

**CONSTRUCTION ET MISE AU POINT D'UN SPECTROMÈTRE
PHOTOÉLECTRONIQUE À COINCIDENCE PHOTOION-PHOTOÉLECTRON
POUR L'ÉTUDE SÉLECTIVE D'ESPÈCES CHIMIQUES TRANSITOIRES**

THESE

présentée à

L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE ZÜRICH

pour l'obtention du titre de

Docteur ès sciences naturelles

par

BENOIT REGIS TURIN

chimiste dipl. EPFZ

né le 21 mars 1957

originaire de Muraz-Collombey (VS)

Acceptée sur proposition

du Professeur Dr. J.F.M. Oth, rapporteur

du Professeur Dr. M. Quack, corapporteur



1989



RESUME

Nous avons procédé à la construction d'un spectromètre photoélectronique à coïncidence photoion-photoélectron destiné à l'étude sélective d'espèces transitoires en phase gazeuse. Après avoir passé en revue les radicaux organiques étudiés jusqu'ici par spectroscopie photoélectronique, nous avons montré l'importance et les difficultés expérimentales rencontrées dans l'application de cette méthode aux espèces transitoires. Le principe de la spectroscopie de coïncidence photoion-photoélectron est exposé; les particularités des différents appareillages de coïncidence décrits sont présentées et les détails conceptuels des composants de l'instrument développé sont exposés.

Une source de radiation VUV de haute intensité a été construite. Une décharge d.c. dans l'hélium (100-300 mA) et confinée dans un capillaire, est maintenue entre deux électrodes de tantale. La source refroidie par circulation d'eau comprend trois niveaux de pompage différentiel. Les caractéristiques opérationnelles de la lampe à décharge sont présentées. Les détails concernant la conception et la construction de la source sont exposés.

Une source de radiation VUV polarisée, de conception similaire, a été développée; elle permet la mesure de distributions angulaires de photoélectrons. La radiation polarisée est produite par triple ou quadruple réflexion sur des miroirs d'or. Le polariseur peut être tourné, le corps de la lampe étant fixe. Un dispositif de mesure du degré de polarisation a également été développé. La source VUV polarisée, le dispositif d'analyse de la polarisation et leur intégration respective dans le fonctionnement du spectromètre font l'objet d'une description détaillée.

L'instrument comprend un analyseur électrostatique à secteur sphérique, un dispositif de blindage magnétique, un multiplicateur d'électrons secondaires, un détecteur à multicanal, un spectromètre de masse quadrupolaire, un système d'acquisition de données contrôlé par un ordinateur ainsi qu'une station de préparation de mélanges gazeux. La chambre de collision radiation VUV-échantillon est pompée différentiellement afin de réduire les risques de contamination. Toutes les parties sensibles (analyseur, chambre de collision, photocathode) sont

maintenues à haute température pendant les mesures. La résolution obtenue est d'env. 20 meV pour une énergie d'analyse de 1 eV.

Les espèces transitoires peuvent être générées par pyrolyse flash de pré-curseurs adéquats ou par réactions entre atomes de fluor et substances organiques. Une cellule d'effusion à haute température permet l'étude de substances peu volatiles. Au stade actuel du développement de l'instrument, le spectromètre de masse sert à la caractérisation des substances présentes dans la chambre de collision et à l'optimisation des conditions de production des espèces transitoires.

Les résultats des premières mesures de distributions angulaires effectuées sur les gaz rares argon, krypton et xénon sont présentés.

SUMMARY

The work described in this thesis is concerned with the design and construction of a photoion-photoelectron coincidence spectrometer for the investigation of transient species in the gas phase. The significance of the application of UPS to transients and the experimental difficulties are reviewed. The organic free radicals studied up to now by this technique are listed. The basic theory of coincidence spectroscopy is presented and some technical details of the coincidence instruments are discussed. The design details pertaining to the spectrometer's construction are summarized.

A VUV light source producing high intensity resonance radiation from helium has been built. A capillary-confined d.c. discharge (100–300 mA) is maintained between two tantalum electrodes. The water-cooled lamp comprises three stages of differential pumping. Design and constructional details are presented and the operational characteristics are discussed.

A polarized radiation source has been designed and built in view of angle-resolved UPS measurements. Plane polarized radiation is produced by a 3- or 4-fold reflection on gold coated mirrors. The polariser can be rotated, the lamp body being fixed. A polarization analyzer has also been developed. Details concerning the construction of the polarized source and the polarization analyzer, together with their integration in the overall operation of the spectrometer, are given.

The multipurpose instrument comprises a large, magnetically shielded spherical sector deflection analyzer, a single electron detector, an electron multidetector system, a quadrupole mass spectrometer, a dedicated computer system and a gas handling system. The spectrometer is equipped with three pumping units, the collision (light-sample) chamber being pumped separately in order to retard contamination; furthermore all the sensitive parts (collision chamber, analyzer, photocathode) can be held at elevated temperatures during the measurements. The instrument is shown to reach an energy resolution of ~ 20 meV at a pass energy of 1 eV.

The transient species can be produced by either flash vacuum pyrolysis of adequate precursors or H-atom abstraction reactions. Less volatile samples can be investigated using a high temperature effusion cell. At the present stage of the development of the instrument, the quadrupole mass spectrometer is used to characterize the species present in the collision chamber and to optimize the transients' production.

The results of the first angle-resolved measurements carried out on the rare gases argon, xenon and krypton are presented.