

## Recherche de nouveaux outils instrumentaux Spectroscopie Interférométrique par ionisation IR+VUV de molécules refroidies par détente Supersonique.

Projet ANR FTID IR-VUV

F. Kwabia-Tchana, L. Manceron, L. Vettier

Collaboration avec :

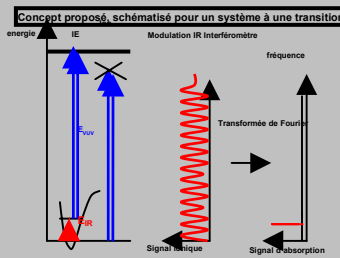
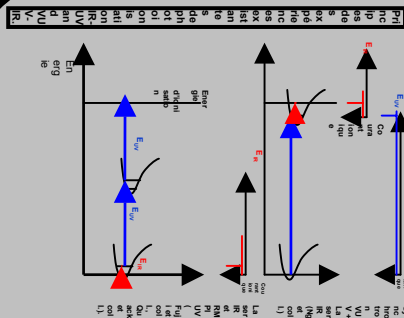
P. Roy Ligne AILES Synchrotron Soleil

CNRS-Paris XI Laboratoire de Photophysique Moléculaire

Paris XII-CNRS Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

**Objectif :** Mise au point d'un nouveau dispositif pour l'observation du spectre d'absorption rovibrationnel ou rovibronique de molécules dans une détente supersonique. Le refroidissement important causé par la détente adiabatique d'un gaz fournit un milieu idéal pour l'étude de molécules flexibles ou comportant de nombreux niveaux de vibration de basse énergie, pour l'étude de molécules réactives ou l'étude de complexes ou agrégats faiblement liés. Beaucoup de méthodes spectroscopiques ont été appliquées (PE, micro-onde, LIF) mais aucune de ces techniques n'est à la fois aussi généralement applicable et riche en information structurale comme la spectroscopie infrarouge. Celle-ci s'effectue classiquement par détection photométrique de l'absorption photonique, mais les dispositifs existants actuellement souffrent soit d'un manque de sensibilité (FTIR), soit d'une couverture spectrale très limitée (lasers IR). De plus, les mesures photométriques intègrent la totalité des absorptions des espèces présentes. La méthode de double résonance IR-UV utilisant des lasers IR et UV pour photoioniser et détecter sélectivement des espèces comportant des états relais contourne cette difficulté, mais est restreinte par nature à un nombre limité de systèmes et à des résolutions ou des domaines restreints.

**Proposition :** tirer partie d'un avantage unique d'un centre synchrotron, qui sera de pouvoir combiner photons IR et VUV, produits de façon synchrone sur un large domaine d'énergie, pour mettre au point un instrument permettant d'effectuer une photoionisation à deux couleurs IR-VUV. Première étape: faisabilité d'une expérience de photoionisation à deux couleurs IR + VUV, en utilisant le faisceau IR de sortie d'un interféromètre pour détecter une modulation du courant ionique reflétant celle induite sur la population de molécules vibrationnellement excitées de l'état relais. Cette méthode serait applicable à tout système polyatomique et pourrait combiner le potentiel de sensibilité et détection sélective de la spectrométrie de masse aux facultés traditionnelles de la spectroscopie par Transformée de Fourier : possibilités de grand domaine spectral et de haute résolution (HR).



### Ordres de grandeur pour FTID-IR + VUV

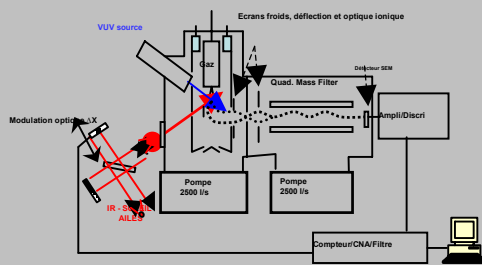
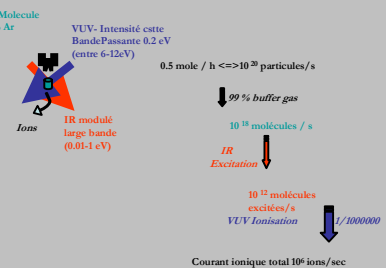


Schéma de l'appareillage

### Vues actuelles de la construction des systèmes et d'optique-filtrage et détection ionique



#### Avantages attendus

- Détection doublement sélective :
  - 1) Energies d'ionisation très différentes d'une molécule à l'autre en regard de la bande passante des photons VUV.
  - 2) Tri en masse possible, la détection est fixée sur un rapport Masse / Charge donné  $\Rightarrow$  agrégats moléculaires, études isotopiques simplifiées lorsque une distribution d'espèces est présente (distribution isotopique naturelle, distribution d'espèces chimiquement différentes dans le milieu.)
- Détection élevée. Le signal détecté ne provient que des ions produits (Zero Background technique)
- Possibilité d'utiliser les temps rapides de la détection ionique pour études dynamiques.

#### Difficultés attendues

- Analyse des Intensités absolues plus complexe (section efficace intrabande peu dépendante de la résolution, interbandes plus difficile)
- Coût / Complexité faisabilité avec sources de laboratoire disponibles à des longueurs d'onde discrètes, généralisation
  - $\Rightarrow$  Nécessité de construire une ligne VUV basse résolution ( $\Delta\lambda/\lambda = 100 \text{ cm}^{-1} / 100000 \text{ cm}^{-1}$ ) couplée à l'expérience
- Importance d'éliminer le deuxième ordre et la lumière diffusée (stray light) (ionisation directe)
- Processus de fragmentations diminuant la détectivité, mais photoionisation douce...

#### Systèmes étudiés

Pour les premiers tests, molécules aromatiques substitués et molécules halogénées d'intérêt atmosphériques.

Par la suite, parmi les systèmes d'intérêt, chlorures de métaux de transition, métalloènes, diarènes et carbonyles polymétalliques, organométalliques centrosymétriques (dichloro carbonyles, hexaméthyles métalliques), mais cette méthode serait potentiellement applicable à d'autres systèmes étudiés aux LADIR.