Étude du spectre en énergie des électrons éjectés de la molécule de gaz carbonique par impact d'atomes d'hélium dans les états $2\ 1S$ et $2\ 3S$ et de néon dans les états $3P2$ et $3P0$

F. Tuffin, G. Le Coz, J. Peresse

► To cite this version:

F. Tuffin, G. Le Coz, J. Peresse. Étude du spectre en énergie des électrons éjectés de la molécule de gaz carbonique par impact d'atomes d'hélium dans les états $2\ 1S$ et $2\ 3S$ et de néon dans les états $3P2$ et $3P0$. Journal de Physique Lettres, 1981, 42 (2), pp.25-29. 10.1051/jphyslet:0198100420202500 . jpa-00231866

HAL Id: jpa-00231866

<https://hal.science/jpa-00231866>

Submitted on 1 Jan 1981

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.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE-LETTRES

J. Physique — LETTRES 42 (1981) L-25 - L-29

15 JANVIER 1981, PAGE L-25

Classification
Physics Abstracts
34.50H

Étude du spectre en énergie des électrons éjectés de la molécule de gaz carbonique par impact d'atomes d'hélium dans les états 2^1S et 2^3S et de néon dans les états $3P_2$ et $3P_0$

F. Tuffin, G. Le Coz et J. Peresse

Laboratoire de Physique des Collisions Electroniques et Atomiques (*)
Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Bretagne Occidentale, 29200 Brest, France

(Reçu le 6 octobre 1980, accepté le 27 novembre 1980)

Résumé. — Les auteurs ont étudié l'ionisation Penning de la molécule de gaz carbonique par impact d'hélium excité dans les états 2^1S et 2^3S et de néon excité dans les états $3P_2$ et $3P_0$. Une attention particulière est portée sur la séparation en énergie et sur le peuplement des différents niveaux vibrationnels. Les différences entre l'ionisation Penning et la photoionisation sont soulignées.

Abstract. — The authors report experiments on Penning Ionization of CO_2 by metastable helium and neon. We pay particular attention to energy separation and population of different vibrational levels. The discrepancy between Penning ionization and photoionization results are emphasized.

1. Introduction. — L'ionisation Penning se produit lorsqu'un atome excité X^* entre en interaction avec une cible Y aux énergies thermiques, l'énergie d'excitation de X étant supérieure au potentiel d'ionisation de Y . Dans le cas où Y est une molécule, l'ion créé Y^+ peut se trouver dans différents niveaux électroniques et vibrationnels. On peut donc symboliser le processus précédent au moyen de la relation :

où E_{e1} est l'énergie de l'électron éjecté et où $\delta(E_{e1}, i, v)$ mesure un transfert d'une partie de l'énergie cinétique relative des deux partenaires avant la collision en énergie interne.

Le modèle qui s'est révélé le plus fructueux pour l'étude de ce processus est le modèle à 2 états [1, 2]. La voie d'entrée est représentée dans le cadre de l'hypothèse de Born-Oppenheimer par le potentiel $V^*(R)$ et la voie de sortie par le potentiel $V^+(R)$.

La transition $V^* \rightarrow V^+$ pouvant s'effectuer pour n'importe quelle valeur de la distance projectile-cible

nous avons un problème d'étude de la dynamique d'un processus d'autoionisation moléculaire. Remarquons également que les caractéristiques de la collision vont dépendre de la probabilité d'ionisation en fonction de la distance R : $P(R) = \Gamma(R)/\hbar$ où $\Gamma(R)$ est l'élément de matrice caractérisant l'interaction de l'état discret et du continuum.

Le mouvement des électrons étant rapide par rapport au mouvement des noyaux, on peut admettre que l'on a conservation de l'énergie cinétique relative au cours de la collision. On peut donc écrire :

$$E_{e1}(R) = V^*(R) - V^+(R)$$

et

$$E_i(\infty) + V^*(\infty) - V^*(R) = E_j(R, \infty) + V^+(\infty) - V^+(R)$$

où E_{e1} est l'énergie de l'électron éjecté, $E_i(\infty)$ et $E_j(R, \infty)$ sont respectivement les énergies cinétiques relatives des particules lourdes dans la voie d'entrée et de sortie, les deux partenaires de la collision étant infiniment éloignés les uns des autres.

Si l'on pose

$$E_0 = V^*(\infty) - V^+(\infty)$$

(*) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., n° 256.

on a

$$E_{ei}(R) = E_0 + |E_i(\infty) - E_j(R, \infty)| = E_0 + \Delta$$

où dans l'expression précédente E_0 est l'énergie des électrons éjectés que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas de transfert d'énergie cinétique relative en énergie interne.

Ce modèle simple permet donc de comprendre pourquoi la distribution en énergie des électrons éjectés qui dépend des trois fonctions $V^*(R)$, $V^+(R)$ et $I(R)$ permet d'obtenir des renseignements sur la dynamique de la collision et d'expliquer qualitativement les principaux faits expérimentaux. On peut ainsi comprendre pourquoi le peuplement des différents niveaux électroniques de l'ion créé est différent de celui obtenu par photoionisation, l'ionisation Penning pouvant être une source de nouvelles transitions laser [3]. On peut également comprendre pourquoi dans la plupart des cas les niveaux vibrationnels d'un état électronique déterminé sont peuplés en accord avec les coefficients de Franck-Condon. Ce modèle conduit également à l'interprétation de l'ionisation Penning comme un processus d'échange avec conservation du spin total, d'où la possibilité de réalisations de sources d'électrons polarisés [4, 5].

Or, dans le cadre d'études précédentes [6, 7] nous avons montré l'existence d'anomalies par rapport aux prédictions de ce modèle théorique dans les spectres des électrons éjectés des molécules N_2 et CO . Nos études expérimentales ont montré que la molécule cible N_2 ou CO était déformée par l'approche de l'atome excité ce qui entraîne une modification de l'écartement entre certains niveaux vibrationnels ainsi que du peuplement de ces niveaux. Nous avons voulu vérifier ce point sur une molécule plus compliquée : la molécule linéaire de gaz carbonique dans laquelle nous retrouvons des liaisons du même type que les précédentes.

L'ionisation Penning de cette molécule a déjà été étudiée par V. Cermak [9] au moyen d'une technique du même type que la nôtre. Cet auteur s'est essentiellement concentré sur la détermination des écarts en énergie ΔE en utilisant les quatre métastables $He(2^1S, 2^3S)$ et $Ne(3^1P_2, 3^1P_0)$. C. E. Brion et coll. [10] ont essentiellement étudié les populations des différents niveaux électroniques de l'ion créé CO_2^+ .

Ces auteurs ont également fait remarquer que V. Cermak avait attribué la structure à 2,5 eV à l'ionisation de l'état $B^2 \Sigma_u^+$ par $He^*(2^1S)$ alors qu'en fait il s'agit de l'ionisation de l'état $A^2 \Pi_u$ par $He^*(2^3S)$. Remarquons cependant que les spectres de ces auteurs présentent une croissance importante du bruit de fond aux basses énergies. Une nouvelle étude fournissant à la fois les déplacements en énergie ΔE des différents niveaux, les probabilités relatives d'ionisation sur les niveaux électroniques, ainsi que, lorsque cela est possible, l'écartement et les probabilités de transitions vibrationnelles s'avère donc nécessaire,

cette étude ayant pour but la recherche d'éventuelles différences avec les résultats obtenus par photoionisation.

2. Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental utilisé est semblable à celui déjà décrit dans un travail antérieur [8].

Les atomes excités utilisés sont dans des états métastables ce qui permet d'utiliser la technique des faisceaux croisés. Les atomes excités sont créés par bombardement électronique d'un faisceau d'hélium ou de néon formé par passage dans une pastille multicapillaire. L'énergie des électrons utilisés est comprise entre 40 et 100 eV ce qui permet de modifier les rapports $2^1S/2^3S$ et $3^1P_2/3^1P_0$ et d'identifier sans ambiguïté les différentes séries de structures.

Après extraction des particules chargées, ce faisceau entre en interaction avec le faisceau cible dans une deuxième chambre de collision. Les électrons éjectés au cours de l'interaction dans un angle de 30° autour de 80° sont d'abord retardés par un potentiel variant linéairement avec le temps dans un domaine de 10 V et ensuite sont analysés en énergie au moyen d'un sélecteur électrostatique 127° . La détection de ces électrons au moyen d'un Channeltron donne des signaux qui sont amplifiés et accumulés dans un multicanal. Chaque canal correspond à un potentiel de retardement particulier. L'ensemble des 1 024 canaux est balayé une fois toutes les 3 s. On obtient ainsi le spectre des électrons éjectés en fonction de leur énergie.

3. Résultats expérimentaux. — Les figures 1 et 2 présentent de tels spectres, des électrons éjectés au cours de l'ionisation Penning de CO_2 par les métastables 3^1P_2 et 3^1P_0 du néon et 2^3S et 2^1S de l'hélium respectivement.

Ces deux spectres montrent déjà un peuplement sensiblement différent des niveaux vibrationnels selon la nature du projectile. On obtient un plus grand nombre de niveaux vibrationnels dans le cas du néon que dans celui de l'hélium. Ce peuplement est également différent de celui obtenu par photoionisation.

Le tableau I présente les déplacements en énergie ΔE obtenus par impact des deux métastables de l'hélium. On observera dans la plupart des cas un bon accord avec les résultats de V. Cermak [9] et de C. E. Brion et coll. [10]. Les ΔE sont en général négatifs. Le tableau II donne les probabilités relatives d'ionisation sur les différents niveaux électroniques de CO_2^+ , on compare également avec les résultats obtenus par photoionisation. Nos résultats expérimentaux sont, en général, en assez bon accord avec ceux de C. E. Brion. L'écart important dans le cas de l'état $A^2 \Pi_u$ n'est en effet qu'apparent. Il faudrait ainsi retrancher de notre résultat la contribution de la série $He^*(2^1S)/CO_2^+(B^2 \Sigma_u^+)$. Si l'on admettait que cette contribution est la même que celle de la série

IONISATION PENNING DE CO₂ PAR LES
METASTABLES 3³P₂ ET 3³P₀ DU NEON.

Fig. 1. — Spectre en énergie des électrons éjectés de la molécule CO₂, par impact d'atomes de néon dans les états métastables 3³P₂ et 3³P₀.

[Penning ionization of CO₂ by neon 3³P₂ and 3³P₀ metastables.]

IONISATION PENNING DE CO₂ PAR LES
METASTABLES 2³S ET 2¹S DE L'HELIUM.

Fig. 2. — Spectre en énergie des électrons éjectés de la molécule CO₂ par impact d'atomes d'hélium dans les états métastables 2³S et 2¹S.

[Penning ionization of CO₂ by helium 2¹S and 2³S metastables.]

Tableau I. — *Déplacements en énergie ΔE.*
[Energy shifts ΔE.]

ETAT de CO ₂ ⁺	CERMAK et coll. (9)	C.E. BRION et coll. (10)	Présent travail
X ² Π _g	- 25 (2 ³ S)	- 11 (2 ³ S)	+ 13 (2 ³ S)
	- 60 (2 ¹ S)		- 60 (2 ¹ S)
A ² Π _u	- 90 (2 ¹ S)	- 22 (2 ³ S)	- 20 (2 ³ S)
B ² Σ _u ⁺	- 45 (2 ³ S)	- 41 (2 ³ S)	0 (2 ³ S)
	- 150 (2 ¹ S)		
C ² Σ _g ⁺	- 65 (2 ³ S)	- 43 (2 ³ S)	- 44 (2 ³ S)
	- 185 (2 ¹ S)		- 167 (2 ¹ S)

Tableau II. — *Probabilités d'ionisation sur les différents niveaux électroniques de CO₂⁺.*

[Ionization probabilities of different electronic levels of CO₂⁺.]

AUTEURS	METHODES	ETATS			
		X ² Π _g	A ² Π _u	B ² Σ _u ⁺	C ² Σ _g ⁺
C.E. BRION et coll. (10)	PHOTOIONISATION	100 ± 10	80 ± 15	131 ± 20	15 ± 4
D.C. FROST et coll. (11)	"	100	88	135	19
J.A.R. SAMSON et coll. (12)	"	100	90	130	13
J.L. BAHR et coll. (13)	"	100	41	114	16
C.E. BRION et coll. (10)	PENNING 2 ³ S	100 ± 10	191 ± 25	216 ± 40	111 ± 10
PRESENT TRAVAIL	"	100	325 *	104	125
PRESENT TRAVAIL	PENNING 2 ¹ S	100			104

* Avec une contribution de la série He⁺(2¹S) / CO₂(B²Σ_u⁺)

He* (2^3S)/CO $_2^+$ ($B^2\Sigma_u^+$) on obtient, non plus 325, mais 220 en bon accord avec C. E. Brion.

On observera surtout des différences très sensibles avec les résultats obtenus par photoionisation en particulier en ce qui concerne les états $A^2\Pi_u$ et $C^2\Sigma_g^+$. Ces résultats montrent bien que l'ionisation Penning ne peut être interprétée comme un processus direct à savoir une désexcitation radiative de l'état métastable suivie d'une photoionisation.

Le tableau III donne d'une part les écarts en énergie entre les niveaux vibrationnels des différents états électroniques et d'autre part les populations relatives de ces différents niveaux. En ce qui concerne les résultats de V. Cermak et C. E. Brion, il s'agit des résultats que nous avons estimés nous-mêmes à partir de leurs courbes expérimentales. L'accord est assez bon entre ces différents résultats. Ce qui semble bien établi, c'est qu'alors que par photoionisation le niveau $v = 3$ de l'état $A^2\Pi_u$ est le plus peuplé, par ionisation Penning il s'agit du niveau $v = 2$.

Tableau III. — *Espacement entre les différents niveaux vibrationnels de CO $_2^+$.*

[Energy differences between various vibrational levels of CO $_2^+$.]

Méthode	Etat de l'ion CO $_2^+$					
	X $^2\Pi_g$		A $^2\Pi_u$			B $^2\Sigma_u^+$
	0 - 1	0 - 1	1 - 2	2 - 3	3 - 4	0 - 1
Penning He 2^3S	168 ± 15	140 ± 15	141 ± 15	133 ± 15	137 ± 15	193 ± 15
Présent travail	en meV		en meV			en meV

En ce qui concerne les écarts en énergie, nous obtenons des valeurs en bon accord avec celles obtenues par photoionisation [14]. D. W. Turner et coll. ont obtenu, pour l'état $A^2\Pi_u$ une séparation de 150 meV. En ce qui concerne l'état $B^2\Sigma_u^+$ l'accord avec les résultats de photoionisation est moins bon puisque à l'aide de cette technique on obtient une séparation de 150 meV et de 193 meV par ionisation Penning.

4. **Discussion.** — Le fait que dans le cas de l'ionisation Penning de la molécule CO $_2$ par les métastables du néon on obtienne un peuplement des niveaux vibrationnels de l'état fondamental X $^2\Pi_g$ de CO $_2^+$ très différent de celui obtenu par photoionisation peut s'expliquer par l'existence d'un niveau excité autoionisant de CO $_2$ résonnant avec Ne ($3P_2$). Par photoionisation seuls sont pratiquement peuplés les niveaux $v = 0$ et $v = 1$. Par ionisation Penning

Tableau IV. — *Probabilités de transition vibrationnelle.*

[Vibrational transition probabilities.]

Méthodes	Etat de l'ion CO $_2^+$							
	X $^2\Pi_g$		A $^2\Pi_u$				B $^2\Sigma_u^+$	
	0	1	0	1	2	3	4	0
C.E. Brion et coll. (10) Photoionisation			34	76	100	92	61	
V. Cermak (9) Penning He 2^3S			51	100	51	32	14	
C.E. Brion et coll. (10) Penning He 2^3S			60	100	90	50	30	
Présent travail Penning He 2^3S	100	26	52	100	88	62	38	100

on observe un peuplement important jusqu'à au moins $v = 5$.

En ce qui concerne l'ionisation Penning par l'hélium dans les états 2^1S et 2^3S nous avons mis l'accent contrairement aux deux autres auteurs sur les niveaux vibrationnels (écartement et peuplement) des niveaux électroniques de CO $_2^+$. Des différences de peuplement avec des écartements identiques ont été observées dans le cas de l'état $A^2\Pi_u$. Par contre dans le cas de l'état $B^2\Sigma_u^+$ on met en évidence un écartement différent de celui observé par photoionisation. Dans le premier cas la différence peut s'interpréter par l'intermédiaire de l'hypothèse de l'existence d'un niveau autoionisant de CO $_2$ se dissociant en un électron et un ion dans l'état $A^2\Pi_u$. Dans le deuxième cas on est obligé d'admettre la possibilité d'une perturbation de la molécule cible par l'approche de l'hélium dans l'état 2^3S , cette perturbation entraînant une modification de la vibration de la liaison C—O par exemple. Cette perturbation étant facilitée par une longue durée de vie du complexe formé au cours de la collision.

Une autre hypothèse possible permettant d'expliquer la modification de l'écartement en énergie de certains niveaux vibrationnels consisterait à admettre l'existence d'une violation de l'hypothèse de la verticalité de la transition $V^*(R) \rightarrow V^+(R)$. Les déplacements en énergie étant faibles, ils pourraient résulter d'une telle non-verticalité. Cependant il est difficile d'expliquer pourquoi ceci ne concernerait que certains niveaux électroniques de l'ion créé ou dans certains cas (N $_2$, CO) certains niveaux vibrationnels d'un état électronique donné.

Le premier mécanisme envisagé, à savoir la formation d'un complexe intermédiaire du type (HeCO $_2$) * d'assez longue durée de vie, semble plus probable.

Bibliographie

- [1] CERMAK, V., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33** (1968) 2739.
 - [2] HOTOP, H. and NIEHAUS, A., *Z. Phys.* **215** (1968) 395.
 - [3] SILFVAST, W. T., *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1489.
 - [4] HODGE, L. A., DUNNING, F. B. and WALTERS, G. K., *Rev. Sci. Instrum.* **50** (1979) 1.
 - [5] HODGE, L. A., MORAVEC, T. J., DUNNING, F. B. and WALTERS, G. K., *Rev. Sci. Instrum.* **50** (1979) 5.
 - [6] TUFFIN, F., LE COZ, G. et PERESSE, J., *J. Physique Lett.* **41** (1980) L-109.
 - [7] TUFFIN, F., LE COZ, G. et PERESSE, J., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* (1980) à paraître.
 - [8] TUFFIN, F., LE COZ, G. et PERESSE, J., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-271.
 - [9] CERMAK, V., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 419.
 - [10] BRION, C. E. and YEE, D. S. C., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **12** (1977) 77.
 - [11] FROST, D. C., MCDOWELL, C. A. and VROOM, D. A., non publié.
 - [12] SAMSON, J. A. R., GARDNER, J. L. and MENTALL, J. E., *J. Geophys. Res.* **77** (1972) 5560.
 - [13] BAHR, J. L., BLAKE, A. J., CARVER, J. H., GARDNER, J. L. and KUMAR, V., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **12** (1972) 59.
 - [14] TURNER, D. W. and MAY, D. P., *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1156.
-