1} (^2P_{1/2})$, and assume that the $5p_{1/2}^{-1}$ hole remains a spectator, then the resulting Xe^{2+} final states will be in major part composed of $4d_{3/2}^{-1} 5p_{1/2}^{-1}$ or $4d_{5/2}^{-1} 5p_{1/2}^{-1}$ configuration. The 5L_j terms generated from these configurations do not include the low-lying 3F_4 and 3P_0 terms, which explains why these levels are found to have zero intensity in our calculation (see Table I).

A further argument demonstrating the validity of our present measurement of the $4d$ photoelectron spectrum of Xe^+ ions is given by a comparison with the results of the core valence double ionization of the neutral Xe atom that we present next.

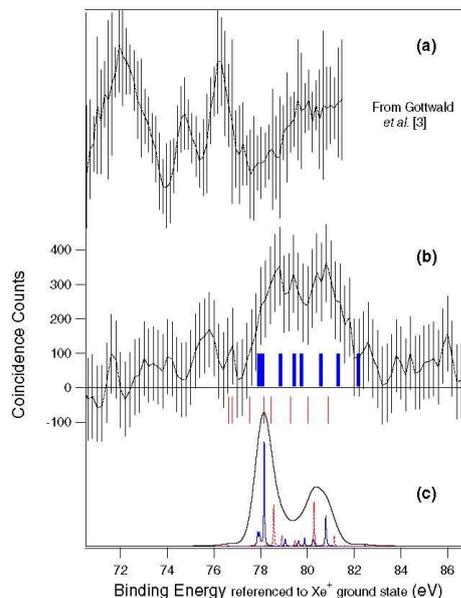
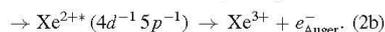
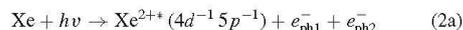


FIG. 3. (b) Experiment with MAIA setup: $4d$ photoelectron spectrum from photoionization of Xe^+ ions with 120.7 eV photons (middle). It is compared to the previous experiment by Gottwald *et al.* [4] at $h\nu = 103.3$ eV (a, top). The broad blue and thin red vertical bars indicate the expected energy positions for the $\text{Xe}^+ 5p^{-1} (^2P_{3/2}) \rightarrow \text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ and the $\text{Xe}^+ 5p^{-1} (^2P_{1/2}) \rightarrow \text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ transitions, respectively; the transition energies are estimated using the $4d^{-1} 5p^{-1}$ binding energies of Kivimäki *et al.* [25]. The blue (solid) and red (dotted) curves in the bottom graph (c) show the calculated $\text{Xe}^+ (^2P_{3/2}) \rightarrow \text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ and $\text{Xe}^+ (^2P_{1/2}) \rightarrow \text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ photoelectron spectra, respectively. The spectra are weighted according to the estimated $\text{Xe}^+ (^2P_{3/2})$ to $\text{Xe}^+ (^2P_{1/2})$ ratio in the ion beam. The lines are broadened by the Lorentzian lifetime contribution only. The black line shows the calculated spectrum with additional 700 meV Gaussian broadening to simulate the effect of the experimental resolution. Note that theoretical curves have been shifted by +2 eV to match the positions expected from Ref. [25] (vertical bars).

B. Results with HERMES experiment on the core valence double ionization of neutral Xe atoms

1. Spectroscopy of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ states

The HERMES experiment was used to study the core valence double photoionization of neutral Xe atoms, and the subsequent Auger decay of these Xe^{2+} intermediate states:



This paper is motivated by the fact that the same $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ intermediate states are populated here as in the photoionization of Xe^+ ions [see Eq. (1)]. Although they

TABLE I. Binding energies (with respect to the Xe ground state) and assignments of the Xe²⁺ (4d⁻¹5p⁻¹) core valence states in both (J, j) J and LSJ coupling (J₁ = 4d⁻¹_{J₁}, j₂ = 5p⁻¹_{J₂}). The present experimental values (first column) are compared to the 4p Auger experiment by Kivimäki *et al.* [25] and to the threshold electron coincidence experiment by Bolognesi *et al.* [29]. The table gives also the calculated lifetime broadening and the cross section for formation by photoionization of a Xe⁺ ion.

Experiment eV	4d ⁻¹ 5p ⁻¹ Binding energy (relative to Xe ground state)		4d ⁻¹ 5p ⁻¹ Assignment				Lifetime Broadening meV	Calculated cross section for 4d photoionization (hv 120.7 eV)	
	[25] eV	[29] eV	J, S coupling		L, S coupling	Xe ²⁺ P _{3/2} Mb		Xe ²⁺ P _{1/2} Mb	
	(j ₁ , j ₂) J	c ² %	2s ⁺ L _J	c ² %					2s ⁺ L _J
(A) 90.14	90.05	90.39	(5/2, 3/2) 2	91	¹ D ₂	69	48	0.335	0.063
	90.20	90.67	(5/2, 3/2) 3	94	³ D ₃	90	79	0.586	0.067
(B) 91.00	90.97 ³ D ₁	90.86	(5/2, 3/2) 4	100	³ F ₄	100	35	2.095	0
	91.57	91.93	(3/2, 3/2) 2	92	¹ P ₁	43	51	0.213	0.020
(C1) 91.86	91.88	92.30	(5/2, 1/2) 3	71	³ D ₂	87	81	0.256	0.298
(C2) 92.17		92.74	(5/2, 1/2) 2	61	³ F ₃	93	37	0.179	2.506
	92.70	93.47	(3/2, 3/2) 1	89	³ P ₂	78	43	0.130	0.769
(D) 93.60	93.45	94.11	(3/2, 3/2) 3	70	³ P ₁	50	70	0.207	0.030
	94.32	94.98	(3/2, 1/2) 2	99	¹ F ₃	87	47	0.820	0.430
(E) 93.60	94.11	94.98	(3/2, 1/2) 1	89	³ P ₀	100	98	0.069	0
(F) 94.41	94.32	94.98	(3/2, 1/2) 2	89	³ F ₂	82	37	0.006	2.759
			(3/2, 1/2) 1	89	¹ P ₁	56	44	0.026	0.743

013412-5

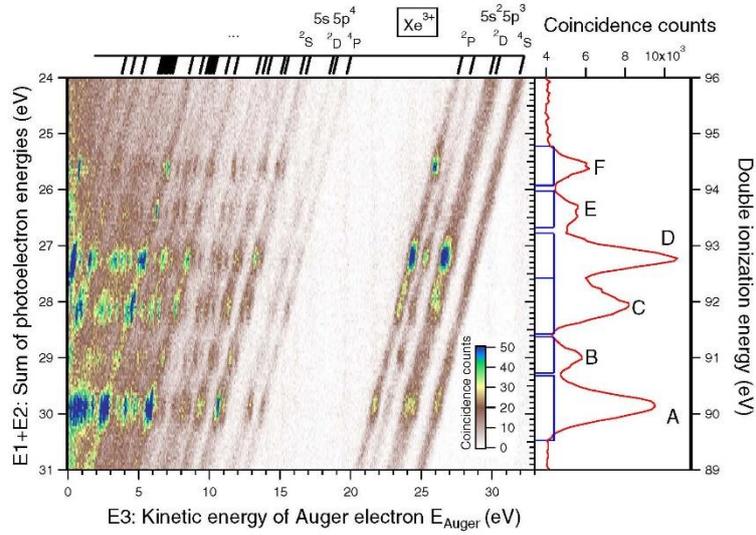


FIG. 4. Experiment with HERMES setup. Core valence double photoionization of neutral Xe atoms at 120-eV photon energy. Left: Coincidence map for events where three electrons have been detected in coincidence. The coincidence map shows the energy correlations between the sum of the kinetic energies of two of them ($E1 + E2$) (y axis) vs the kinetic energy of the third one $E3$ (x axis). The right panel shows the projection of the coincidence map on the y axis, revealing the $Xe^{2+}\ 4d^{-1}\ 5p^{-1}$ states. The rectangles indicate the peak boundaries selected for the analysis of the Auger spectra in Figs. 6 and 7.

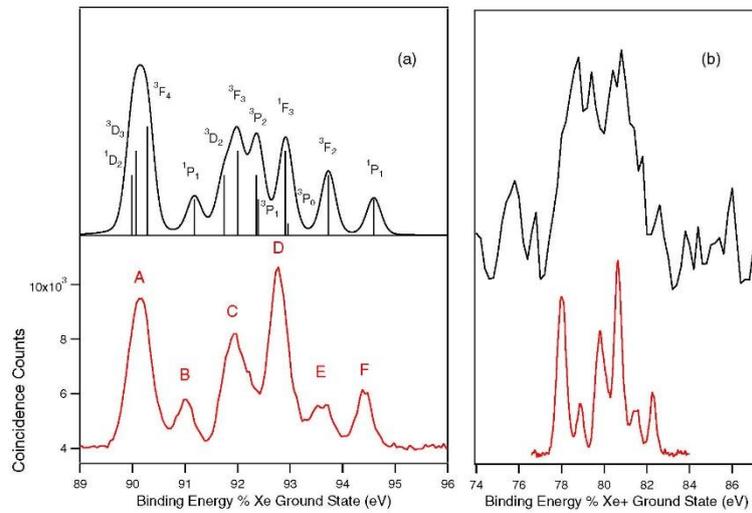


FIG. 5. (a) Bottom (red): Xe^{2+} ($4d^{-1}\ 5p^{-1}$) states observed by core valence double ionization, from Fig. 4 (right). The vertical bars represent the energy positions and intensities obtained from the fit analysis (see text). Top: Our calculations (see Table I for assignment of peaks); intensity is given by statistical populations. Note that the theoretical curves have been shifted by +2 eV to match the positions of the experimental peaks. (b): Comparison between MAIA and HERMES experimental results.

are formed presumably with different relative populations because of the different formation mechanisms, it is possible to compare directly the binding energies obtained by the two methods. The experiment consists in searching for the three-electron coincidence events ($e_{\text{ph}1}^-, e_{\text{ph}2}^-, e_{\text{Auger}}^-$) associated with reaction (2) from the multi coincidence data set obtained by HERMES. In Fig. 4 we plot energy correlations for such three electron events, presenting them as a function of the sum $E1 + E2$ of the kinetic energies of two electrons from the triplet (y axis) and of the kinetic energy $E3$ of the third electron (x axis). The energy scale ranges in Fig. 4 are selected so that $E1 + E2$ matches the sum of kinetic energies of the two photoelectrons and $E3$ matches the energy of the Auger electron. The two-dimensional plot shows diagonal lines on which intense dots are superimposed, plus a weak background continuum of false coincidences which increases in intensity at low $E3$ values.

Along each diagonal line, the sum of the kinetic energies of the three electrons ($E1 + E2 + E3$) is constant, indicating that these lines correspond to true coincidences associated with the formation of different Xe³⁺ final states, which are labeled above the triple coincidence map in Fig. 4. Apart from the core valence double ionization followed by an Auger decay (2), two other processes can contribute to the intensity of diagonal lines: direct triple ionization which is expected to be weak and unstructured, and double Auger decay of Xe⁺ 4d⁻¹ states and of their satellites. Double Auger decay of Xe⁺ 4d⁻¹ holes has been studied by Penent *et al.* [26]; that of the 4d⁻¹ satellites has not been reported in the literature to the best of our knowledge, but it is expected that they behave similarly to those of the Kr⁺ 3d⁻¹ satellites studied by Andersson *et al.* [27]. From these studies and from energy considerations, we can deduce that double Auger decay of Xe⁺ 4d⁻¹ and of the corresponding satellite states will not contribute in the energy range of Fig. 4. The core valence double ionization contribution that we are looking for will increase the intensities at specific “spots” along the diagonal lines when the third electron e_3^- is the Auger electron. These spots are elongated in the vertical direction because the absolute energy resolution for the low energy $E3$ electrons is better than for the sum of ($E1 + E2$). Since in the present case all Auger electron energies lie within the range covered by the possible energies of the two photoelectrons, the core valence double ionization itself will also contribute to the background intensity along the diagonal lines of Fig. 4. These contributions are caused by the combinations (e_1^-, e_2^-, e_3^-) of the type ($e_{\text{ph}1}^-, e_{\text{Auger}}^-, e_{\text{ph}2}^-$), i.e., where e_3^- is a photoelectron and e_1^- or e_2^- is the Auger electron; they show for a given Auger energy E_{Auger} the energy sharing between the two photoelectrons. This type of energy sharing is found to be mainly flat and unstructured due to the dominant direct core valence double photoionization process. However, the sharing contains also minor structured contributions of weak cascade processes caused by the formation of highly excited Xe⁺ 4d⁻¹ 5p⁻¹ nl satellite states and their subsequent spin-flip Auger decay to Xe²⁺ 4d⁻¹ 5p⁻¹ states with the release of a low-energy Auger electron. Such type of energy sharing is not shown here, but it is similar to those observed in the core valence double photoionization paths 1s⁻¹2p⁻¹ in Ne [7],

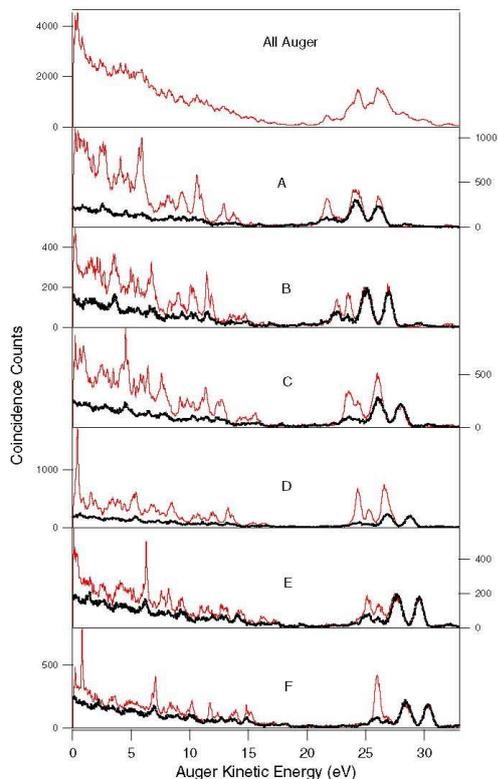


FIG. 6. Experiment with HERMES setup. Auger spectra for the decay of each group of Xe²⁺ 4d⁻¹ 5p⁻¹ core valence states defined in Figs. 4 and 5. These Auger spectra are deduced from the experiment in Fig. 4, as the intensity along each line associated to the corresponding group of core valence states. The black dotted lines give the estimated background, obtained out of the core valence peak region (see text for further explanation).

2p⁻¹3p⁻¹ in Ar [28], 4f⁻¹6s⁻¹ and 4f⁻¹5d⁻¹ in Hg [9], or 3d⁻¹4p⁻¹ in Kr [11].

The spots along the lines in Fig. 4 thus give access to process (2). The horizontal bands formed by the spots trace the different Xe²⁺ (4d⁻¹ 5p⁻¹) intermediate states, while the abscissa of the spots along the lines give the kinetic energies for their Auger decays. Integration along the x axis gives the spectrum of the Xe²⁺ (4d⁻¹ 5p⁻¹) states which is presented on the right-hand side of Fig. 4. This spectrum is presented by dots in the bottom of Fig. 5(a) and shows six broad peaks. In order to reproduce also the asymmetric shape of peak C it is fitted by seven Voigt profiles with a fixed Lorentzian contribution and widths of 70 ± 30 meV, which agrees well with the averaged calculated lifetime broadening reported in

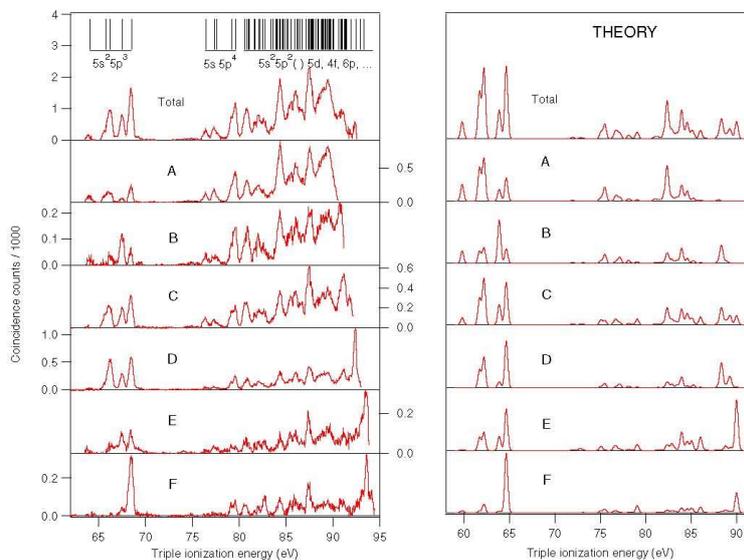


FIG. 7. The Xe^{3+} final-state energy spectra for the Auger decay of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ core valence states, represented as a function of the binding energy of the final Xe^{3+} states: experiment with HERMES setup (left) and theory (right). The top panels present the total final-state energy spectra while the panels (A)–(F) show the spectra of the different groups of $4d^{-1} 5p^{-1}$ states defined in Figs. 4 and 5. The experimental results have been obtained by integration along the diagonal lines in Fig. 4. Contrary to Fig. 6, the background has been subtracted here. The spectra are calibrated using a triple ionization energy of 64.09 eV [26] for the ground state of Xe^{3+} . The vertical bars above the uppermost panels indicate the energy positions and assignments of the Xe^{3+} levels as reported in the NIST tables.

Table I. The Gaussian widths for the two components of peak C, as well as for peaks B, E, and F which are predicted to correspond to a single $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ state, amount to 350 ± 30 meV and are mainly caused by the experimental resolution. Larger Gaussian widths were necessary to fit peaks A and D, reflecting the presence of the unresolved components predicted by theory. The resulting experimental binding energies are reported in Table I. They match very well the results deduced from the $4p$ Auger decay of Kivimäki *et al.* [25], but are found ~ 200 – 500 meV lower than the values obtained by Bolognesi *et al.* [29] in their threshold-photoelectron coincidence spectra. Our calculated results, shown in the top panel of Fig. 5(a), reproduce well the photoelectron spectrum, enabling the identification of the observed $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ states. The calculated binding energies are found to lie ~ 2 eV below the observed values, which is typical of this kind of *ab initio* calculations. In the present approach the intensities are obtained by simply assuming that individual $\text{Xe}^{2++} ({}^{\delta}L_J)$ states are populated according to their $(2J + 1)$ statistical weight. In this way a good overall agreement with the measured spectrum is obtained which possibly reflects the nature of the observed dominant direct double photoionization process. Small differences remain, such as a too low predicted intensity for the D band; it is expected that they can be explained with more accurate *ab initio* calculations, such as those developed by Fritzsche and coworkers for Kr [11] and Hg [9] core valence

double ionization. Note that the predicted lifetimes of the $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ states vary by a factor 2 and are on average longer than the lifetimes of a single $4d^{-1}$ hole: Jurvansuu *et al.* [15] measured a lifetime broadening of 104 ± 3 meV for the $\text{Xe}^+ (4d^{-1})^2 D_{3/2}$ state and of 111 ± 3 meV for the $(4d^{-1})^2 D_{3/2}$ one. This on average longer lifetime can be explained by the main decay processes of the $4d^{-1}$ hole, which is the $N_{4,5}OO$ Auger decay. In case of a $4d^{-1}$ hole in $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ there is one $5p$ electron less in the O shell as compared to the $\text{Xe}^+ (4d^{-1})$ state. This reduces the number of possible $N_{4,5}OO$ Auger channels and increases the lifetime. The resolution in the present paper is unfortunately not sufficient to probe lifetime predictions.

Finally we compare in Fig. 5(b) our measurement of the $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$ states reached by core valence double ionization of the Xe atom, to that of Fig. 3 where they are reached by $4d$ ionization of the Xe^+ ion. This comparison demonstrates the difficulty of performing photoelectron spectroscopy on ionic targets, but also fully confirms that our determination of the $4d$ photoelectron spectrum from Xe^+ ions is correct.

2. Auger decay of the $\text{Xe}^{2+} 4d^{-1} 5p^{-1}$ states

From Fig. 4 one can extract the Auger spectrum for each of the six resolved components A to F of $\text{Xe}^{2++} (4d^{-1} 5p^{-1})$

initial states. These spectra are given by the intensity along each of the corresponding horizontal lines in the three-electron correlation map, and are represented in Fig. 6. The background signal due to the unstructured intensity along the diagonal lines is represented by black curves. It has been estimated from the signal at $E_1 + E_2$ energies in the 24–25-eV range where no Xe²⁺⁺ ($4d^{-1}5p^{-1}$) states are present. The Auger spectra of the six components A to F are obviously very different. Note that the fastest Auger electron has a kinetic energy around 28 eV, an energy well below the fastest Auger electron energy (36.422 eV) associated with the decay of Xe⁺ ($4d^{-1}$) states [20].

In order to understand better the Auger decay path [Fig. 2(b)], we have calculated these Auger spectra following the method described in Sec. III. They are represented in the right panel of Fig. 7 and are plotted, contrary to Fig. 6, as a function of the triple ionization energy, i.e., the binding energy of the final Xe³⁺ states. In this way only five peaks are obtained for the Auger decay to Xe³⁺ ($5s^25p^3$) states, even for Xe²⁺⁺ bands with unresolved states, such as A. These predictions are compared to the experiment results shown in the left panel of Fig. 7, which have been obtained by integration along the diagonal lines of the two-dimensional plot of Fig. 4 (instead of a simple projection on the x axis, as was done for Fig. 6). Background has been subtracted from the experimental curves in Fig. 7. One observes an excellent agreement between theory and experiment, especially for the Auger decays ending in the lower Xe³⁺ ($5s^25p^3$) states. The strong selectivity of the Auger decay is nicely reproduced; see for instance the decay of the Xe²⁺⁺ (1P_1) state (F peak) which is found both experimentally and by theory to populate selectively the $^2P_{3/2}$ level of the Xe³⁺ ($5s^25p^3$) states. Figure 7 shows that agreement is less good for the slower Auger electrons associated with the population of the higher-energy Xe³⁺ final states. Two reasons can be invoked: some background may remain in our experimental spectrum and more configurations should be included in the calculations.

V. CONCLUSION

We have measured directly the 4d photoelectron spectrum of Xe⁺ ions of both the $^2P_{3/2}$ ground state and the $^2P_{1/2}$ metastable state. Such a measurement is extremely difficult due to the low density of ion beams and was possible only thanks to the availability of an intense synchrotron source such as the PLEIADES beam line, and thanks to the use of electron-ion coincidence techniques. Our results are at variance with the earlier result from Gottwald *et al.* [4], but we validate them by calculations and by a complementary experimental method, namely, the core valence double ionization of the neutral Xe atom. This approach gives detailed access to the spectroscopy of the Xe²⁺⁺ ($4d^{-1}5p^{-1}$) levels which are also populated by inner-shell ionization of Xe⁺ ions. Moreover, we studied the Auger decay of the Xe²⁺⁺ ($4d^{-1}5p^{-1}$) levels, which is found to be extremely selective. These results are another example of the power of multielectron coincidence experiments studies of the multiphoton ionization of neutral atoms, to retrieve information on the photoionization process of ions, that we illustrated in the case of a 2p inner-shell ionization of an Ar⁺ ion [8].

ACKNOWLEDGMENTS

The experiment was performed at SOLEIL Synchrotron (France) at the PLEIADES and SEXTANTS beam line, with the approval of the SOLEIL Peer Review Committee (Projects No. 20150198 and No. 20150359). We are grateful to J. Bozek, A. R. Milosavljevic, C. Nicolas, E. Robert, N. Jaouen, and PLEIADES and SEXTANTS teams for help during the measurements, and to SOLEIL staff for stable operation of the storage ring. We are indebted to P. Selles for fruitful discussions. M.A.K. acknowledges the support of the Labex Plas@Par managed by the Agence Nationale de la Recherche, as part of the “Programme d’Investissements d’Avenir” under Reference No. ANR-11-IDEX-0004-02. This work has been financially supported by the Research Council for Natural Sciences and Engineering of the Academy of Finland.

-
- [1] J. M. Bizau, D. Cubaynes, M. Richter, F. J. Wuilleumier, J. Obert, J. C. Putaux, T. J. Morgan, E. Källne, S. Sorensen, and A. Damany, First Observation of Photoelectron Spectra Emitted in the Photoionization of a Singly Charged-ion Beam with Synchrotron Radiation, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 576 (1991).
 - [2] S. Al Moussalami, J. M. Bizau, B. Rouvellou, D. Cubaynes, L. Journel, F. J. Wuilleumier, J. Obert, J. C. Putaux, T. J. Morgan, and M. Richter, First Angle-Resolved Photoelectron Measurements following Inner-Shell Resonant Excitation in a Singly Charged Ion, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4496 (1996).
 - [3] A. Gottwald, S. Anger, J.-M. Bizau, D. Rosenthal, and M. Richter, Inner-shell resonances in metastable Ca⁺ ions, *Phys. Rev. A* **55**, 3941 (1997); A. Gottwald, Ph.D. thesis, Technischen Universität Berlin, 1999.
 - [4] A. Gottwald, C. Gerth, and M. Richter, 4d Photoionization of Free Singly Charged Xenon Ions, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2068 (1999).
 - [5] J. M. Bizau, D. Cubaynes, S. Guilbaud, N. El Eassan, M. M. Al Shorman, E. Bouisset, J. Guigand, O. Moustier, A. Marié, E. Nadal, E. Robert, C. Nicolas, and C. Miron, A merged-beam setup at SOLEIL dedicated to photoelectron-photoion coincidence studies on ionic species, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **210**, 5 (2016).
 - [6] J.-M. Bizau, D. Cubaynes, S. Guilbaud, F. Penent, P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, M. M. Al Shorman, and C. Blancard, Photoelectron Spectroscopy of Ions: Study of the Auger Decay of the $4d \rightarrow nf$ ($n = 4, 5$) Resonances in Xe⁵⁺ Ion, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 103001 (2016).
 - [7] Y. Hikosaka, T. Aoto, P. Lablanquie, F. Penent, E. Shigemasa, and K. Ito, Experimental Investigation of Core-Valence Double Photoionization, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 053003 (2006).
 - [8] S.-M. Huttula, P. Lablanquie, L. Andric, J. Palaudoux, M. Huttula, S. Sheinerman, E. Shigemasa, Y. Hikosaka, K. Ito, and F. Penent, Decay of a 2p Inner-Shell Hole in an Ar⁺ Ion, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 113002 (2013).
 - [9] M. Huttula, S.-M. Huttula, S. Fritzsche, P. Lablanquie, F. Penent, J. Palaudoux, and L. Andric, Core-valence double photoionization of atomic mercury, *Phys. Rev. A* **89**, 013411 (2014).
 - [10] S.-M. Huttula, J. Soronen, M. Huttula, F. Penent, J. Palaudoux, L. Andric, and P. Lablanquie, Auger decay of core valence

- double photoionized states in atomic mercury, *J. Phys. B* **48**, 115001 (2015).
- [11] E. Andersson, P. Linusson, S. Fritzsche, L. Hedin, J. H. D. Eland, L. Karlsson, J.-E. Rubensson, and R. Feifel, Formation of Kr^{2+} via core-valence doubly ionized intermediate states, *Phys. Rev. A* **85**, 032502 (2012).
- [12] B. Rouvellou, J. M. Bizau, D. Cubaynes, L. Journal, and S. Al Moussalami, and F. J. Wuilleumier, A dedicated electron spectrometer for photoionization studies of atomic ions with synchrotron radiation, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 237 (1995).
- [13] S. Jullien, J. Lemaire, S. Fenistein, M. Heninger, G. Mauclair, and R. Marx, Radiative lifetimes of Xe^+ and Kr^+ in their $^2P_{1/2}$ spin-orbit states, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 340 (1993).
- [14] P. Andersen, T. Andersen, F. Folkmann, V. K. Ivanov, H. Kjeldsen, and J. B. West, Absolute cross sections for the photoionization of $4d$ electrons in Xe^+ and Xe^{2+} ions, *J. Phys. B* **34**, 2009 (2001).
- [15] M. Jurvansuu, A. Kivimäki, and S. Aksela, Inherent lifetime widths of $Ar\ 2p^{-1}$, $Kr\ 3d^{-1}$, $Xe\ 3d^{-1}$, and $Xe\ 4d^{-1}$ states, *Phys. Rev. A* **64**, 012502 (2001).
- [16] M. Sacchi, N. Jaouen, H. Popescu, R. Gaudemer, J. M. Tonnerre, S. G. Chiuzbaian, C. F. Hague, A. Delmotte, J. M. Dubuisson, G. Cauchon, B. Lagarde, and F. Polack, The SEXTANTS beamline at SOLEIL: A new facility for elastic, inelastic and coherent scattering of soft X-rays, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 072018 (2013).
- [17] J. Palaudoux, S. Sheinerman, J. Soronen, S.-M. Huttula, M. Huttula, K. Jänkälä, L. Andric, K. Ito, P. Lablanquie, F. Penent, J.-M. Bizau, S. Guilbaud, and D. Cubaynes, Valence Auger decay following $3s$ photoionization in potassium, *Phys. Rev. A* **92**, 012510 (2015).
- [18] J. H. D. Eland, O. Vieuxmaire, T. Kinugawa, P. Lablanquie, R. I. Hall, and F. Penent, Complete Two-Electron Spectra in Double Photoionization: The Rare Gases Ar, Kr, and Xe, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 053003 (2003).
- [19] K. Ito, F. Penent, Y. Hikosaka, E. Shigemasa, I. H. Suzuki, J. H. D. Eland, and P. Lablanquie, Application of a simple asynchronous mechanical light chopper to multielectron coincidence spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 123101 (2009).
- [20] T. Carroll, J. Bozek, E. Kukk, V. Myrseth, L. Sæthre, T. Thomas, and K. Wiesner, Xenon $N_{4,5}OO$ Auger spectrum—a useful calibration source, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **125**, 127 (2002).
- [21] P. Jönsson, X. He, C. Froese Fischer, and I. P. Grant, The grasp2K relativistic atomic structure package, *Comput. Phys. Commun.* **177**, 597 (2007).
- [22] K. G. Dyall, I. P. Grant, C. T. Johnson, F. A. Parpia, and E. P. Plummer, GRASP: A general-purpose relativistic atomic structure program, *Comput. Phys. Commun.* **55**, 425 (1989).
- [23] S. Fritzsche, The Ratip program for relativistic calculations of atomic transition, ionization and recombination properties, *Comput. Phys. Commun.* **183**, 1525 (2012).
- [24] G. Gaigalas, T. Zalandauskas, and S. Fritzsche, Spectroscopic LSJ notation for atomic levels obtained from relativistic calculations, *Comput. Phys. Commun.* **157**, 239 (2004).
- [25] A. Kivimäki, H. Aksela, J. Jauhiainen, M. Kivilompolo, E. Nömmiste, and S. Aksela, Interpretation of the $N_{2,3}N_{4,5}O_{2,3}$ Coster-Kronig spectrum of xenon, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **93**, 89 (1998).
- [26] F. Penent, J. Palaudoux, P. Lablanquie, L. Andric, R. Feifel, and J. H. D. Eland, Multielectron Spectroscopy: The Xenon $4d$ Hole Double Auger Decay, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 083002 (2005).
- [27] E. Andersson, S. Fritzsche, P. Linusson, L. Hedin, J. H. D. Eland, J.-E. Rubensson, L. Karlsson, and R. Feifel, Multielectron coincidence study of the double Auger decay of $3d$ -ionized krypton, *Phys. Rev. A* **82**, 043418 (2010).
- [28] M. Nakano, Y. Hikosaka, P. Lablanquie, F. Penent, S.-M. Huttula, I. H. Suzuki, K. Soejima, N. Kouchi, and K. Ito, Auger decay of $Ar\ 2p$ satellite states studied with a multielectron coincidence method, *Phys. Rev. A* **85**, 043405 (2012).
- [29] P. Bolognesi, L. Avaldi, M. C. A. Lopes, G. Dawber, G. C. King, M. A. MacDonald, C. Villani, and F. Tarantelli, Direct observation of the $Kr\ (3d^{-1}4p^{-1})$ and $Xe\ (4d^{-1}5p^{-1})$ doubly charged ion states by threshold-photoelectron coincidence spectroscopy, *Phys. Rev. A* **64**, 012701 (2001).

Annexe 3

“Multielectron spectroscopy: energy levels of K^{n+} and Rb^{n+} ions ($n = 2, 3, 4$)”

Khalal M A, Soronen J, Jänkälä K, Huttula S-M, Huttula M, Bizau J-M, Cubaynes D, Guilbaud S, Ito K, Andric L, Feng J, Lablanquie P, Palaudoux J and Penent F
J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **50** 225003 (2017).

Multielectron spectroscopy: energy levels of K^{n+} and Rb^{n+} ions ($n = 2, 3, 4$)

M A Khalal¹, J Soronen², K Jänkälä², S-M Huttula², M Huttula²,
J-M Bizau^{3,4}, D Cubaynes^{3,4}, S Guilbaud³, K Ito⁴, L Andric^{1,5}, J Feng¹,
P Lablanquie¹, J Palaudoux¹ and F Penent¹

¹Sorbonne Université, UPMC Université Paris 06, CNRS, LCP-MR (UMR 7614), 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

²Nano and Molecular Systems Research Unit, University of Oulu, PO Box 3000, FI-90014, Finland

³ISMO, CNRS UMR 8214, Université Paris-Sud, Bâtiment 350, F-91405, Orsay, France

⁴Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192, Gif-sur-Yvette Cedex, France

⁵Université Paris-Est, 5 boulevard Descartes, F-77454, Marne-la-Vallée cedex 2, France

E-mail: mehdi.khalal@upmc.fr

Received 15 June 2017, revised 25 September 2017

Accepted for publication 4 October 2017

Published 30 October 2017



Abstract

A magnetic bottle time-of-flight spectrometer has been used to perform spectroscopy of K^{n+} and Rb^{n+} states with ionization degrees n of 2, 3 and 4. Energy levels are directly measured by detecting in coincidence the n electrons that are emitted as a result of single photon absorption. Experimental results are compared with the energies from the NIST atomic database and *ab initio* multiconfiguration Dirac–Fock calculations. Previously unidentified $3p^4(^3P)3d^1$ 4D energy levels of K^{2+} are assigned.

Keywords: time-of-flight spectrometer, electron coincidence, magnetic bottle

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Electron spectroscopy has become an important field for the study of the electronic structure of matter. The increasing availability of modern x-ray light sources with high tunability, high brightness and narrow photon-energy bandwidth has allowed a deep exploration of photoionization phenomena in gases, liquids and solids. Multielectron coincidence spectroscopy is a technique that aims to detect all the electrons emitted as a result of single photon absorption. It is based on a magnetic bottle time-of-flight spectrometer developed by Eland *et al* [2] and has been combined with synchrotron radiation [3, 4] to study multiple photoionization processes in atoms and molecules [5–18]. Detailed information on single core hole and, more recently, on double core hole ionization has been obtained by this technique [11, 19–23]. In addition, precise information on ions can be obtained. An example is core-valence double photoionization of neutral atoms where a single photon absorption leads to the emission of two photoelectrons: one from a valence shell and the other one from an inner shell [10]. Such processes studied

with multielectron coincidence spectroscopy give information which is directly comparable to the direct core photoionization of the related singly charged ion, which is a challenging and difficult experiment when performed with ion-photon merged beams setups [24].

In this work we will focus on the spectroscopy of alkali atoms and in particular we will show that our experimental setup has been successfully used to perform a direct measurement of the energy levels of doubly, triply and quadruply charged potassium and rubidium ions. In a previous study [25], binding energies of Hg^{3+} and Hg^{4+} have been determined by multielectron coincidence technique thus providing complementary information to the NIST database [1].

Potassium and rubidium are part of the alkali-metals family which is characterized by an electronic configuration composed of a rare gas core and an outer shell ns electron: $K = [Ar] 4s^1$ and $Rb = [Kr] 5s^1$ with low ionization potentials 4.3407 eV and 4.1771 eV, respectively [1]. The spectroscopy of these elements has been widely studied since the 1930s [26–31] and a large literature exists which is compiled in [32] and [33]. The experiments consisted in

exciting or ionizing the system with a sliding spark and measuring the emitted radiation (i.e. energy difference between two atomic levels) with a spectrograph. By identifying the ground state and by assigning correctly the energy lines one can deduce the energy levels of the system. On the theory side, this assignment was possible thanks to detailed semi-empirical calculations. In recent years, advances in both theory and experiment lead to improvement of the previous results. The experiment of Pettersen *et al* [34] reported more than 120 new lines in K II which were identified as levels of $3p^5 3d^1$, $3p^5 4f^1$, $3p^5 5f^1$ and $3p^5 6f^1$ configurations. Recently, in a different kind of experiments using merged ion and synchrotron beams, Alna^WWashi *et al* [35] reported a more precise measurement of the K^{2+} ionization threshold at 45.717, 0.089 eV lower than the value tabulated in the NIST database [1], which demonstrates the needs to explore critically the results of these early spectrographic investigations.

The goal of the present investigation was to measure directly the energy levels of K^{2+} , K^{3+} , K^{4+} , Rb^{2+} , Rb^{3+} and Rb^{4+} ions thanks to our multielectron coincidence technique. We have found that energy levels for rubidium are in good agreement with the tabulations of the NIST database, but this it is not the case for potassium; in particular for K^{2+} states, we have identified an intense peak which is not reported. We have performed *ab initio* multiconfiguration Dirac–Fock (MCDHF) and Hartree–Fock calculations that assign this peak to the $3p^4$ (3P) $3d^1$ 4D_J ($J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$) states. The experiment and comparison to the calculations show also that many of the K^{2+} lines are identified incorrectly in the NIST database.

2. Experiment

The experiment was carried out at the PLELADES undulator beamline [36] of the SOLEIL synchrotron facility during the single bunch operating mode that provides bunches of light every 1184 ns. A magnetic bottle time-of-flight spectrometer called High Energy Resolution Multielectron Spectrometer [3] is used to detect in coincidence all the electrons that are emitted after absorption of a single photon. Briefly, electrons are repelled from the ionization area by the inhomogeneous field of a strong permanent magnet (0.7 T) (magnetic mirror configuration) and guided through a 2 m long solenoid (1 mT) towards the detector which is a set of micro channel plates. A phosphor screen is used to visualize the image of electron impacts which is useful for optimizing the position of the permanent magnet in the ionization region. The time-of-flight of each electron is recorded by a time to digital converter with 275 ps discretization step. Calibration and conversion to kinetic energy are achieved by measuring photoelectrons of He at different photon energies. The shape of the peaks is generally asymmetric due to the time dispersion between forward electrons, that are emitted towards the detector, and backward electrons that fly in the opposite direction before being stopped then reflected by the magnetic mirror configuration. This reflection time delay depends on the electron kinetic energy, which explains why some peaks are more

asymmetric than others. The initial angular distribution of the electrons modifies also the peak shape (see figure 2 in [37]). The relative energy resolution of the spectrometer is estimated to $\Delta E/E = 1.6\%$ for electron kinetic energies $E > 1$ eV. The overall detection efficiency is deduced by comparing, at different excess energies, the number of Auger electrons of the argon $2p$ hole detected with and without coincidence with the $2p$ photoelectron. The obtained value is $65\% \pm 5\%$, it remains constant for electrons having less than 100 eV kinetic energy and decrease slightly for higher kinetic energies. This allows the effective detection up to four electrons in coincidence. A mechanical chopper enables us to select only one light bunch every $12.5 \mu s$ and thanks to this we can measure the absolute electron time-of-flight [38], without any overlap with the contributions of the successive selected photon bunches.

Potassium and rubidium are flammable species and were handled under inert atmosphere (N_2 gas). Rb and K vapours are produced by a homemade resistively heated oven and are effusing through a heated tube, 1 mm in diameter, 15 mm in length, that keeps the vapour beam collimated. The oven is inserted in a water cooled jacket to avoid heating of the permanent magnet.

3. Calculations

Calculations of the ground and double ionized states of potassium atom were carried out in non-relativistic multiconfiguration Hartree–Fock (MCHF) and relativistic MCDHF schemes. The HF wave functions with relativistic corrections were computed using the COWAN code [39] and for the calculations of the relativistic wave functions of the one electron spin-orbitals GRASP2K code package was used [40]. The optimization of the radial wave functions was performed in the average level scheme. The atomic state functions (ASFs) for bound states were obtained by diagonalizing the Hamiltonian matrix in the basis of antisymmetric configuration state functions. In the GRASP case this was done with RELCI component of the RATIP package [41, 42]. Also the jj-coupled ASFs were changed to LSJ-coupled basis using the TOOLBOX component of the RATIP package.

In order to obtain the binding energies of the K^{2+} states, first the energies and eigenvectors of neutral potassium atom [Ar] $4s^1$ were calculated. Two basis sets, first including $3s^1 3p^6$, $3s^2 3p^4$ ($3d, 4s, 4d, 5s$)¹ even parity configurations and second including $3s^2 3p^5$ and $3s^2 3p^4 4p^1$ odd parity configurations were used in the calculations for the K^{2+} states.

4. Results and discussions

4.1. Overview of K^{n+} and Rb^{n+} levels

In this experiment we investigate single photon multiple ionization processes:

$$h\nu + X \rightarrow X^{n+} + n e^-, \quad (1)$$

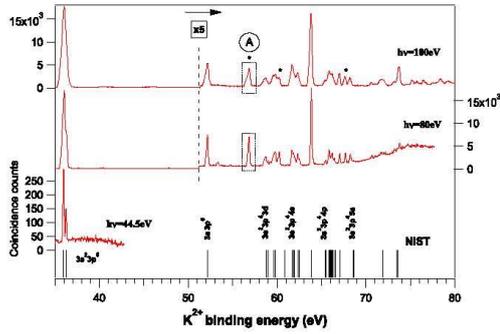


Figure 1. Histogram of the energy sum of two electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to K^{2+} energy levels compiled in the NIST database [1]. The peak labelled A has been assigned to the $3s^2 3p^4 ({}^2P) 3d^1$ D state.

in which ‘ $h\nu$ ’ is the photon energy, ‘ X ’ corresponds to K or Rb atom and ‘ n ’ is the number of emitted electrons ($n = 2, 3$ or 4). Our experimental data consist in a set of listed photoionization events. For each event, all the electrons detected are recorded by their time-of-flight. One can thus study independently each X^{n+} ion by selecting events where n electrons are detected in coincidence. Binding energy E_{BE} of the X^{n+} state created according to (1) is calculated as follows:

$$E_{BE} = h\nu - \sum_{i=1}^{i=n} E_i, \quad (2)$$

where E_i is the kinetic energy of the electron number i . Figures 1–6 represent experimental spectra for K^{2+} , Rb^{2+} , K^{3+} , Rb^{3+} , K^{4+} and Rb^{4+} , respectively, and show the histograms of the kinetic energy sum of the n electrons in coincidence recorded at several photon energies and plotted as a function of the corresponding ion’s binding energy. The experimental results are compared with the binding energies tabulated in the NIST database [1] shown as vertical bars at the bottom of the spectra.

The doubly ionized states of potassium are presented in figure 1. The experimental resolution is determined by the resolution of the magnetic bottle spectrometer, which is much larger than the photon energy bandwidth. As the energy resolution of the apparatus ΔE for one electron is best for electrons of lower kinetic energy E ($\Delta E/E = 1.6\%$), the different groups of states are better resolved when selecting photon energies slightly in excess of their binding energies. At 44.5 eV photon energy, the K^{2+} ground state doublet $3s^2 3p^5 {}^2P_{3/2}$ and ${}^2P_{1/2}$ is resolved; we observe an energy splitting of 0.26 ± 0.02 eV in agreement with the value of 0.268 48 eV tabulated in the literature [1]. At 80 and 100 eV photon energy, the doublet is no longer resolved but states at higher energy are accessible. At $h\nu = 80$ eV $3s^1 3p^6$, $3s^2 3p^4 3d^1$, $3s^2 3p^4 4s^1$, $3s^2 3p^4 4p^1$ and $3s^2 3p^4 ({}^3P) 5s^1$ states are populated. An increased background for high binding energy ($E_{BE} > 70$ eV) is due to random coincidences involving electrons of low kinetic energies generated by surface processes. In the spectrum measured at

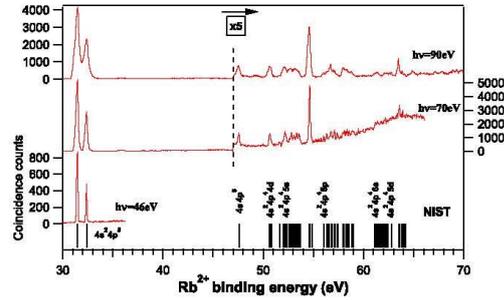


Figure 2. Histogram of the energy sum of two electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to Rb^{2+} energy levels compiled in the NIST database [1].

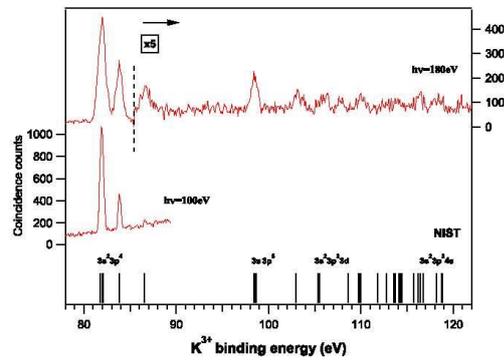


Figure 3. Histogram of the energy sum of three electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to K^{3+} energy levels compiled in the NIST database [1].

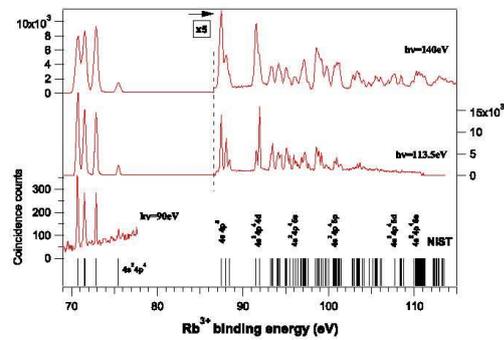


Figure 4. Histogram of the energy sum of three electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to Rb^{3+} energy levels compiled in the NIST database [1].

$h\nu = 100$ eV photon energy, also $3s^2 3p^4 ({}^1D) 5s^1$ and $3s^2 3p^4 ({}^3P) 3d^1$ states are seen. With both 80 and 100 eV photon energy we distinguish clearly a peak located at 56.83 ± 0.03 eV (labelled with ‘A’ in figure 1) that has a comparable intensity to

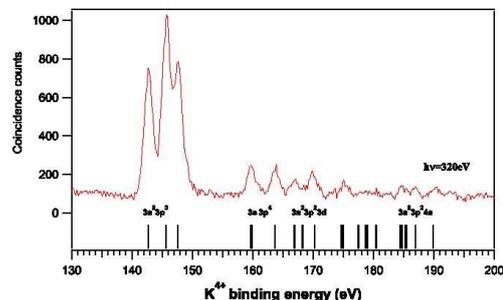


Figure 5. Histogram of the energy sum of four electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to K^{4+} energy levels compiled in the NIST database [1].

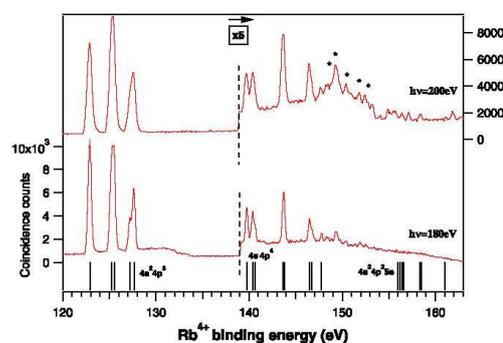


Figure 6. Histogram of the energy sum of four electrons detected in coincidence recorded at several photon energies. Vertical bars corresponds to Rb^{4+} energy levels compiled in the NIST database [1].

the $3s^1 3p^6$ state but which is not tabulated in NIST database. The other observed peaks, which are not assigned in NIST tables, have much less intensity and are labelled with a ‘*’ mark.

The experimental spectra recorded using 46, 70 and 90 eV photon energies showing doubly ionized states of rubidium are presented in figure 2. Firstly, a double ionization threshold has been measured with 46 eV photon energy. The spin-orbit splitting of the $Rb^{2+} 4s^2 4p^5$ (2P) state is 0.9132 eV [1] which is larger than the corresponding splitting in K. The doublet $4s^2 4p^5$ (2P) is resolved also at the higher photon energy used here. 70 eV photon energy leads to the population of the $4s^1 4p^6$, $4s^2 4p^4 4d^1$, $4s^2 4p^4 5s^1$, and $4s^2 4p^4 5p^1$ states. Finally, 90 eV photon energy allows us to populate the $4s^2 4p^4 6s^1$ and $4s^2 4p^4 5d^1$ states.

Figures 3 and 4 present triple ionized states of K and Rb, respectively, obtained by selecting events where three electrons are detected. For K^{3+} , the 3P terms of the $3s^2 3p^4$ configuration are not resolved in our experiment. Instead, in the Rb^{3+} case the spin-orbit splitting being larger, we can resolve the 3P_0 term from the $^3P_{1,2}$ ones even with 140 eV photons. The weaker signal for K^{3+} ions reflects the lower triple photoionization cross section of K compared to Rb at these

photon energies. In fact, above 110 eV photon energy the decay of the Rb $3d$ hole populates efficiently Rb^{3+} states. Note that photon energy 113.5 eV coincides with the excitation energy of the $3d_{5/2}$ to the $5p$ [43] and Rb^{3+} species can be formed via resonant triple Auger decay at this photon energy. At 140 eV photon energy, we are above the $3d$ threshold and Rb^{3+} are then efficiently populated by normal double Auger processes. These considerations are confirmed by the relative abundances of K^+ , K^{2+} and K^{3+} ions produced at 100 and 180 eV photon energy compared with relative abundances of Rb^+ , Rb^{2+} and Rb^{3+} ions produced at 90, 113.5 and 140 eV (see table 1). Our results show clearly that triply ionized states of Rb are predominantly populated at 140 eV via the double Auger of the $3d$ hole.

Figures 5 and 6 presents quadruply ionized states of K and Rb, respectively. Here, the photon energies are above inner shell ionization in both K and Rb ($2p$ in K and $3d$ in Rb), and quadruply charged ions originate from complex Auger decays. Groups of states with low binding energy range correspond to the configurations $3s^2 3p^3$ in K^{4+} and $4s^2 4p^3$ in Rb^{4+} and the energy splitting between 4S , 2D , and 2P terms is higher in Rb^{4+} than in K^{4+} . The next group of states are $3s^1 3p^4$, $3s^2 3p^2 3d^1$ and $3s^2 3p^2 4s^1$ for K and similarly $4s^1 4p^4$ and $4s^2 4p^2 5s^1$ for Rb.

4.2. Assignment of the K^{2+} missing state

In figure 7 we compare measurements obtained for both K^{2+} and Rb^{2+} . Energy levels have a similar structure at lower binding energy: a doublet of $ns^2 np^5$ states followed by $ns^1 np^6$ state and at higher energy the remaining states. This is obvious since the similar electronic structure of Rb^{2+} and K^{2+} . The rubidium spectrum exhibits a larger spin-orbit splitting than the potassium, which is clearly seen in the $ns^2 np^5$ states. For Rb^{2+} there are more tabulated energies in the NIST tables. Primary data source [32, 44] for K^{2+} energy levels in NIST are based on three experiments that date back to the 1930s: the measurements of Bowen [26], de Bruin [45] and Ekefors [46]. On the other hand, the first experiment on Rb^{2+} was in 1938 [29] but Reader *et al* [47] and Hansen *et al* [48] performed more advanced measurements in the 1970s.

An important information that can be extracted from figure 7 is the non-tabulated peak located at 56.83 ± 0.03 eV marked ‘A’ in the potassium spectrum. The analogue peak in the rubidium spectrum corresponds to the group of states marked ‘B’ located at 50.67 ± 0.03 eV with the configuration $4s^2 4p^4(^3P)4d^1\ ^4D_J$ ($J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$). This suggests that the non-tabulated peak corresponds to a $3s^2 3p^4(^3P)3d^1\ ^4D$ configuration also in K. A comparison can also be made with singly charged argon ion, which is isoelectronic with the K^{2+} ion. Tabulated energy levels of Ar^+ in the NIST database include the configuration $3s^2 3p^4(^3P)3d^1\ ^4D$. This state was not observed by conventional electron spectroscopy, even in the more recent high resolution Ar^+ photoelectron spectrum obtained using a He lamp [49] or synchrotron radiation [50]. The reason is that in photoionization of 36S Ar atoms, one populates preferentially Ar^+ ions of 2P and 2S symmetries. The weak population of the $Ar^+ 3s^2 3p^4(^3P)3d^1\ ^4D$ state by

Table 1. Relative abundances (%) of potassium and rubidium ions at several photon energies. They have been deduced from the number of detected coincidence counts, taking into account the detection efficiencies.

Degree of ionization	Potassium		Rubidium		
	$h\nu = 100$ eV	180 eV	90 eV	113.5 eV	140 eV
$N = 1$	56.1	52.4	43	4.5	9.1
$N = 2$	41.8	38.4	52.9	61.0	23.5
$N = 3$	2.1	9.2	4.1	34.5	67.4

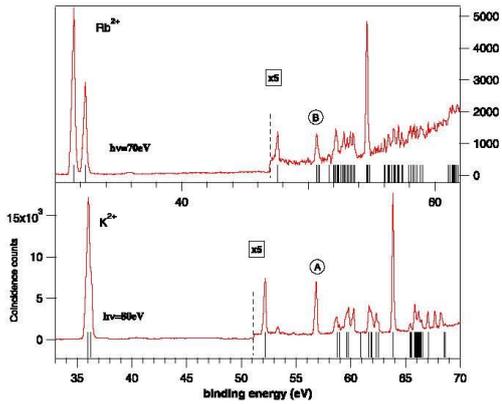


Figure 7. Histogram of the energy sum of two electrons detected in coincidence for Rb (top) and K (bottom). Vertical bars corresponds to energy levels compiled in the NIST database [1]. The peak labelled 'B' in Rb, which corresponds to the $4s^2 4p^4 (3p) 4d^4 D$ state, is the analogue of the peak labelled 'A' in K (not compiled in NIST). We assign the peak A to the $3s^2 3p^4 (3p) 3d^4 D$.

photoionization was however detected with the threshold photoelectron technique [51], because this state can be populated via autoionization with emission of a low energy electron of a doubly excited state of Ar^{**} lying at 32.21 eV.

To confirm our experimental finding we perform *ab initio* calculations shown in figure 8 that are in good agreement with [52]. The calculated values are aligned to match to experimental binding energy of the $K^{2+} 3s^2 3p^6 2S$ state by adding 1.94 and 1.04 eV to the calculated MCDF and MCHF binding energy values, respectively. Red lines in figure 8 connect predicted binding energy value to the NIST binding energy value of the corresponding state. Blue lines connect the energy levels corresponding to $3s^2 3p^4 3d^1$ states, which are not found in the reference tables and green lines connect the states that are identified differently in the HF and MCDF calculations. In general, although some of the predicted states are missing in the NIST database, reasonable agreement is found between the experiment, NIST and calculations under the 65 eV binding energy range. The ordering of the states obtained in HF scheme seems to be more consistent with the previous assignments than MCDF calculations, but the binding energy splitting are slightly better determined by the MCDF calculation. Scaling options for the HF Coulomb

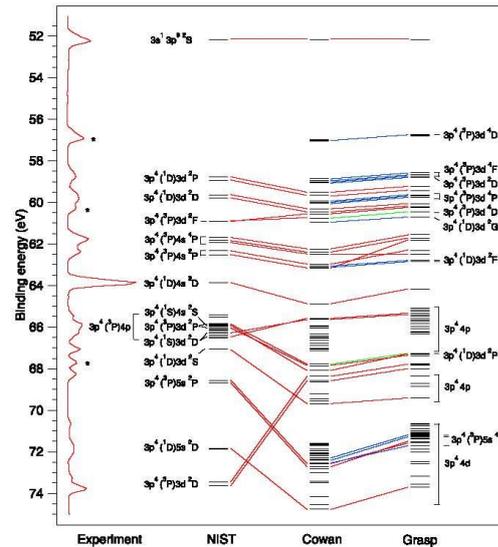


Figure 8. Assignment of the K^{2+} energy levels. The K^{2+} spectrum is measured at photon energy of 100 eV shown in figure 1. The predicted binding energies obtained with HF (Cowan) and MCDF (Grasp) schemes are compared with experimental binding energies from the NIST database [1].

radial integrals in the Cowan's code for compensating the missing electron correlation was not used, although it is empirically known to produce better agreement with experimental energy levels. Both calculations (with HF and MCDF schemes) confirm the presence of the $3s^2 3p^4 (3P) 3d^1 4D$ states around 57 eV binding energy.

From figure 8 one can see that for the binding energies above 65 eV, the differences in assignments of the tabulated energy levels from the NIST database and predicted energy levels from calculations are generally significantly larger, which may indicate that some of the assignments of these states are not correct. According to calculations, there also should be a number of missing $3s^2 3p^4 4d$ states around 70–75 eV binding energy, where also some structure can be observed in the experimental spectra. These observations indicate that the state assigned as $3p^4 (3P) 3d^1 2D$ would instead belong to the $3s^2 3p^4 4d$ (or $3s^2 3p^4 5s$) configuration.

5. Conclusion

In this paper, we investigated K^{n+} and Rb^{n+} ($n = 2, 3, 4$) energy levels with the multielectron coincidence technique. Our results show generally a very good agreement with NIST compiled data. We were able to perform the spectroscopy of each ion by detecting all the electrons that are emitted in coincidence.

In addition, we observed a previously unassigned peak located at 56.83 eV binding energy in the K^{2+} spectrum. The comparison with previous study of Rb^{2+} and Ar^+ energy levels together with theoretical predictions with HF and MCDHF schemes, allowed us its assignment as the $K^{2+} 3s^2 3p^4 ({}^3P) 3d^1 4D$ state.

Acknowledgments

The experiment was performed at SOLEIL Synchrotron (France) at the PLEIADES beamline, with the approval of the Soleil Peer Review Committee (Projects No. 20120132 and 20131019). We are grateful to X-J Liu, C Miron, C Nicolas, E Robert and PLEIADES teams for help during the measurements, and to SOLEIL staff for stable operation of the storage ring. MAK acknowledges the support of the Labex Plas@Par managed by the Agence Nationale de la Recherche, as part of the 'Programme d'Investissements d'Avenir' under Reference No. ANR-11-IDEX-0004-02. EXACTUS doctoral program, Tauno Tönnig foundation and Magnus Ehmrooth foundation are acknowledged by JS for their support. This work has been financially supported by the Research Council for Natural Sciences and Engineering of the Academy of Finland.

ORCID iDs

M A Khalal  <https://orcid.org/0000-0002-4962-0257>

References

- [1] Anon Kramida A, Ralchenko Y, Reader J and NIST ASD Team 2015 NIST Atomic Spectra Database (version 5.3) <http://physics.nist.gov/asd> (Accessed: 10 June 2016). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
- [2] Eland J H D, Vieuxmaire O, Kinugawa T, Lablanquie P, Hall R I and Penent F 2003 Complete two-electron spectra in double photoionization: the rare gases Ar, Kr, and Xe *Phys. Rev. Lett.* **90** 053003
- [3] Penent F, Palaudoux J, Lablanquie P, Andric L, Feifel R and Eland J H D 2005 Multielectron spectroscopy: the xenon $4d$ hole double Auger decay *Phys. Rev. Lett.* **95** 083002
- [4] Penent F, Lablanquie P, Hall R I, Palaudoux J, Ito K, Hikosaka Y, Aoto T and Eland J H D 2005 Coincidence Auger spectroscopy *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144–147** 7–11
- [5] Palaudoux J, Lablanquie P, Andric L, Ito K, Shigemasa E, Eland J H D, Jonauskas V, Kučas S, Karazija R and Penent F 2010 Multielectron spectroscopy: Auger decays of the krypton $3d$ hole *Phys. Rev. A* **82** 043419
- [6] Andersson E, Fritzsche S, Linusson P, Hedin L, Eland J H D, Rubensson J-E, Karlsson L and Feifel R 2010 Multielectron coincidence study of the double Auger decay of $3d$ -ionized krypton *Phys. Rev. A* **82** 043418
- [7] Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Becker U, Braune M, Viehhaus J, Eland J H D and Penent F 2007 Multielectron spectroscopy: Auger decays of the argon $2p$ hole *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156–158** 51–7
- [8] Penent F, Lablanquie P, Palaudoux J, Andric L, Gamblin G, Hikosaka Y, Ito K and Carniato S 2011 Unveiling residual molecular binding in triply charged hydrogen bromide *Phys. Rev. Lett.* **106** 103002
- [9] Lablanquie P et al 2011 Properties of hollow molecules probed by single-photon double ionization *Phys. Rev. Lett.* **106** 063003
- [10] Huttula S-M, Lablanquie P, Andric L, Palaudoux J, Huttula M, Sheinerman S, Shigemasa E, Hikosaka Y, Ito K and Penent F 2013 Decay of a $2p$ Inner-Shell Hole in an Ar^+ ion *Phys. Rev. Lett.* **110** 113002
- [11] Lablanquie P, Penent F and Hikosaka Y 2016 Multi-electron coincidence spectroscopy: double photoionization from molecular inner-shell orbitals *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49** 182002
- [12] Palaudoux J et al 2015 Valence Auger decay following $3s$ photoionization in potassium *Phys. Rev. A* **92** 012510
- [13] Lablanquie P, Sheinerman S, Andric L, Palaudoux J, Hikosaka Y, Ito K and Penent F 2012 Post collision interaction probed by multi-electron coincidences: application to the Ar $2s$ inner-shell photoionization *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185** 198–203
- [14] Eland J H D, Feifel R and Edvardsson D 2004 Single and double photoelectron spectroscopy of atomic mercury¹ *J. Phys. Chem. A* **108** 9721–5
- [15] Linusson P, Takahashi O, Ueda K, Eland J H D and Feifel R 2011 Structure sensitivity of double inner-shell holes in sulfur-containing molecules *Phys. Rev. A* **83** 022506
- [16] Andersson J, Beerwerth R, Linusson P, Eland J H D, Zhaunerchyk V, Fritzsche S and Feifel R 2015 Triple ionization of atomic Cd involving $4p^1$ and $4s^1$ inner-shell holes *Phys. Rev. A* **92** 023414
- [17] Andersson J et al 2017 Auger decay of $4d$ inner-shell holes in atomic Hg leading to triple ionization *Phys. Rev. A* **96** 012505
- [18] Lablanquie P et al 2017 Multi-electron coincidence spectroscopy: triple Auger decay of Ar $2p$ and $2s$ holes *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* in press (<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.04.003>)
- [19] Carniato S et al 2015 Single photon simultaneous K-shell ionization and K-shell excitation: I. Theoretical model applied to the interpretation of experimental results on H_2O *J. Chem. Phys.* **142** 014307
- [20] Carniato S et al 2015 Single photon simultaneous K-shell ionization and K-shell excitation: II. Specificities of hollow nitrogen molecular ions *J. Chem. Phys.* **142** 014308
- [21] Penent F et al 2015 Double core hole spectroscopy with synchrotron radiation *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204** 303–12
- [22] Penent F et al 2014 Molecular single photon double K-shell ionization *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **196** 38–42
- [23] Hikosaka Y, Lablanquie P, Penent F, Shigemasa E, Eland J H D and Ito K 2010 Two-electron emissions on atomic photoabsorption studied by multi-electron coincidence spectroscopy *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181** 121–4
- [24] Khalal M A et al 2017 $4d$ -inner-shell ionization of Xe^+ ions and subsequent Auger decay *Phys. Rev. A* **96** 013412
- [25] Huttula M, Huttula S-M, Lablanquie P, Palaudoux J, Andric L, Eland J H D and Penent F 2011 Spectroscopy of triply and quadruply ionized states of mercury *Phys. Rev. A* **83** 032510

- [26] Bowen I S 1928 Series spectra of potassium and calcium *Phys. Rev.* **31** 497–502
- [27] Bowen I S 1934 The Spectra of Potassium, K IV and K V, and of Calcium Ca V and Ca VI *Phys. Rev.* **46** 791–2
- [28] Kruger P G and Phillips L W 1937 The Spectra of K III, Ca IV, and Sc V, and their relation to the spectra of other ions in the isoelectronic sequence Cl I to Mn IX *Phys. Rev.* **51** 1087–9
- [29] Tomboulia D H 1938 The spectra of Rb III and Sr IV *Phys. Rev.* **54** 350–4
- [30] Finkelburg W and Humbach W 1955 Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen *Naturwissenschaften* **42** 35–7
- [31] Persson W and Wahlström C-G 1985 Spectrum of Rb IV *Phys. Scr.* **31** 487–505
- [32] Sansonetti J E 2008 Wavelengths, transition probabilities, and energy levels for the spectra of potassium (K I through K XIX) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37** 7
- [33] Sansonetti J E 2006 Wavelengths, transition probabilities, and energy levels for the spectra of rubidium (Rb I through Rb XXXVII) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35** 301
- [34] Pettersen K, Ekberg J O, Martinson I and Reader J 2007 The spectrum of singly ionized potassium, K II *Phys. Scr.* **75** 702–11
- [35] Alna'Washi G A, Lu M, Habibi M, Esteves-Macaluso D, Wang J C, Phaneuf R A, Kilcoyne A L D, Cisneros C and McLaughlin B M 2014 Valence-shell single photoionization of chlorine-like K^{2+} ions: experiment and theory *Phys. Rev. A* **90** 023417
- [36] Liu X-J, Miao Q, Gel'mukhanov F, Patanen M, Travnikova O, Nicolas C, Ågren H, Ueda K and Miron C 2014 Einstein–Bohr recoiling double-slit gedanken experiment performed at the molecular level *Nat. Photon.* **9** 120–5
- [37] Kruit P and Read F H 1983 Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier *J. Phys. E* **16** 313–24
- [38] Ito K, Penent F, Hikosaka Y, Shigemasa E, Suzuki I H, Eland J H D and Lablanquie P 2009 Application of a simple asynchronous mechanical light chopper to multielectron coincidence spectroscopy *Rev. Sci. Instrum.* **80** 123101
- [39] Anon Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (Berkeley, CA: University of California)
- [40] Parpia F A, Fischer C F and Grant I P 1996 GRASP92: a package for large-scale relativistic atomic structure calculations *Comput. Phys. Commun.* **94** 249–71
- [41] Fritzsche S 2001 Ratip? A toolbox for studying the properties of open-shell atoms and ions *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114–116** 1155–64
- [42] Fritzsche S 2012 The Ratip program for relativistic calculations of atomic transition, ionization and recombination properties *Comput. Phys. Commun.* **183** 1525–59
- [43] Niskanen J et al 2009 Core level absorption of laser-excited Rb and Cs atoms *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **42** 175001
- [44] Anon Sugar J and Corliss C 1985 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** 1–664
- [45] de Bruin T L 1929 Über das zweite Funkenspektrum des Kaliums, K III *Z. Phys.* **53** 658–64
- [46] Ekefors E 1931 Vakuumfunkspektren von Kalium und Calcium im Gebiete 100 bis 1100 Å *Z. Phys.* **71** 53–88
- [47] Reader J and Epstein G L 1972 Analysis of the spectrum of doubly ionized rubidium (Rb III) *J. Opt. Soc. Am.* **62** 1467
- [48] Hansen J E, Persson W and Valind S 1972 On the spectrum of doubly ionized rubidium, Rb III *Phys. Lett. A* **42** 275–6
- [49] Lundqvist M, Baltzer P, Karlsson L and Wannberg B 1994 High-resolution monochromatized He II α -excited photoelectron spectrum of Ar between 28 and 40.8 eV *Phys. Rev. A* **49** 277–82
- [50] Kikas A, Osborne S J, Ausmees A, Svensson S, Sairanen O-P and Aksela S 1996 High-resolution study of the correlation satellites in photoelectron spectra of the rare gases *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **77** 241–66
- [51] Hall R I, Aivaldi L, Dawber G, Rutter P M, MacDonald M A and King G C 1989 Observation of the argon photoelectron satellites near threshold *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 3205–16
- [52] Wilson N J, Hibbert A and Bell K L 2000 Oscillator Strengths for K III, Ca IV and Sc V *Phys. Scr.* **61** 603–10

