

K⁻²V: Un nouvel outil spectroscopique pour l'analyse chimique

S. Carniato¹, P. Selles¹

¹ Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, F-75005 Paris Cedex 05, France

stephane.carniato@sorbonne-universite.fr

Résumé :

Au cours des dernières années, l'étude de la formation des états K⁻² (double lacunes en couche interne) au sein de systèmes atomiques ou moléculaires a été rendue possible grâce à l'utilisation de sources synchrotrons [1,2] par ionisation double à un photon et par ionisation multiple séquentielle [3] grâce à l'utilisation de sources lasers X à électrons libres (XFEL). Plus récemment, un processus original, que nous avons baptisé K⁻²V, a été observé sur C₂H_{2n} (n = 1-3) [4], N₂ [5], H₂O [6], Ne [7], CO₂ [7], SF₆/CS₂[8] et CH₃CN[10]. Les investigations théoriques [4-10] ont révélé des propriétés intéressantes sur le mécanisme de formation des états K⁻²V. Nous avons montré que deux canaux concurrents (direct/conjugué) apparaissent avec des intensités comparables. Le premier canal (processus direct) correspond à l'ionisation dipolaire d'un électron de coeur accompagné d'une excitation monopolaire du second électron de coeur provenant de la même orbitale (1s) vers une orbitale vacante. Le second canal (processus conjugué) correspond à l'excitation dipolaire d'un électron de coeur vers une orbitale vacante accompagnée d'une ionisation d'origine monopolaire du second électron de coeur. Ce processus (K⁻²V) constitue la base d'une nouvelle spectroscopie qui combine à la fois les caractéristiques de la spectroscopie d'absorption X NEXAFS (Near-edge x-ray absorption fine structures) et de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les principales spécificités de cette spectroscopie K⁻²V seront discutées et des résultats récents seront présentés.

Abstract :

In the last few years, double core hole (DCH) K⁻² states have been studied by single photon double core ionization on synchrotron centers [1,2] and by multiple photon ionization [3] on X-ray free electron lasers (XFELs). Closely related to double core ionization, the single photon process where a core electron is ionized while another core electron is excited simultaneously has been recently observed on C₂H_{2n} (n=1-3) series [4], N₂ [5], H₂O [6] and more recently on centrosymmetric CO₂ [7] molecule and Neon atom [8].

Theoretical investigations [5-9] revealed interesting properties on the formation mechanisms of K⁻²V states. It is particularly demonstrated that two competing channels (Direct/Conjugate) appear with comparable intensities. The first one corresponds to the dipolar ionization of a core electron accompanied by monopolar excitation (direct shake-up) of the remaining core electron. The second one corresponds to the dipolar excitation of a core electron to a vacant orbital accompanied by monopolar shake-off of the other core electron (conjugate shake-up process).

This K⁻²V spectroscopy provides a new insight on double core-hole states that combines the characters of both XPS and near-edge X-ray absorption fine structures (NEXAFS) spectroscopy. The various specificities of K⁻²V vs K⁻¹V(NEXAFS)/ K⁻¹(XPS) spectroscopies will be discussed and recent results will be presented.

[1] P. Lablanquie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 106, 063003 (2011), [2] P. Lablanquie *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 110, 163001 (2013), [3] R. Santra, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 103, 013002 (2009), [4] M. Nakano *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 111, 123001 (2013), [5] S. Carniato *et al.* *J. Chem. Phys.* 142, 014308 (2015), [6] S. Carniato *et al.*, *J. Chem. Phys.* 142, 014307 (2015), [7] S. Carniato *et al.*, *Phys. Rev. A.* 94, 013416 (2016), [8] G. Goldsztejn *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 117, 133001 (2016), [9] R. Feifel *et al.*, *Scientific reports (Nature)*, 7, 13317 (2017), [10] D. Koulantianos *et al.*, *J. of Chem. Phys.*, 149, 134313 (2018)