



HAL
open science

Dynamique femtoseconde dans des atomes et molécules - précession de spin et dynamique de photoélectrons - transitoires cohérents - dynamique des états excités de l'acétylène

Sébastien Zamith

► **To cite this version:**

Sébastien Zamith. Dynamique femtoseconde dans des atomes et molécules - précession de spin et dynamique de photoélectrons - transitoires cohérents - dynamique des états excités de l'acétylène. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2001. Français. NNT : . tel-00001209

HAL Id: tel-00001209

<https://theses.hal.science/tel-00001209>

Submitted on 13 Mar 2002

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.



Année 2001

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER
TOULOUSE III

THÈSE

présentée pour obtenir

le grade de DOCTEUR EN SCIENCES

spécialité

Physique Atomique et Moléculaire

par

SÉBASTIEN ZAMITH

**DYNAMIQUE FEMTOSECONDE DANS DES
ATOMES ET MOLÉCULES**
PRÉCESSION DE SPIN ET DYNAMIQUE DE PHOTOÉLECTRONS
TRANSITOIRES COHÉRENTS
DYNAMIQUE DES ÉTATS EXCITÉS DE L'ACÉTYLÈNE

M.	Jean-Yves	BIGOT	Rapporteur
M.	Manuel	JOFFRE	Rapporteur
Mme.	Valérie	BLANCHET	
M.	Bertrand	CARRÉ	
Mme.	Dolorès	GAUYACQ	
M.	Bertrand	GIRARD	Directeur de thèse
Mme.	Anne	L'HUILLIER	

REMERCIEMENTS

Cher lecteur, c'est sans doute la seule partie de ma thèse que vous lirez... Hélas pour vous, c'est un exercice dans lequel je ne pense pas briller. Non que je n'ai pas une infinie gratitude envers bon nombre de personnes, mais le problème est bien là : comment remercier avec sincérité sans tomber dans un excès quelconque (pathétique, larmoyant, etc...). En conséquence ces remerciements seront sobres, certes, mais très très sincères.

Tous mes remerciements pour :

Les nombreux membres du laboratoire, son directeur J. Vigué en tête

Les membres du jury : J-Y. Bigot, B. Carré, D. Gauyacq, M. Joffre, A. L'Huillier

L'équipe femto (un très gros merci à tous) : B. de Beauvoir, V. Blanchet, M.A. Bouchène et leur chef bien aimé B. Girard

Les collaborateurs extérieurs :

Pour la Suède : A. L'Huillier, J. Mauritsson, J. Norin , S. Sorensen, J. Andersson, I. Hjelte

Pour l'Allemagne : M. Strehle, U. Weichmann, T. Frohnmeyer

Pour Orsay : S. Boyé, A. Campos, D. Gauyacq

Les "jeunes" : J.M. Coquel, J. Degert, E. Gindensperger, A. Monmayrant, C. Meier, C. Nicole, E. Sokell, S. Stock

Les duo : W. Volondat et L. Polizzi, A. Cloutour et M.F. Rolland

La mécatronique : D. Castex, M. Gianesin, P. Paquier

L'ingénierie : G. Trenec

et bien sûr tous ceux que j'ai pu oublier... mille excuses.

Table des matières

INTRODUCTION	1
I DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	5
I.1 SYSTÈME LASER	5
1.1 Oscillateur Titane-Saphir	5
1.2 Amplificateur régénératif	9
1.3 Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire (NOPA)	12
I.2 DÉTECTION DES PHOTOÉLECTRONS	16
2.1 Les techniques de détection de photoélectrons	18
2.1.1 Temps de vol classique	18
2.1.2 Bouteille Magnétique	19
2.1.3 Spectromètre de photo-électron hémisphérique	20
2.1.4 Imageur	22
2.2 Caractéristiques du système sous vide	22
2.3 Principe de l'imageur	24
2.4 Détecteur	28
2.5 Traitement des images	30
2.6 Résultats	32
2.7 Extensions possibles	37
2.8 Conclusion	38
I.3 Détection des ions	38
II SYSTÈMES ATOMIQUES	39
II.1 POMPE-SONDE DANS LE POTASSIUM	39
1.1 Introduction	39
1.2 Théorie	39
1.2.1 Base stationnaire	40
1.2.2 Formalisme état brillant-noir	41
1.3 Application au doublet de structure fine $4p$ du Potassium	44
1.3.1 Polarisation parallèles	44
1.3.2 Réalisation expérimentale	47
1.3.3 Polarisation perpendiculaires	53
1.4 Étude théorique de la production de paquets d'électrons de spin polarisé	56
1.4.1 Taux de polarisation atomique	56
1.4.2 Taux de polarisation électronique global	58
1.4.3 Taux de polarisation de spin différentiel et distribution angulaire des électrons	62
1.4.3.1 Sonde polarisée π	64
1.4.3.2 Sonde polarisée σ^\pm	65
1.4.4 conclusion	71
II.2 INTERFÉRENCE D'ÉLECTRONS LIBRES	73

II.3	Interferences of ultrashort free electron wavepackets	74
II.4	TRANSITOIRES COHÉRENTS	82
4.1	Introduction	82
4.2	Régime perturbatif	83
4.2.1	Présentation générale	83
4.2.1.1	Théorie	83
4.2.1.1.1	<u>Population de l'état excité</u>	85
4.2.1.1.2	<u>Signal pompe-sonde</u>	90
4.2.1.2	Principe de l'expérience	92
4.2.2	Sonde courte et limitée par TF	95
4.2.2.1	Effet de la dérive de fréquence de la pompe	95
4.2.2.2	Effet de l'écart à la résonance	100
4.2.2.3	Effet de la durée de vie du niveau intermédiaire : Implication pour la détermination de la durée de vie dans une étude pompe-sonde	100
4.2.3	Effet de la durée et de la dérive de fréquence de la sonde	105
4.2.3.1	Effet de la durée	105
4.2.3.2	Effet de la dérive de fréquence de la sonde	105
4.3	Régime non perturbatif	110
4.3.1	Expérience	110
4.3.2	Effet de la moyenne spatiale	112
4.4	Analogie avec l'optique : diffraction de Fresnel	114
4.4.1	Rappel et analogie	114
4.4.2	Zone de Fresnel et mise en forme d'impulsions	116
4.5	Conclusion	120
III PRÉDISSOCIATION DE L'ACÉTYLÈNE AUTOUR DE 9,3 eV		123
III.1	Introduction :	123
III.2	Spectroscopie :	125
III.3	(3+1) REMPI-Photoelectron Spectroscopy of the (3d - 4s) supercomplex of acetylene : The Rydberg-Valence coupling	135
3.1	Introduction	135
3.2	Spectroscopic background	136
3.3	Experiment	141
3.4	Results and discussions	142
3.5	Conclusion	151
III.4	Pompe-sonde Multiphotonique :	152
III.5	Expériences réalisées en excitation VUV (à Lund)	161
5.1	Généralités sur l'intérêt d'impulsions femtoseconde VUV	161
5.2	Dispositif expérimental	164
5.2.1	Impulsion fondamentale et seconde harmonique	164
5.2.2	Génération d'harmoniques	166

5.2.3	Fenêtre de LiF	167
5.2.4	spectromètre de photoélectrons	168
5.2.5	Temps de vol des ions	170
5.3	Résultats bruts et discussion qualitative	174
5.3.1	Détermination des longueurs d'onde	174
5.3.2	Dynamique du spectre de photoélectrons	174
5.3.3	Comparaison des spectres de photoélectrons ns-REMPI et femtoseconde	175
5.3.4	Dynamique observée à la longueur d'onde λ_2	183
5.3.5	Dérive de fréquence	184
5.3.6	Signaux d'ion	185
5.4	Analyse détaillée	188
5.4.1	Ajustement des spectres :	188
5.4.1.1	Spectres de photoélectrons à λ_1	188
5.4.1.2	Spectres de photoélectrons à λ_2	191
5.4.2	Dépendances temporelles :	194
5.4.2.1	Modèle	194
5.4.2.2	Dépendances temporelles à λ_1	199
5.4.2.3	Dépendances temporelles à λ_2	204
III.6	Conclusion	209
CONCLUSION		213
Annexe A : Calcul du signal pompe sonde dans la base des états brillants et noirs		217
Annexe B : What is the effect of coherent transients on a time-resolved signal ?		221
B.1	Motivation	221
B.2	Model	221
B.3	Experiment	223
B.4	Quantum Beating	226
B.5	Conclusion	227
Bibliographie		229

INTRODUCTION

Les deux principaux acteurs de cette thèse sont la matière et la lumière. La matière est présente sous forme d'atomes ou de molécules. Quant à la lumière, elle est présente la plupart du temps sous forme d'impulsions laser courtes.

Dans le cadre de cette thèse, l'interaction de la lumière avec la matière peut être abordée sous deux points de vue. On peut considérer cette interaction comme un outil pour étudier et caractériser des systèmes "mal" connus. L'objet à caractériser pouvant être soit la lumière, soit les systèmes matériels en interaction avec elle. Cette approche suppose bien entendu que l'un des deux partenaires soit le mieux connu possible, en tant qu'objet de référence. Les études de spectroscopie moléculaire tirent par exemple partie de la très bonne définition des caractéristiques d'un laser (fréquence, polarisation, énergie...) pour déduire des informations sur les molécules étudiées : énergie de rotation, vibration, symétrie des états, potentiel d'ionisation... On peut d'un autre côté se baser sur les propriétés connues de cristaux pour mesurer les propriétés de la lumière (polarisation, durée...).

La caractéristique essentielle de la lumière que nous utilisons est qu'elle se présente sous la forme d'impulsions ultracourtes : de l'ordre de la centaine de femtosecondes ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Pour produire de telles impulsions il est nécessaire de recourir à un grand nombre de modes lasers en phase [1, 2]. Des impulsions laser extrêmement courtes et cohérentes peuvent ainsi être obtenues. Nous sommes alors capables avec ces impulsions de définir des intervalles de temps très courts et c'est naturellement vers l'étude d'évolutions temporelles rapides que se focalise l'interaction d'impulsions laser courtes avec des molécules.

C'est ainsi qu'a émergé le concept de femtochimie : les impulsions ultracourtes permettent de "voir en temps réel" le déroulement d'une réaction chimique à l'échelle de temps de la femtoseconde. Le prix Nobel 1999 de chimie attribué à A. Zewail [3] est venu récemment consacrer ce domaine. La dynamique moléculaire est résolue en temps, par exemple par la technique pompe-sonde : une première impulsion "pompe" amène le système dans un état excité qui initie la dynamique (vibration, prédissociation, transfert de charge, conversion interne...). Cette première excitation définit le temps "0" de la dynamique. L'évolution temporelle de l'amplitude de probabilité dans cet état excité est alors sondée par une deuxième impulsion "sonde" dont le décalage temporel par rapport à l'impulsion pompe est contrôlé. L'étape sonde consiste en général en une transition depuis l'état excité vers un état final dont la population est détectée en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde. On peut ainsi en principe être sensible à l'évolution temporelle de la population dans l'état excité. Cette technique requiert que la probabilité d'excitation vers l'état final par l'impulsion sonde varie avec l'évolution de l'amplitude de probabilité dans l'état excité. A travers cette image simplifiée de la technique pompe-sonde, on peut déjà s'interroger sur la signification d'un temps 0 de la dynamique, lorsque les impulsions pompe et/ou sonde ont une durée du même ordre de grandeur que la durée de vie de l'état excité.

Ce type d'expérience pompe-sonde permet de suivre en "temps réel" la vibration de molécules [4–12], la dissociation [13–17] ou encore les transferts de charge [18] ou des conversion internes [19, 20]. Ces différents phénomènes sont illustrés de manière schématique (voire "artistique") dans la figure 1 par des trajectoires sur les surfaces de potentiel (ici représentée dans seulement deux coordonnées) d'une molécule imaginaire.

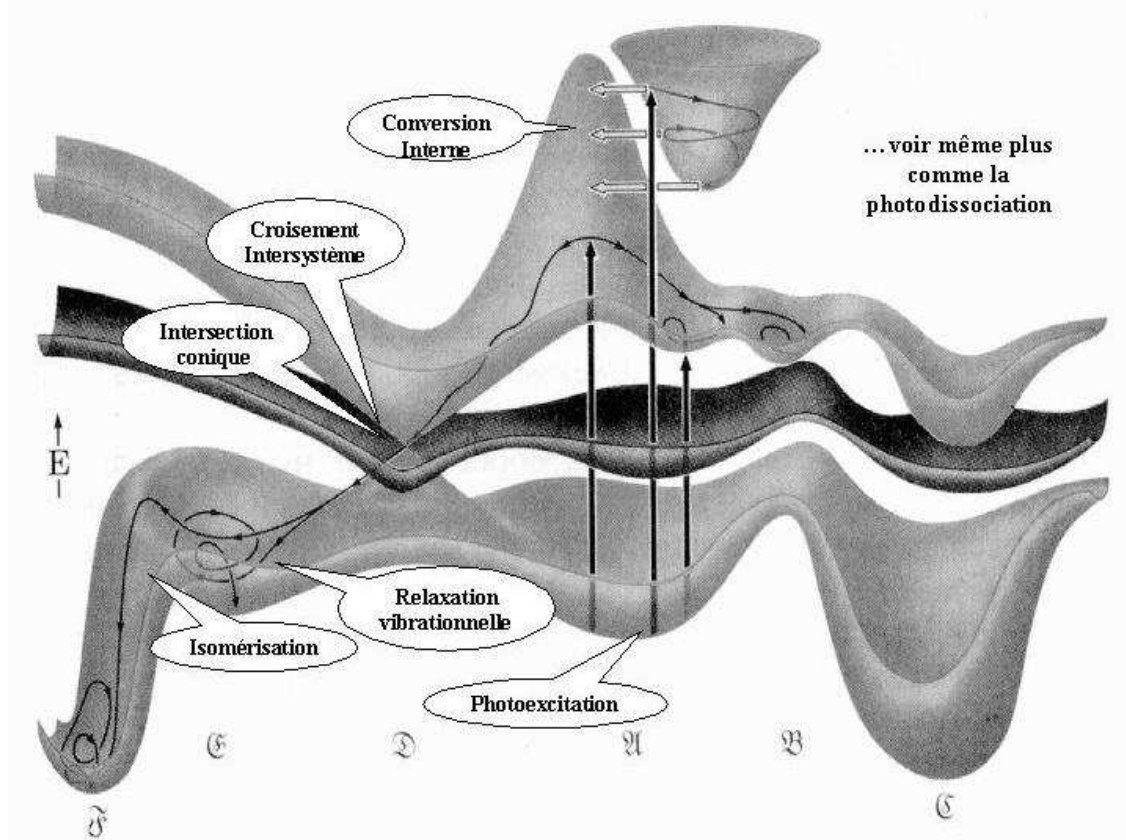


FIG. 1 – Illustration des différents phénomènes dynamiques pouvant apparaître dans une molécule d'après [21]. Seules deux coordonnées sont représentées ici.

La spectroscopie résolue en temps tire sa force de sa capacité à suivre l'évolution de paquets d'onde le long de leur trajectoire sur les surfaces de potentiel moléculaires. Elle permet en particulier de différencier, par un choix approprié de l'étape sonde et/ou par une détection différentielle, différents chemins de réaction ou de dissociation. En effet, alors que la spectroscopie traditionnelle ne permet que de déterminer l'état initial du système juste après excitation, et éventuellement la vitesse de disparition de cet état initial (de la zone Franck-Condon), les méthodes résolues en temps permettent -potentiellement- de suivre toute l'histoire de son évolution.

Dans ces techniques pompe-sonde, le choix de l'étape sonde et donc de la population détectée détermine l'information pouvant être obtenue sur la dynamique. Si la transition opérée par l'impulsion sonde ne permet pas à tous temps de la dynamique d'exciter l'état final dont on détecte la population, on sera alors incapable de suivre la dynamique sur

toute sa durée. Il en est de même si la quantité détectée est insensible aux changements de la nature des états visités au cours de la dynamique. Le choix de l'étape sonde se révèle ainsi crucial, car c'est ce choix qui détermine quelle partie de la dynamique est observée. Considérons par exemple une molécule ABC ayant deux voies de dissociation $AB + C$ et $A + BC$. Si l'excitation par l'impulsion sonde ne permet d'ioniser que la molécule ABC , la seule information accessible est le temps que met la molécule pour dissocier. On ignore par contre si elle dissocie en $AB + C$ ou en $A + BC$ et avec quel rapport, ou encore si les fragments sont dans leur état fondamental ou pas. Si de plus, on n'est sensible qu'à la sortie de la zone Franck-Condon d'excitation, on est alors incapable de dire si la dissociation est précédée par un changement de géométrie de la molécule, un changement de symétrie électronique, etc...

Ces limitations soulignent l'intérêt des méthodes de détection différentielles comme la détection résolue en temps des spectres de photoélectrons qui peuvent être très sensibles à des réarrangements moléculaires. Un changement de géométrie de la molécule changera par exemple la zone Franck-Condon d'excitation, ce qui peut se traduire par des modifications des poids relatifs des composantes du spectre de photoélectrons. Une alternative pour suivre la dynamique est la diffraction d'électrons résolue en temps [22].

On peut d'un autre côté choisir des systèmes matériels extrêmement bien caractérisés et chercher des régimes d'interaction particuliers avec la lumière, dans le but d'étudier et de comprendre en détail l'interaction ou d'induire des comportements prédéfinis. Il est par exemple possible d'étudier en détail l'évolution temporelle des populations d'un système à deux niveaux en interaction avec une impulsion à dérive de fréquence (Chapitre II Transitoires cohérents), et ce pendant la durée de l'impulsion pompe.

Ces études détaillées peuvent permettre de contrôler l'évolution du système à partir de l'interaction. Cette dernière approche tire en général partie des propriétés de cohérence de la lumière laser. Le but est par exemple d'optimiser un transfert de population ou d'orienter une réaction chimique en jouant sur les propriétés de cohérence induites par l'interaction entre la lumière laser et le système. On parle alors de contrôle cohérent [23], de contrôle actif [24, 25] ou encore de contrôle optimal [26]. Dans le contrôle cohérent les interférences entre deux chemins d'excitation, par des transitions à un ou trois photons, menant au même état final permettent par exemple d'en contrôler finement la population [27, 28]. Dans le contrôle actif, plusieurs impulsions sont utilisées pour arriver au résultat souhaité. Les impulsions permettent, par des sauts successifs entre états, d'atteindre l'état final souhaité. L'étude théorique de la production d'électrons de spin polarisé décrite dans le chapitre II peut se rapprocher de cette dernière technique.

Les études expérimentales présentées dans cette thèse peuvent se ranger dans chacune de ces deux catégories.

Après avoir présenté dans le chapitre I les techniques expérimentales utilisées, nous décrirons dans le chapitre II des expériences impliquant des atomes qui sont des systèmes à structure simple et connue. Nous montrerons comment en jouant sur les paramètres

des impulsions laser (polarisation, succession d'impulsions, dérive de fréquence) on peut "manipuler" ces systèmes ou étudier en détail le transfert de population entre niveaux discrets. Trois expériences sont présentées dans ce chapitre II :

- L'observation de l'oscillation d'un paquet d'onde de structure fine créé dans le Potassium et sa description à l'aide du formalisme des états brillant et noir permet d'interpréter cette oscillation en terme de précession du spin. Nous montrerons théoriquement comment à partir d'impulsions polarisées correctement, on peut tirer partie de cette oscillation pour créer des électrons de spin polarisé.
- L'ionisation de ce même atome de Potassium par une série de deux impulsions laser permet de créer deux paquets d'onde d'électrons cohérents entre eux. La détection de leur temps de vol met en évidence des interférences d'électrons libres.
- Enfin, nous montrons expérimentalement comment le transfert de population s'effectue dans un système à deux niveaux excité par une impulsion à dérive de fréquence en ou hors résonance. Nous pouvons en particulier suivre l'évolution de la population de l'état excité pendant toute la durée de l'impulsion. L'excitation d'un système à deux niveaux par une impulsion à dérive de fréquence fait apparaître des transitoires cohérents.

L'objectif du chapitre III est de comprendre comment a lieu et à quoi est due la prédissociation de la molécule d'acétylène dans les supercomplexes de Rydberg. Cette fois-ci le système est inconnu et, idéalement, les impulsions laser sont connues. La région énergétique d'intérêt se situe autour de 9,3 eV. Dans cette région l'acétylène est fortement prédissociée, menant à des durées de vie de l'ordre de la centaine de femtosecondes (valeurs déduites des largeurs de bande). Pour atteindre ces états, nous avons excité l'acétylène soit par une transition multiphotonique à trois photons à 400 nm, soit par une transition à un seul photon VUV.

L'expérience la plus complète que nous ayons réalisée fait intervenir un photon VUV pour la transition pompe et un photon UV pour la transition sonde permettant d'ioniser l'acétylène. Nous avons détecté en fonction du délai le signal d'ion et les spectres de photoélectrons issus de l'ionisation de l'acétylène. Parallèlement, des expériences résolues en énergie nous ont permis d'obtenir des spectres de photoélectrons par ionisation multiphotonique résonante des différents états impliqués dans les signaux pompe-sonde. Nous verrons que cette utilisation des deux techniques de spectroscopie résolue en temps et en énergie s'est révélée cruciale.

Chapitre I

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

I.1 SYSTÈME LASER

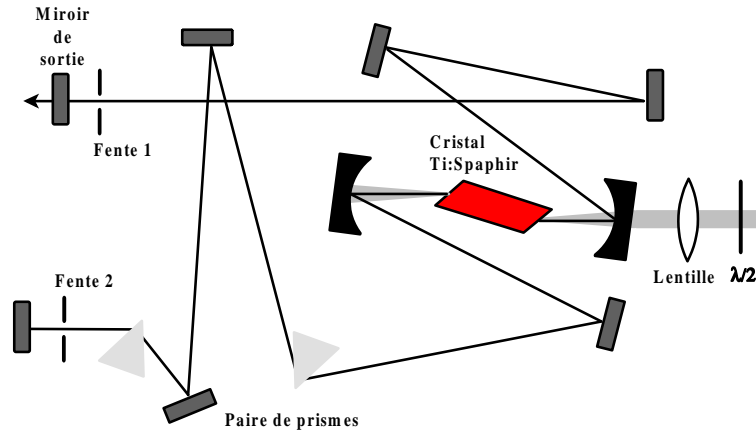
La chaîne laser femtoseconde de Toulouse permet de disposer d'impulsions de durées comprises entre 30 et 200 fs suivant les longueurs d'onde (de l'ultraviolet à l'infrarouge). Le premier élément de la chaîne est un oscillateur Titane-Saphir. Il est accordable de 750 à 820 nm, délivre des impulsions de 100 fs avec une énergie par impulsion de 5 nJ pour un taux de répétition de 76 MHz. Les impulsions de cet oscillateur peuvent être amplifiées à l'aide d'un amplificateur régénératif (ou CPA pour Chirped Pulse Amplification). Ce dernier est accordable de 790 nm à 810 nm avec un taux de répétition de 1 kHz. Les impulsions sortant de l'amplificateur ont une durée de 130 fs et une énergie de l'ordre du mJ. Avec ces impulsions, un grand nombre de techniques d'optiques non-linéaires est accessible (doublage, triplage...). On peut ainsi réaliser divers mélanges de fréquence. Pour compléter la chaîne laser, deux éléments supplémentaires peuvent être pompés à partir des impulsions délivrées par l'amplificateur : un amplificateur paramétrique optique (OPA) conventionnel et un non-colinéaire (NOPA). Les techniques d'amplification paramétrique optique sont basées sur la génération d'un continuum stable amplifié en une ou deux étapes permettant une grande gamme d'accordabilité en longueur d'onde. De plus, le NOPA permet d'obtenir des impulsions aussi courtes que 30 fs dans le visible. Nous décrirons brièvement dans ce qui suit les différents éléments.

1.1 Oscillateur Titane-Saphir

Nous donnons ici une description succincte de l'oscillateur. Pour plus de détails on pourra se référer à la thèse de C. Nicole [29].

L'oscillateur Ti :Sa est le premier élément de la chaîne laser. Il est constitué d'une cavité asymétrique dans laquelle est placé le cristal de Titane Saphir qui est le milieu gain. Ce cristal a une absorption maximale autour de 500 nm. Le spectre de fluorescence s'étend de 650 à 1100 nm avec un maximum autour de 800 nm. C'est cette large bande de fluorescence qui permet d'obtenir des impulsions courtes. Le laser de pompe assurant l'inversion de population est un laser solide pompé par diode (Millenia, Spectra Physics). Il émet dans le vert à 532 nm. La puissance de pompe utilisée est de 5 W.

Le spectre large émis par le cristal est le préalable à la production d'impulsions courtes. L'effet laser est facilement obtenu et implique un très grand nombre de modes. La

FIG. I.1 – Schéma de l'oscillateur *Ti:Sa*.

mise en phase de tous ces modes permet d'obtenir des impulsions courtes. Le blocage de mode est obtenu par l'auto-focalisation due à l'effet Kerr dans le cristal : l'indice dans le cristal n_ω varie avec l'intensité I comme $n_\omega = n_{0\omega} + n_2 I$. Cette variation de l'indice agit comme une lentille de focale variable en fonction de l'intensité. L'auto-focalisation dans le cristal modifie la géométrie du faisceau dans la cavité, les parties les plus intenses du faisceau étant plus focalisées près du miroir de sortie que la composante continue de faible intensité. La fente placée devant le miroir de sortie (Fig. I.1) a pour but de favoriser la partie la plus intense du faisceau en induisant des pertes sur la composante continue. On favorise ainsi la création d'impulsions, celles-ci ayant une intensité crête bien supérieure aux modes correspondant au régime continu. Pour passer du mode continu au mode pulsé, on introduit des fluctuations d'intensité dans la cavité, les pics d'intensité créés sont alors favorisés et permettent la mise en phase des modes.

L'effet Kerr provoque aussi de l'auto-modulation de phase. Elle résulte en une modification de la phase de l'onde par son amplitude. Le résultat est la création de nouvelles fréquences vers le rouge pour le front avant et vers le bleu pour le front arrière.

L'indice du cristal n'étant pas le même pour toutes les fréquences, ces dernières ne le traversent pas à la même vitesse : c'est la dispersion de vitesse de groupe (GVD pour Group Velocity Dispersion).

Nous détaillons ici l'effet de la traversée d'un milieu matériel sur une impulsion courte, ceci nous permet d'introduire les concepts relatifs aux expériences faisant intervenir des impulsions à dérive de fréquence.

Considérons une impulsion ayant une forme temporelle gaussienne de demi-largeur à $1/e$ égale à τ_0 , de fréquence centrale ω_L . Le champ électrique associé s'exprime comme :

$$E(t) = E_0(t)e^{-i\omega_L t} \quad (\text{I.1})$$

avec

$$E_0(t) = \varepsilon_0 e^{-(t/\tau_0)^2} \quad (\text{I.2})$$

La transformée de Fourier du champ est

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt E(t) e^{i\omega t} = \frac{\sqrt{\pi}\varepsilon_0}{\tau_0} e^{-\frac{(\omega-\omega_L)^2\tau_0^2}{4}} \quad (\text{I.3})$$

qui est une gaussienne de demi-largeur à $1/e$ égale à $2/\tau_0$ (ce qui implique que plus l'impulsion est courte, plus son spectre est large). A la sortie d'un milieu dispersif, apparaît dans l'expression du champ une phase supplémentaire dépendant de la fréquence :

$$E(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \tilde{E}(\omega) e^{i\phi(\omega)} e^{-i\omega t} \quad (\text{I.4})$$

Si le déphasage $\phi(\omega)$ varie lentement avec ω , on peut faire un développement limité de $\phi(\omega)$ autour de la fréquence centrale ω_L :

$$\phi(\omega) = \phi_{\omega_L} + (\omega - \omega_L)\phi'_{\omega_L} + \frac{1}{2}(\omega - \omega_L)^2\phi''_{\omega_L} + \dots \quad (\text{I.5})$$

avec $\phi_{\omega_L}^{(n)}$ la dérivée $n^{\text{ième}}$ de la phase :

$$\phi_{\omega_L}^{(n)} = \left(\frac{\partial^n \phi(\omega)}{\partial \omega^n} \right)_{\omega_L} \quad (\text{I.6})$$

Lorsque les impulsions considérées sont de plus en plus courtes (et donc leur spectre de plus en plus large), les termes d'ordre élevé dans le développement deviennent plus importants. Lorsque la durée des impulsions est inférieure à la picoseconde, le terme d'ordre deux n'est plus négligeable. Pour des impulsions de durée inférieure à 50 fs, le terme d'ordre trois doit à son tour être pris en compte. En se limitant au terme d'ordre deux, le champ en sortie du milieu dispersif est :

$$E(t) = \frac{2\varepsilon_0}{\tau_0\sqrt{\tau_0^2 - 2i\phi''_{\omega_L}}} e^{-\left(\frac{t-\phi'_{\omega_L}}{\tau_L}\right)^2 - i\alpha(t-\phi'_{\omega_L})^2 - i\omega_L t + i\phi_{\omega_L}} \quad (\text{I.7})$$

avec :

$$\tau_L = \tau_0 \sqrt{1 + \frac{4\phi''_{\omega_L}{}^2}{\tau_0^4}} \quad (\text{I.8})$$

et

$$\alpha = \frac{2\phi''_{\omega_L}}{\tau_0^4 + 4\phi''_{\omega_L}{}^2} \quad (\text{I.9})$$

La traversée d'un milieu dispersif introduit un retard ϕ'_{ω_L} . Mais elle a pour effet principal d'allonger la durée des impulsions de τ_0 à τ_L et d'introduire une dérive de fréquence linéaire (ou "chirp"). Cette dernière se traduit par une fréquence instantanée $\omega(t) = \omega_L + 2\alpha t$ dépendant du temps.

Afin d'obtenir les impulsions les plus proches possible de la limite par transformée de Fourier, il faut donc compenser les dérives de fréquence introduites par l'auto-modulation

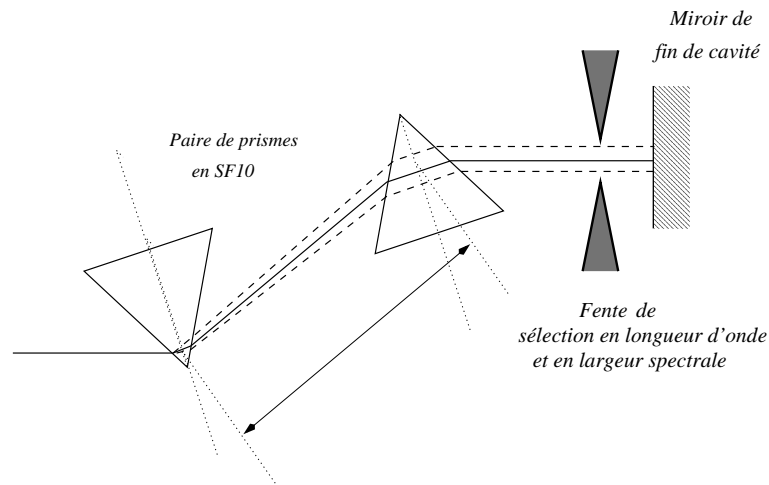


FIG. I.2 – Paire de prismes tête-bêche permettant de compenser la dérive de fréquence.

de phase et par la traversée du cristal. Ceci est réalisé en faisant passer le faisceau par la paire de prismes disposés tête-bêche (cf. Fig I.2). Ce dispositif introduit une dérive de fréquence de signe opposée à celle due aux éléments de la cavité. Le principe est d'utiliser le pouvoir dispersif des prismes pour faire parcourir aux différentes fréquences des distances différentes, à la fois dans les prismes et dans l'air, et donc contrôler leur retard relatif.

On profite de plus de la dispersion géométrique des fréquences à la sortie du deuxième prisme pour, à l'aide d'une fente, sélectionner la longueur d'onde. La fente est aussi réglable en largeur, ce qui permet d'optimiser la largeur spectrale. La largeur spectrale optimale est obtenue lorsque elle est la plus grande possible tout en pouvant compenser la dispersion de vitesse de groupe. Le tableau I.1 rassemble les caractéristiques de l'oscillateur.

Puissance moyenne en régime continu	800 mW
Puissance moyenne en régime pulsé	400 mW
Taux de répétition	76 MHz
Énergie par impulsion	5 nJ
Longueur d'onde centrale	780-820 nm
Largeur spectrale	10 nm
Durée FWHM en intensité	100 fs

TAB. I.1 – Caractéristiques de l'oscillateur *Ti :Sa*.

1.2 Amplificateur régénératif

L'amplificateur du laboratoire est un modèle commercial (Spitfire, Spectra Physics). L'amplification a pour but de passer d'impulsions ayant une énergie de quelques nJ avec un taux de répétition de 76 MHz à des impulsions d'énergie de l'ordre du mJ à un taux de répétition de 1 kHz, soit une amplification de l'ordre de 10^5 . L'amplificateur se compose de trois parties : un étireur, une cavité Ti :Saphir pompée par un laser Nd :YLF (Merlin, Spectra Physics), et un compresseur. Pour plus de détails concernant l'amplification d'impulsions femtoseconde on peut se référer à la thèse de C. Le Blanc [30].

L'amplification consiste ici à réaliser une inversion de population dans la cavité de l'amplificateur. Il faut ensuite superposer le faisceau issu de l'oscillateur femtoseconde avec le faisceau de la cavité. Les impulsions à amplifier vont alors provoquer de l'émission stimulée, et de ce fait être amplifiées au cours des aller retour effectués dans la cavité (une quinzaine d'aller retour). Le faisceau amplifié aura alors les caractéristiques de la cavité dans laquelle il a été amplifié. Ce qui assure notamment d'avoir une bonne qualité du profil spatial du faisceau (mode TEM_{00} de la cavité).

Cette amplification ne peut pas se faire avec des impulsions courtes : les puissances crêtes atteintes seraient alors bien au delà des seuils de dommage d'un certain nombre d'éléments optiques (les cellules de Pockell entre autres). Le préalable à l'amplification est donc la diminution de la puissance crête : ceci est réalisé en étirant les impulsions. L'étirement est réalisé à l'aide de réseaux, en séparant spatialement les composantes spectrales de l'impulsion issue de l'oscillateur. Celles ci parcourent des distances différentes, et arrivent donc à des temps différents, d'où un allongement des impulsions (l'étireur est représenté déplié sur la figure I.3). Ce système permet d'introduire sur l'impulsion un terme de phase quadratique ϕ'' :

$$\phi'' = -\frac{\lambda_0^3 z}{\pi c^2 d^2 \cos^2 \theta} \quad (\text{I.10})$$

où z est la distance algébrique entre le deuxième réseau ($z < 0$ ici) et l'image du premier par les deux lentilles, et θ l'angle entre la normale au réseau et l'axe du système optique.

Le laser de pompe délivre des impulsions de 250 ns à un taux de 1 kHz pour une énergie par impulsion de 10 mJ. L'oscillateur a un taux de répétition de 76 MHz, il est donc nécessaire de bien synchroniser entre eux les deux lasers. De plus pour amplifier de façon optimale, on ne veut amplifier qu'une seule impulsion à la fois. Deux cellules de Pockels, qui font tourner la polarisation lorsqu'une haute tension leur est appliquée (de l'ordre du kV), placées dans la cavité permettent à la fois de décider du moment où on fait rentrer une impulsion étirée dans la cavité et le moment où elle doit être extraite (soit quand son intensité est maximale). On est aussi assuré de n'amplifier qu'une seule impulsion ayant la polarisation correcte.

La séquence d'événement est la suivante (cf. Fig. I.4) : En sortie de l'étireur, le train d'impulsions séparées de 13 ns est dirigé à l'aide du miroir $M6$ vers la cavité. Les impulsions sont injectées dans la cavité par réflexion sur la face du cristal. A ce point les impulsions ont une polarisation verticale. Or la cavité lase en polarisation horizontale. Les impulsions sont réfléchies par le miroir $M8$ vers le miroir de fin de cavité en passant par la cellule de Pockels 1 (à laquelle aucune tension n'est appliquée) et par la lame quart d'onde. Après réflexion sur le miroir de fin de cavité, l'impulsion est passée deux fois par la lame quart d'onde

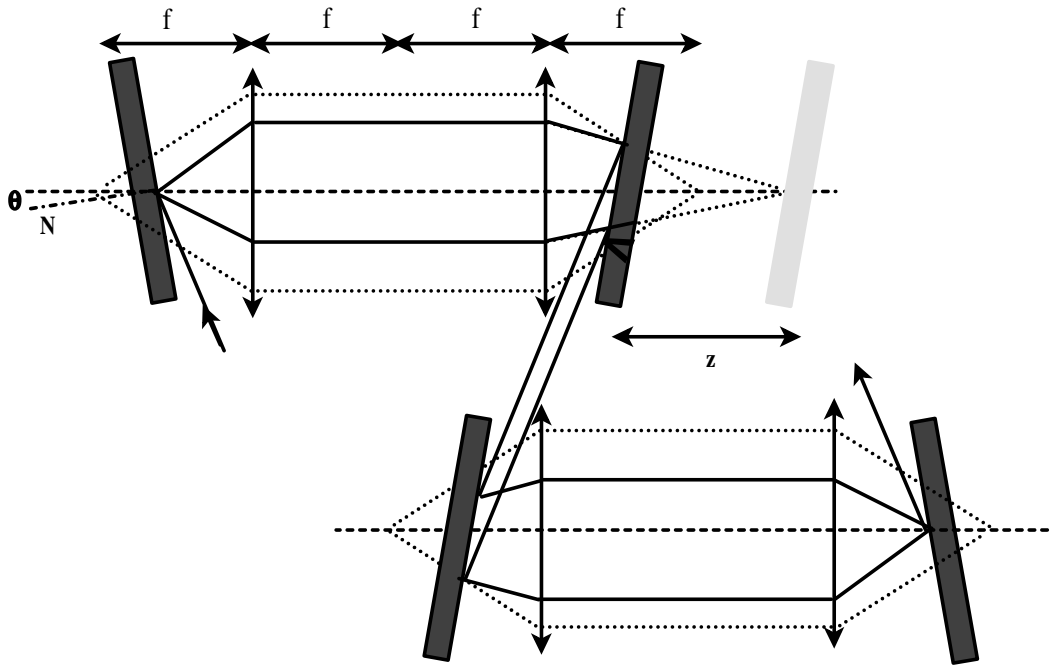


FIG. I.3 – Schéma de l'étireur de l'amplificateur régénératif. L'étireur est ici "déplié". Dans l'amplificateur un miroir à la fin des deux premiers réseaux renvoie le faisceau à une hauteur différente et les lentilles sont remplacées par un miroir sphérique.

et sa polarisation est donc maintenant horizontale. Une haute tension est alors appliquée sur la cellule de Pockels et celle-ci joue alors le rôle d'une lame quart d'onde. L'ensemble cellule de Pockels et lame quart d'onde laisse ainsi la polarisation inchangée par double passage pour toutes les impulsions suivantes. L'impulsion de polarisation horizontale fait alors plusieurs aller-retour dans la cavité en s'amplifiant, sa polarisation restant inchangée. Le polariseur n'a aucun effet sur elle car il ne réfléchit que les polarisations verticales. Après environ 15 aller-retours, lorsque l'amplification est maximale, une tension est appliquée sur la deuxième cellule de Pockels. Cette dernière joue alors le rôle d'une lame quart d'onde, et lorsque l'impulsion est passée deux fois par celle-ci, sa polarisation est devenue verticale et elle est réfléchiée par le polariseur et éjectée en dehors de la cavité.

Le temps d'un aller retour dans la cavité est de 13 ns. Les impulsions amplifiées restent donc environ 200 ns dans la cavité. Les impulsions qu'on ne désire pas amplifier ont une polarisation verticale, elles sont réfléchies hors de la cavité par le polariseur après seulement un passage par le cristal. Ce dernier étant de plus taillé à l'angle de Brewster pour une polarisation horizontale, les impulsions de polarisation verticales ont des pertes importantes sur ses faces par réflexion. On est donc assuré de n'amplifier que l'impulsion sélectionnée.

Sur la figure I.5 est montrée la séquence temporelle des événements.

Après l'amplification, les impulsions sont compressées par un montage identique à celui de l'étireur mais de signe de ϕ'' opposé.

Les optiques de l'amplificateur étant toutes traitées pour un fonctionnement à 800 nm,

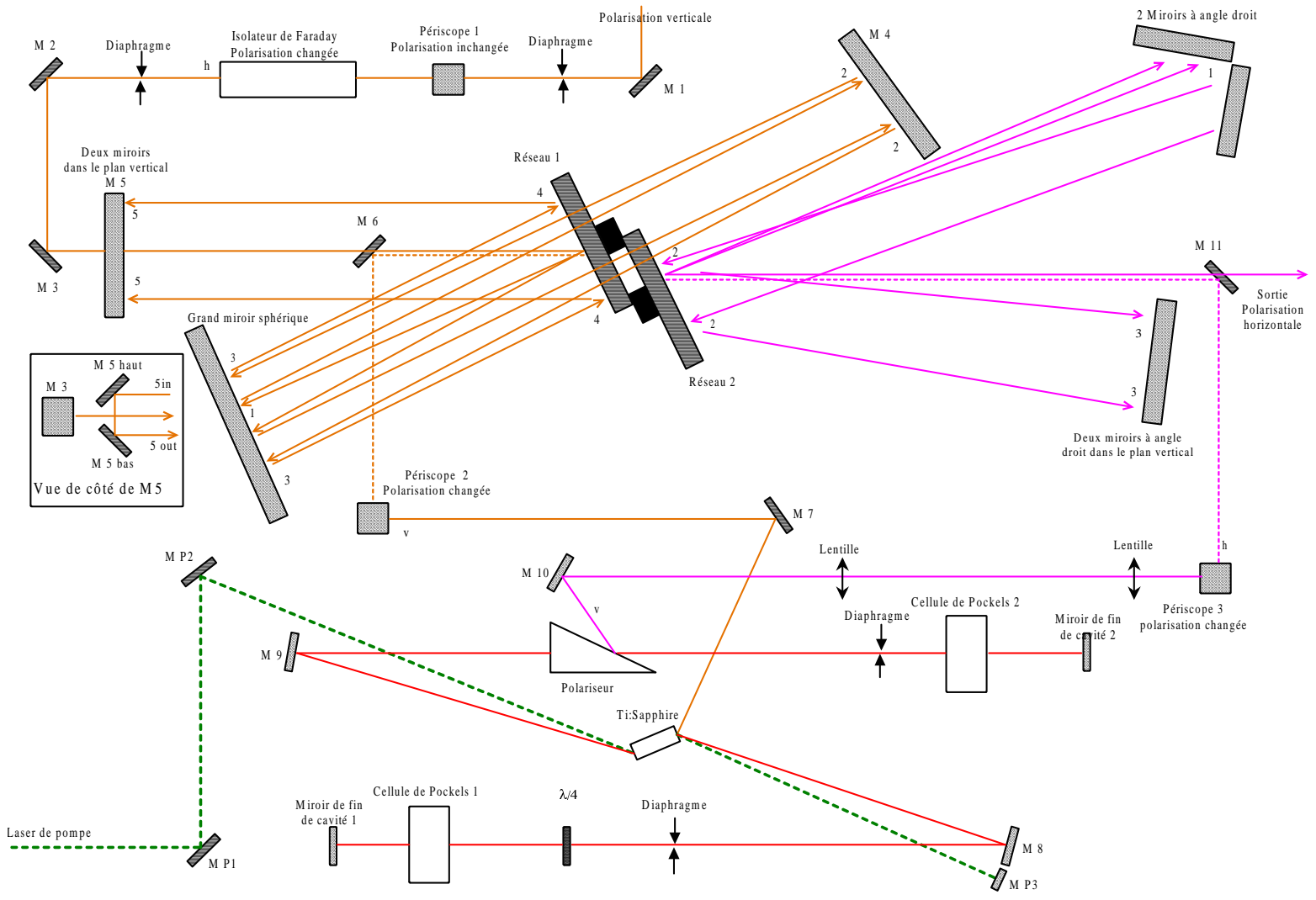


FIG. I.4 – Schéma de principe de l'amplificateur régénératif.

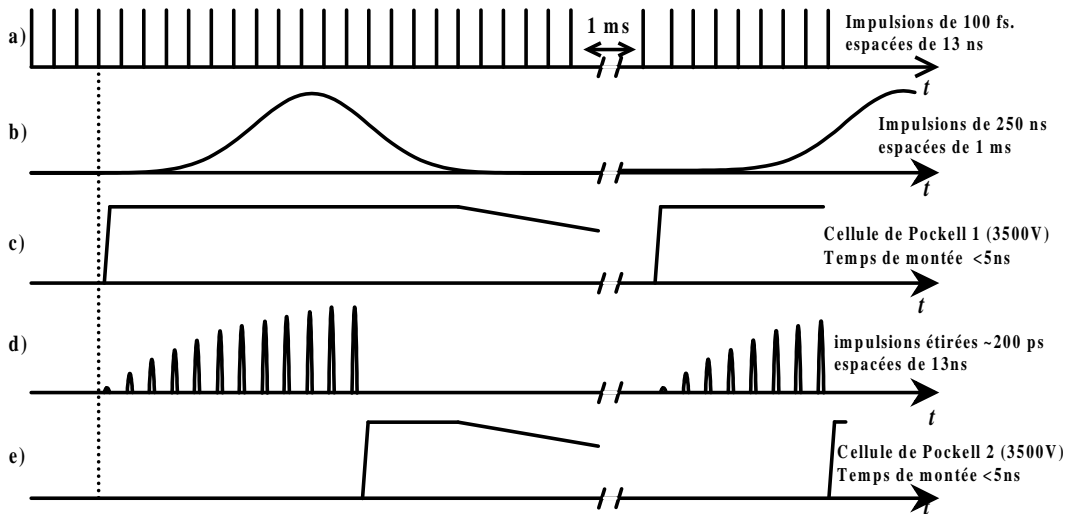


FIG. I.5 –

- a) Train d'impulsions issues de l'oscillateur
- b) Train d'impulsions du laser de pompe de l'amplificateur
- c) Haute tension appliquée à la cellule de Pockell 1
- d) Amplification des impulsions dans la cavité
- e) Haute tension appliquée à la cellule de Pockell 2

la plage d'accordabilité en longueur d'onde est réduite entre 790 et 810 nm. Si on change la longueur d'onde il est nécessaire de réaligner l'ensemble étireur-compresseur.

Le tableau I.2 rassemble les caractéristiques de l'amplificateur.

Puissance moyenne	800 mW
Taux de répétition	1 kHz
Énergie par impulsion	800 μ J
Longueur d'onde centrale	800 nm
Largeur spectrale	9 nm
Durée FWHM en intensité	130 fs

TAB. I.2 – Caractéristiques de l'amplificateur régénératif.

1.3 Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire (NOPA)

Nous disposons depuis peu au laboratoire d'un Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire (NOPA) construit par B. De Beauvoir et J. Degert. L'originalité de ce système est qu'il permet de générer des impulsions courtes (~ 30 fs), dont la longueur

d'onde centrale est accordable dans le domaine visible (500-700 nm), à partir d'impulsions d'une centaine de femtosecondes [31].

Nous rappellerons brièvement le principe de l'amplification paramétrique optique. Nous donnerons ensuite les règles d'accord de phase en géométrie non-colinéaire permettant la génération d'impulsions courtes.

L'amplification paramétrique optique repose sur la conversion, dans un milieu non-linéaire, de l'énergie d'une pompe intense vers l'onde signal (issue d'un continuum de lumière blanche) et l'onde complémentaire (ou idler) (voir figure I.6).

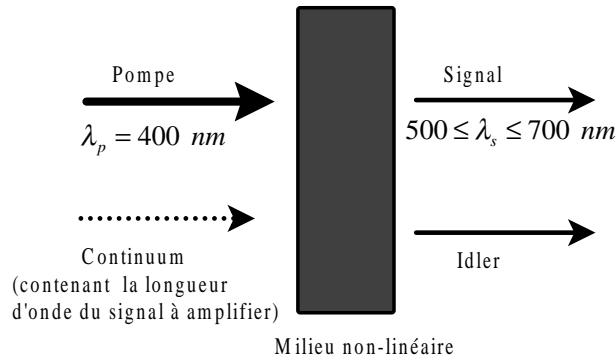


FIG. I.6 – *Principe de l'amplification paramétrique optique*

L'amplification du signal est réalisée par la conversion d'un photon de l'onde pompe (de fréquence ω_p) en un photon à la fréquence ω_s de l'onde signal plus un photon à la fréquence différence ω_i : $\omega_p = \omega_s + \omega_i$, $\omega_p > \omega_s$. L'amplification de l'onde signal faible est favorisée par émission stimulée dans le cristal. Afin de générer des photons dans le visible, il est nécessaire d'avoir une onde pompe dont la longueur d'onde soit dans le proche UV. Le gain de l'amplification est d'autant plus grand que :

- la susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, du milieu est grande,
- que l'onde pompe est intense
- que l'accord de phase entre onde pompe et signal est réalisé.

En fait, lorsqu'on veut réaliser une amplification paramétrique optique à partir d'impulsions laser courtes, la dispersion du milieu limite la taille du cristal. La dispersion entraîne deux effets principaux. Le premier est le désaccord de vitesse de groupe GDM (Group Delay Mismatch) : les deux impulsions pompe et signal de longueur d'onde différente vont se propager à des vitesses de groupe différentes dans le milieu. Au bout d'une certaine distance, les deux impulsions ne se "voient" plus et il n'y a plus de possibilité d'échange d'énergie.

Le deuxième effet est la dispersion de vitesse de groupe : les différentes composantes spectrales des impulsions se propagent à des vitesses différentes entraînant un allongement temporel des impulsions. L'impulsion pompe s'allongeant, son intensité diminue et le gain devient plus faible.

La figure I.7 montre le schéma du NOPA. L'impulsion pompe est générée par génération de seconde harmonique dans un cristal de BBO à partir d'impulsions à 800 nm, de 130 fs de durée avec une énergie de 400 μ J. Une partie (4%) du faisceau à 800 nm est

prélevé et focalisé dans une lame de saphir pour générer un continuum de lumière blanche servant de signal. Le continuum et le faisceau pompe sont ensuite focalisés au moyen de miroirs sphériques dans un deuxième cristal de BBO servant de milieu non-linéaire pour l'amplification paramétrique optique. La figure I.8 (a) donne la géométrie de l'accord de

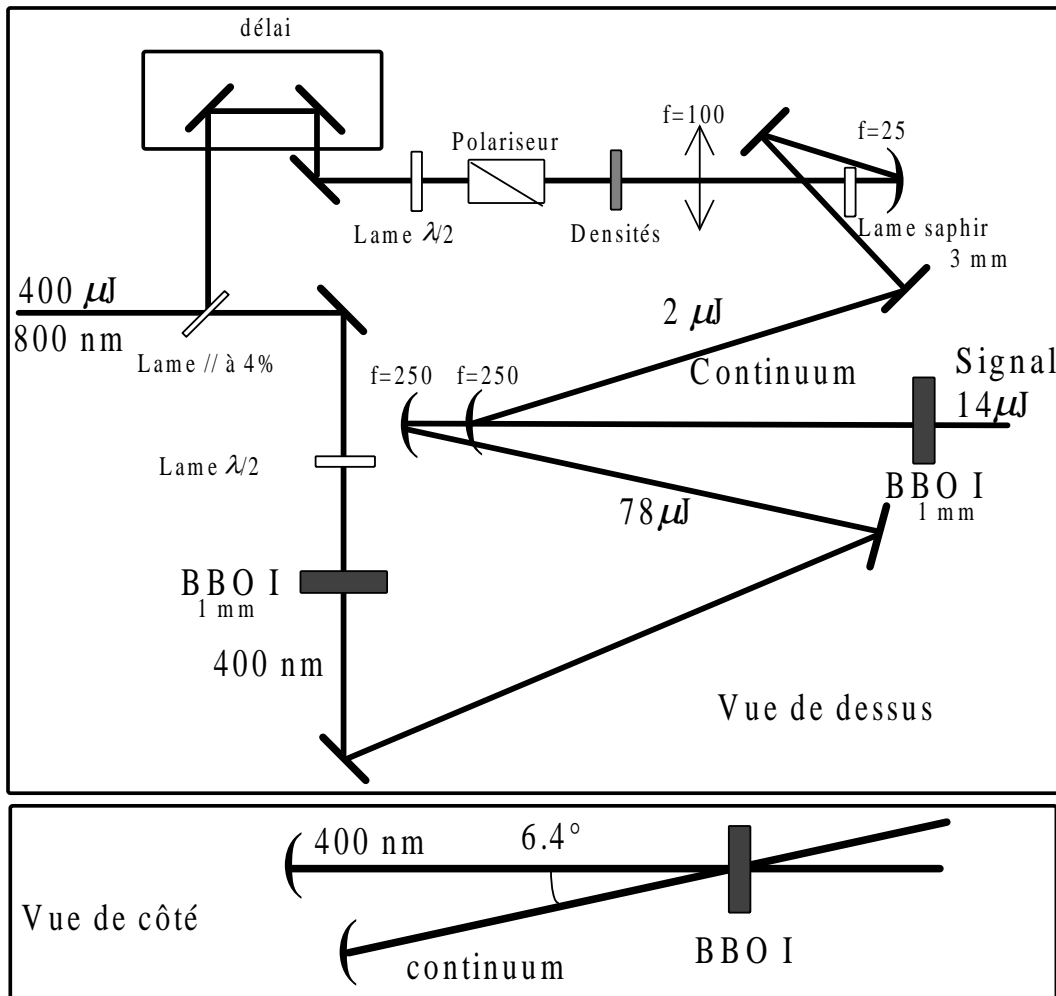


FIG. I.7 – Schéma de l'amplificateur paramétrique optique non-colinéaire (NOPA).

phase, où θ est l'angle entre l'axe optique et le vecteur d'onde de l'impulsion pompe \vec{k}_p et α l'angle entre les vecteurs d'onde des impulsions pompe et signal \vec{k}_s . \vec{k}_i est le vecteur d'onde de l'onde complémentaire (idler). Dans un OPA classique, les ondes signal et pompe sont focalisés colinéairement dans le cristal, soit $\alpha = 0$, ce qui comme le montre la figure I.9 limite la plage spectrale d'amplification. Or le continuum de lumière blanche généré a une très grande largeur spectrale. Si on est capable de l'amplifier sur une large gamme spectrale on a alors potentiellement des impulsions très courtes. Ceci est réalisable par un accord de phase non-colinéaire. En effet pour $\alpha = 3,7^\circ$ et $\theta = 31,2^\circ$ la largeur spectrale pour laquelle l'accord de phase est réalisé est d'environ 100 nm autour de 580 nm . On peut donc amplifier un spectre large.

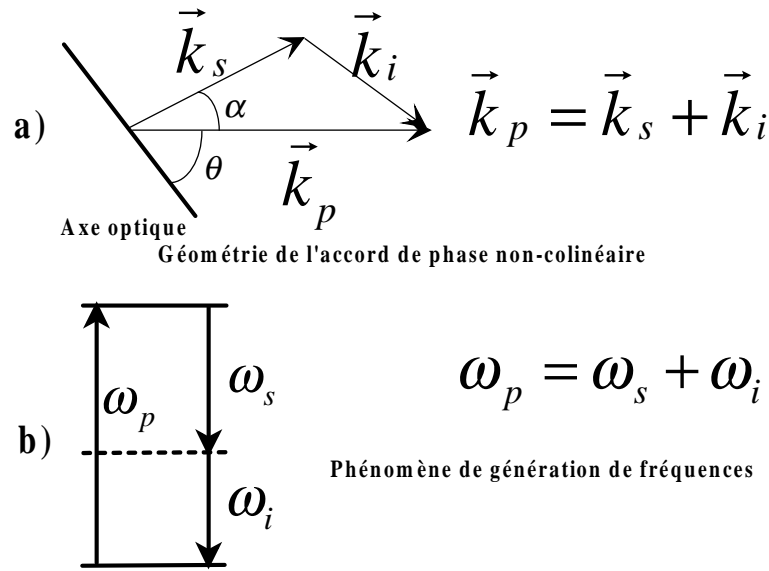


FIG. I.8 – Accord de phase en géométrie non-colinéaire (a) et phénomène de génération de fréquence dans un milieu non-linéaire (b).

Cependant, cette grande largeur spectrale du continuum fait que la moindre traversée d'un milieu introduit une dérive de fréquence importante. On tire partie de cette dérive de fréquence pour sélectionner la longueur d'onde centrale du signal amplifié : du fait de la dérive de fréquence, les différentes fréquences du continuum de lumière blanche n'arrivent pas au même moment dans le cristal de BBO. En faisant varier le retard entre impulsion pompe et signal, on amplifie alors seulement les fréquences qui arrivent en même temps que l'impulsion pompe.

Une paire de prismes en double passage en sortie du NOPA permet de compenser une partie de la dérive de fréquence et d'obtenir des impulsions de 30 fs pour une énergie par impulsion de $4 \mu\text{J}$. La figure I.10 rassemble des spectres pris en sortie du NOPA pour différentes longueurs d'onde.

Puissance moyenne	4 mW
Taux de répétition	1 kHz
Énergie par impulsion	$4 \mu\text{J}$
Longueur d'onde centrale	550 nm
Largeur spectrale	30 nm
Durée FWHM en intensité	30 fs

TAB. I.3 – Caractéristiques de l'amplificateur paramétrique optique non-colinéaire.

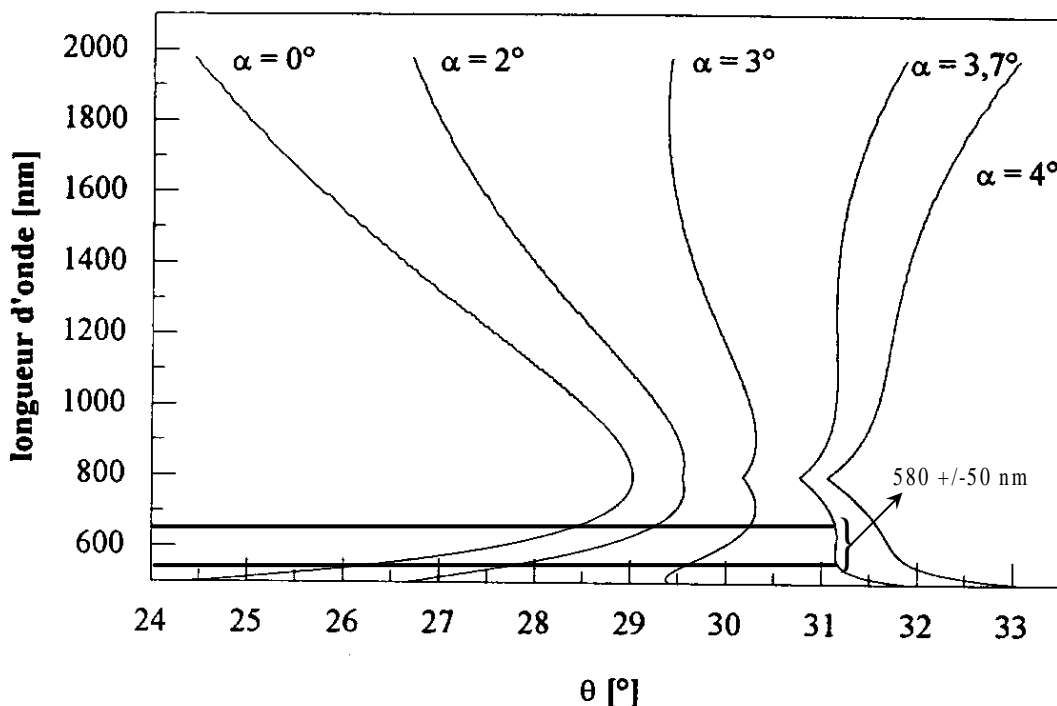
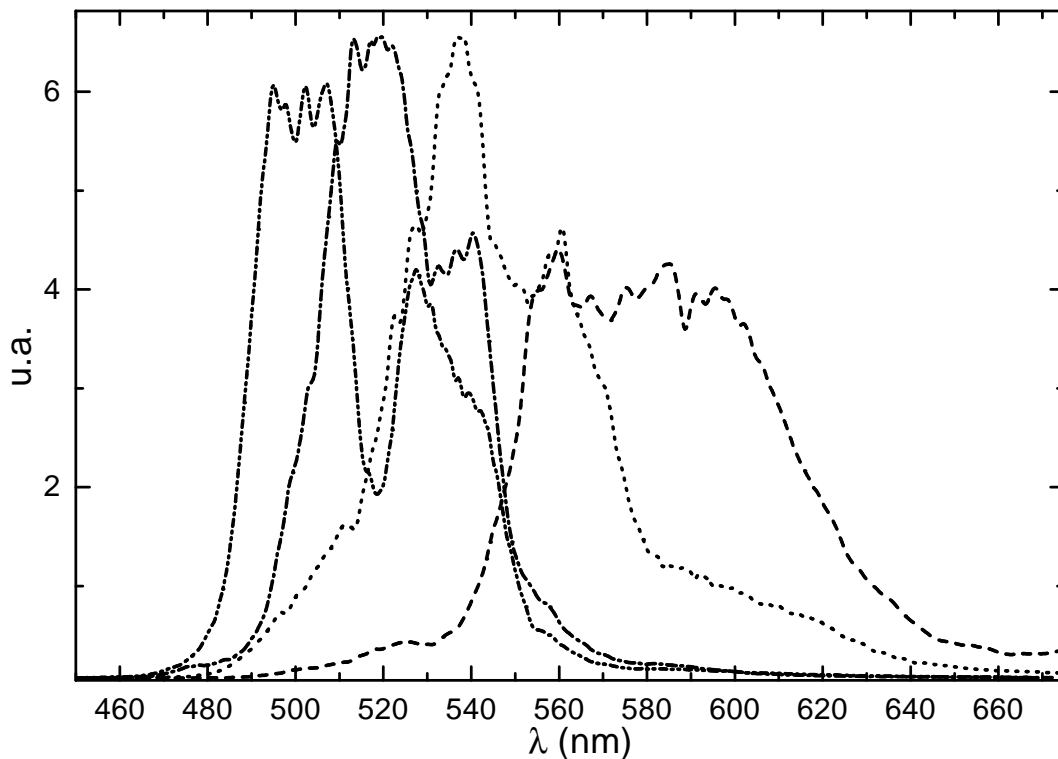


FIG. I.9 – Courbes d'accord de phase de type I dans le BBO pour différentes géométries. La longueur d'onde de l'onde pompe est $\lambda_p = 400$ nm. θ est l'angle entre l'axe optique et le vecteur d'onde de l'impulsion pompe et α l'angle entre les vecteurs d'onde des impulsions pompe et signal.

I.2 DÉTECTION DES PHOTOÉLECTRONS

En matière de dynamique, les limites temporelles de l'observation (actuellement proches de la femtoseconde [32]), permettent l'étude des espèces à très courte durée de vie, ainsi que des phénomènes moléculaires omniprésents comme les effets cohérents et les transferts ultrarapides de charges et d'énergie. Une des principales utilisations des impulsions ultracourtes tient en la possibilité d'observer la dynamique des mouvements des noyaux dans une molécule ou au cours d'une réaction chimique. Une première impulsion déclenche une dynamique (vibration, conversion interne, dissociation, réaction \tilde{E}) dont l'état d'évolution est sondé par une seconde impulsion à travers une photoionisation. Cette technique pompe-sonde reconstitue alors de proche en proche, par une véritable stroboscopie, l'état d'avancement de l'édifice moléculaire. Dans les expériences courantes, seules les quantités d'ions produits (parents ou fragments) sont détectées par spectroscopie de masse, indépendamment de l'énergie de ces ions. Ce type de détection intégrante présente certaines limites dès que les systèmes abordés deviennent relativement grands, impliquant des dynamiques de plus en plus complexes. Cependant la caractérisation de l'évolution du système peut être complétée en sondant l'état interne des ions parents via la mesure en "temps réel" du spectre de photoélectrons résultant de cette photoionisation (détection différentielle). Ce nouveau type d'expériences a montré toute la richesse d'informations

FIG. I.10 – *Spectre des impulsions issues du NOPA.*

supplémentaires, nécessaires pour comprendre des dynamiques complexes telles que la photodissociation indirecte de molécules de Van Der Waals (dimère de NO, $BaFCH_3$ [33]) ou encore la photoisomérisation de chaînes carbonées ($C_{10}H_{14}$) [19, 34, 35]. Cette détection différentielle permet en effet le plus souvent de caractériser la nature des états électroniques visités lors de la dynamique et en particulier les transitions non-radiatives entre différents états électroniques. D'autres grandeurs peuvent être mesurées telles que l'énergie cinétique des fragments ionisés, particulièrement lors d'une photodissociation. Une autre technique consiste aussi à sonder la dynamique via sa projection dans les continus dissociatifs de l'ion en mesurant l'énergie cinétique des fragments de l'ion. Nous nous attendons à travers ce type de détection à une plus grande sensibilité aux changements de géométrie de la molécule excitée que via la spectrométrie de photoélectrons qui est plus sensible aux modifications de configurations électroniques. Ces deux types de spectroscopie peuvent être effectués avec un spectromètre d'imagerie. De même que la distribution en énergie cinétique des fragments ionisés peut révéler en fonction du temps certains aspects des dynamiques induites, la distribution en énergie interne peut dévoiler d'autres aspects de cette même dynamique, plus particulièrement lors d'une photodissociation concertée ou encore dans des photoisomérisations. Il est possible d'extraire du spectre de photoélectrons la distribution en énergie interne des fragments si la résolution est suffisante. Mais généralement, à ce spectre se superposent ceux liés à l'ionisation des parents ou encore à d'autres types de fragments. C'est pourquoi les techniques de coïncidence entre le spectre d'énergie cinétique

du fragment ionisé (ou fragments de l'ion) et son spectre de photoélectrons associé sont d'un grand intérêt [36, 37]. De plus dans l'étude des dynamiques de petits agrégats, cette technique de coïncidence ion-photoélectron permet d'étudier la dynamique, via le spectre de photoélectrons, d'agrégats de taille donnée [38–40].

Nous donnerons dans un premier temps les différents moyens existant pour détecter les photo-électrons. Nous donnerons ensuite les caractéristiques du système sous vide.

2.1 Les techniques de détection de photoélectrons

Nous exposerons quatre des principales techniques pour détecter des photoélectrons.

2.1.1 Temps de vol classique

C'est la technique la plus simple à mettre en oeuvre. Elle consiste à laisser les électrons voler librement et ensuite à les détecter en fonction de leur temps d'arrivée sur le détecteur.

La résolution est fonction de la longueur du temps de vol L : plus il est long, meilleure est la résolution. Cependant, le pouvoir de collection est lui inversement proportionnel au carré de la longueur L^2 . Le principal désavantage est donc le faible pouvoir de collection.

Le deuxième facteur limitant la résolution est la résolution temporelle de l'électronique d'acquisition. Il est nécessaire d'avoir des fenêtres d'intégration les plus courtes possibles afin de pouvoir discriminer facilement des énergies voisines. L'électronique d'acquisition est un analyseur multicanal qui permet d'intégrer le signal sur des fenêtres temporelles.

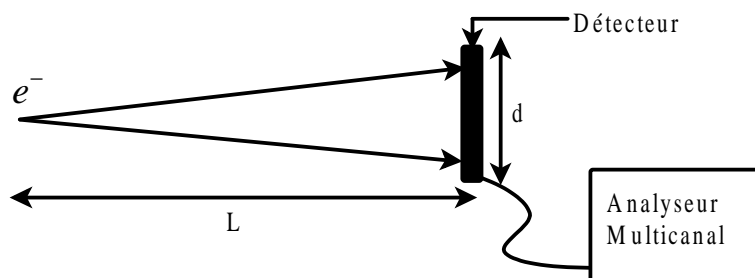


FIG. I.11 – Principe de la détection des électrons par temps de vol.

Les électrons sont émis à partir d'une source ayant une extension spatiale, correspondant à la dimension de la tache focale du laser. Celle-ci est en général petite ($\sim 200 \mu\text{m}$). Par contre la dimension du détecteur limite la résolution. Si on considère un détecteur de diamètre d et un temps de vol de longueur L (cf. Fig I.11), la différence de distance parcourue par les électrons atteignant le centre du détecteur et ceux qui arrivent au bord du détecteur est : $\Delta L = \sqrt{L^2 + d^2/4} - L \simeq \frac{d^2}{8L}$ si $L \gg d^2$.

^a $\Delta L \simeq 1 \text{ mm}$ pour $L=20 \text{ cm}$ et $d=4 \text{ cm}$. La limitation de la résolution est donc principalement due à la taille du détecteur, l'extension spatiale de la source étant négligeable.

La relation entre le temps de vol t_{TOF} et l'énergie des photo-électrons E_{kin} en l'absence de champ électrique est donnée par $t_{TOF} = L\sqrt{\frac{m}{2E_{kin}}}$ où m est la masse des électrons.

La résolution en énergie du spectromètre est alors $\Delta E_{kin} = 2E_{kin}\frac{\Delta L}{L} + \sqrt{\frac{8E_{kin}^3}{m}}\frac{\Delta t_{TOF}}{L}$ où Δt_{TOF} est la résolution temporelle de l'électronique d'acquisition.

Pour un temps de vol de 20 cm, un détecteur de 4 cm de diamètre et une résolution de 2 ns de l'analyseur multicanal, la résolution pour des énergies de 1 eV est de l'ordre de 20 meV. Des résolutions de l'ordre de 3 meV peuvent être atteintes pour des longueurs de temps de vol de 50 cm et des photoélectrons de 200 meV [41].

2.1.2 Bouteille Magnétique

Bien que le temps de vol en champ nul permette d'obtenir de très bonnes résolutions, sa principale limitation tient au fait que le détecteur n'intercepte qu'une faible partie de l'angle solide d'émission. La bouteille magnétique permet de collecter les électrons émis sur un angle solide de 2π stéradians [42]. Ce pouvoir de collection est obtenu en utilisant un champ magnétique inhomogène. Ce dernier rend parallèle les trajectoires des photo-électrons émis originellement dans un angle solide de 2π stéradians. La figure I.12 illustre ceci. Les électrons sont émis avec une vitesse \vec{v} et un angle θ_i par rapport à l'axe z du détecteur. Les électrons ont un mouvement hélicoïdal dans le champ magnétique B_i en suivant les lignes de champ magnétique.

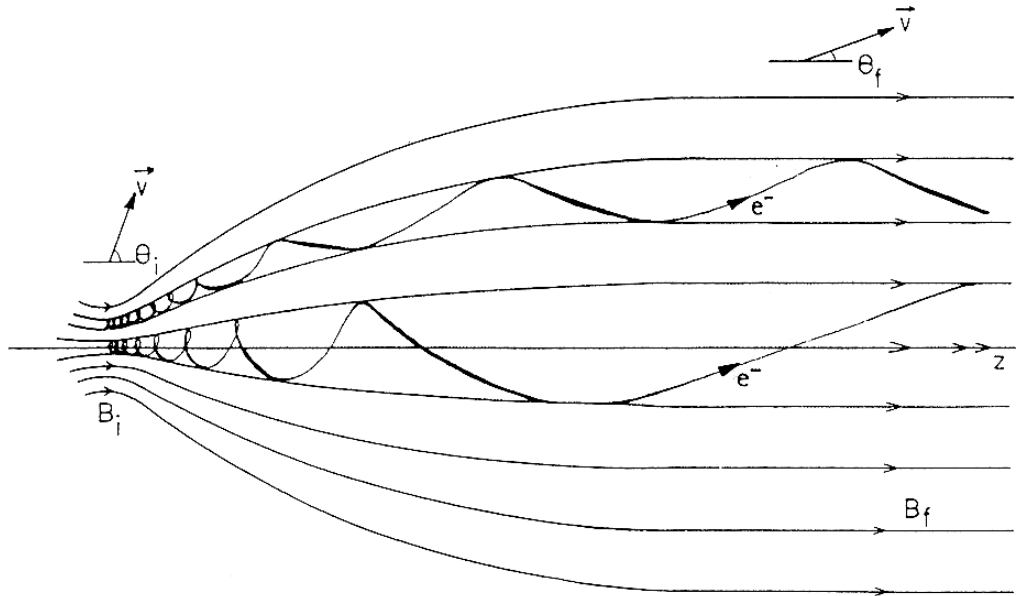


FIG. I.12 – Principe de la parallélisation des trajectoires des électrons dans la bouteille magnétique. Figure tirée de [42].

La parallélisation des trajectoires est obtenue en créant les photoélectrons entre les pôles d'un électroaimant. Le champ engendré par l'électroaimant au niveau de la zone d'interaction vaut ~ 1 Tesla. Les trajectoires des électrons tournent autour des lignes de

champ jusqu'à une deuxième zone où un champ magnétique plus faible (10^{-3} Tesla) est appliqué avec des lignes de champ parallèles (cf. Fig. I.12). La figure I.13 donne le détail de la géométrie de la zone d'interaction.

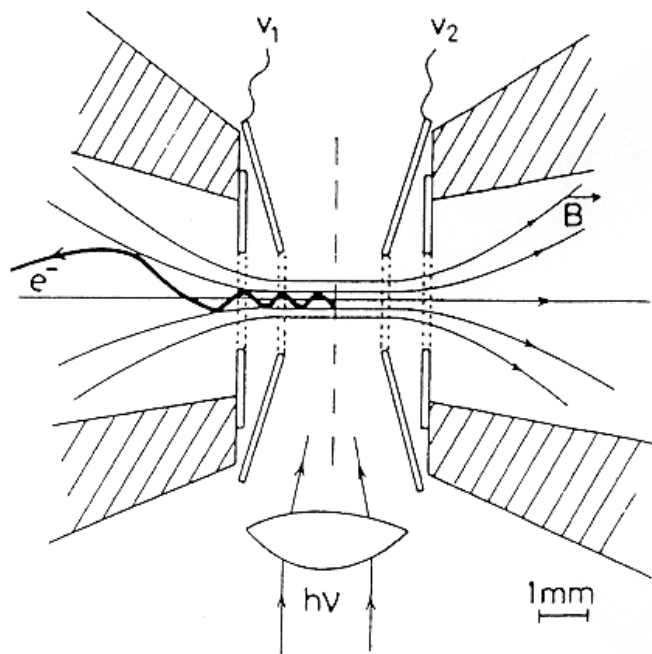


FIG. I.13 – *Détail de la zone d'interaction. Figure tirée de [42].*

Le principe de détection est identique à celui d'un simple temps de vol : les électrons sont détectés en fonction de leur temps d'arrivée sur le détecteur afin de remonter à leur distribution en énergie cinétique. La résolution peut atteindre 15 meV [42] avec une efficacité de collection de 50%.

C'est ce type de spectromètre qui a été utilisé lors des expériences à Orsay sur le supercomplexe 3d-4s de l'acétylène (voir les expériences sur l'acétylène III.3).

2.1.3 Spectromètre de photo-électron hémisphérique

Dans ce type de spectromètre les électrons sont focalisés à l'aide d'une lentille électrostatique entre deux électrodes hémisphériques (Fig. I.14). Une tension est appliquée aux bornes des électrodes. Les électrons avec des énergies différentes à l'entrée de la zone de champ auront des trajectoires de rayons différents. La forme hémisphérique permet aux électrons entrant avec des directions différentes d'être focalisés dans le plan du détecteur. Un détecteur placé en sortie de l'hémisphère permet de collecter les électrons. Deux types de détection sont alors possibles. La première consiste à faire varier la tension entre les électrodes hémisphériques et de détecter l'arrivée des électrons à un endroit donné du détecteur : seuls les électrons ayant l'énergie permettant d'atteindre le détecteur à cet endroit

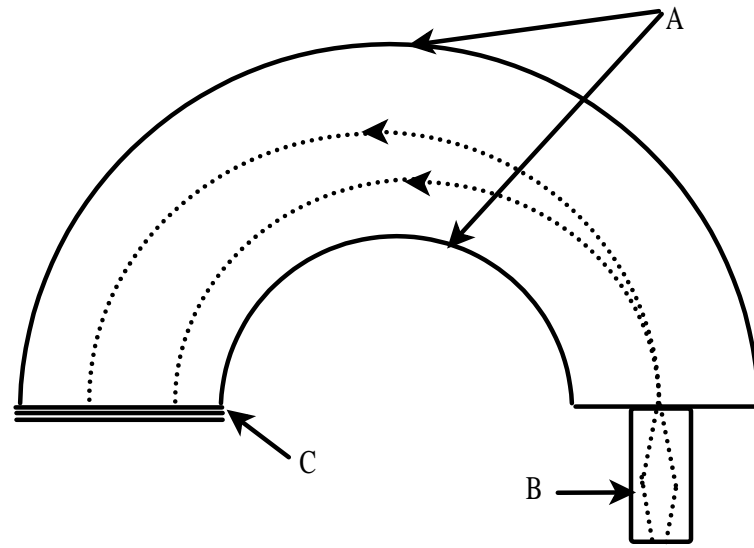


FIG. I.14 – Schéma de principe d'un spectromètre d'électron hémisphérique.
A : Électrodes hémisphériques
B : Lentille électrostatique
C : Détecteur.

sont détectés. La détection est alors caractérisée par le temps d'intégration pour chaque tension des électrodes et par le pas de variation de la tension (plus ce pas est petit et meilleure est la résolution). Une méthode alternative laisse la tension aux bornes des électrodes fixes et on fait varier l'énergie des électrons entrant dans l'analyseur en jouant sur les potentiels de la lentille électrostatique. C'est cette dernière méthode que nous avons employé lors des expériences réalisées à Lund.

Ces spectromètres sont de plus en plus utilisés avec des détecteurs par imagerie. Le détecteur est une galette à micro-canaux (MCP pour Micro Channel Plate) couplée à un écran phosphorescent. Les impacts d'électron sur les MCP donnent alors lieu à une tache de lumière sur l'écran de phosphore. Une caméra CCD permet d'imager toute la surface du détecteur. Nous reviendrons plus en détail sur cette technique ultérieurement. On enregistre alors l'image produite sur le détecteur par les électrons arrivant à des endroits différents suivant leur énergie cinétique. Cette deuxième méthode permet de collecter tous les électrons à la fois. La résolution est reliée à la dispersion du faisceau d'électron et à la résolution spatiale du détecteur.

Les électrons issus de la zone d'interaction sont sélectionnés à l'entrée de la lentille électrostatique par une fente. Il est en effet important que les trajectoires ne soient pas trop divergentes à l'entrée de l'hémisphère pour ne pas perdre en résolution. Cette fente sélectionne angulairement les électrons. Le spectromètre est en général orienté de façon à ce que la fente de sélection forme un angle "magique" avec la polarisation des photons : on s'assure ainsi de détecter tous les électrons avec la même efficacité, quelque soit leur angle d'émission (cet angle est de $57,4^\circ$).

Ces spectromètres ont un encombrement important (plus le rayon de la sphère est

grand et meilleure est la résolution) et un pouvoir de collection relativement faible (dû à la fente de sélection). La résolution typique de ce type de spectromètre est de 30 meV. Comme pour tout spectromètre la calibration est réalisée à partir d'espèces dont la spectroscopie de photo-électron est bien connue.

Les spectres de photoélectrons enregistrés à Lund (cf. partie III.5) l'ont été avec un spectromètre hémisphérique. La détection était réalisée à 90° au lieu de l'angle magique. Par ailleurs la résolution était plutôt proche de 100 meV.

2.1.4 Imageur

Les photoélectrons sont en général émis sur un angle de 4π stéradians. Afin de pouvoir résoudre leur énergie, les techniques précédentes effectuent une sélection angulaire. La technique de l'imageur permet au contraire de collecter 100% des électrons. Le nuage de photoélectrons est projeté au moyen de hautes tensions sur le détecteur : on réalise une projection $3D \rightarrow 2D$ du nuage de photoélectrons sur un détecteur sensible en position. Au cours du trajet le long de l'axe du temps de vol, le nuage électronique s'étend à cause de la distribution angulaire initiale des vecteurs vitesses. L'extension spatiale sur le détecteur correspond à l'énergie cinétique des photoélectrons. Pour une énergie cinétique donnée, le signal se répartit sur un cercle, le rayon du cercle est relié à l'énergie cinétique des électrons tandis que la répartition d'intensité dans les différentes portions du cercle contient l'information sur la distribution angulaire des vecteurs vitesse [43]. Pour extraire ces informations correctement il ne faut pas travailler directement sur l'image $2D$, mais remonter à la distribution tridimensionnelle des vecteurs vitesse des photoélectrons par une transformation d'Abel.

Cette technique permet aussi d'analyser la distribution des photo-fragments : il suffit simplement d'inverser la polarité des hautes tensions pour accélérer les ions au lieu des électrons.

La mise en place de cette technique ne requiert aucune électronique rapide : une caméra CCD permet d'enregistrer l'image du détecteur.

Nous avons opté au laboratoire pour la construction de ce dernier type de spectromètre. Nous allons maintenant le décrire plus en détail, en commençant par les caractéristiques du système sous vide.

2.2 Caractéristiques du système sous vide

Le système sous vide est composé de deux chambres. La première chambre est la chambre du jet, nommée chambre "source". La seconde chambre est divisée en deux parties : une chambre de détection et une dernière chambre de "pompage". Le système sous vide est représenté sur la figure I.15. L'entrée de gaz dans le four est contrôlée par une micro-fuite, permettant un réglage fin.

Les chambres source et de détection sont séparées par une vanne qui permet de remettre à l'air les chambres indépendamment. Une fois fermée elle évite de plus la diffusion de l'huile de la pompe VHS400 lorsque le jet est arrêté. Les caractéristiques du vide sont données dans le tableau I.4 et celles du jet dans le tableau I.5.

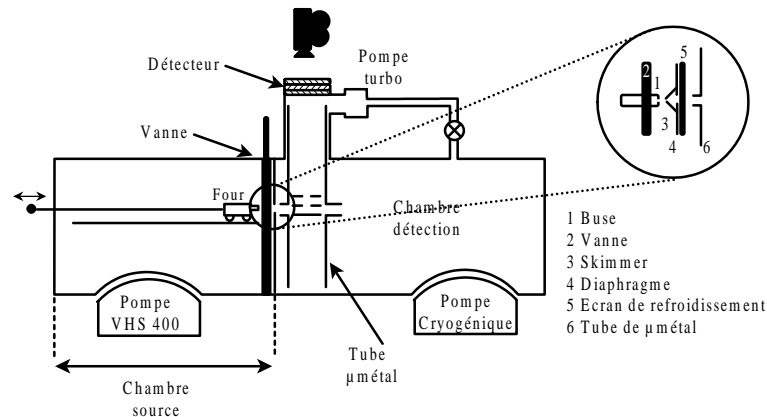


FIG. I.15 – Schéma du système sous vide abritant le spectromètre de photoélectrons par imagerie.

	Chambre source	Chambre de détection	Chambre de pompage
Vitesse de pompage	6300 l.s ⁻¹ VHS 400 Varian	Pompe Turbo	Pompe Cryogénique
pompage primaire	63 m ³ .h ⁻¹	Pompe Cryogénique ou pompe sèche à membrane	-
Vide sans jet (Torr)	2 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁸	7 10 ⁻⁸
Vide avec jet (Torr) (pour 520 Torr de N ₂ dans le four)	1 10 ⁻⁴	9 10 ⁻⁷	3 10 ⁻⁶
Remarques	Pression maximale dans le four : 1,5 bar	Pression maximale admise pour les MCP : 10 ⁻⁶ bar	-

TAB. I.4 – Caractéristiques du système sous vide.

La chambre du jet est conçue de telle façon qu'elle se prolonge, une fois la vanne ouverte, le plus près possible de la zone d'interaction. Le four est monté sur des rails et un système de passage sous vide permet de le déplacer le long de ceux-ci. On peut ainsi amener la buse du four le plus près possible de la zone d'interaction. Cela permet d'avoir un jet le plus dense possible au niveau de la zone d'interaction. Ceci est important pour la technique d'imagerie, l'extension de la source, définie par l'intersection entre le faisceau laser et le jet, devant être la plus petite possible (< 4 mm).

Les galettes à micro-canaux sont des détecteurs très sensibles. Aussi, afin de limiter au maximum la diffusion des faisceaux laser vers le détecteur, deux écorceurs sont placés en

	Valeurs	Remarques
Température	20°C-500°C	deux zones de chauffage : buse et arrière du four
Coefficient de débit de la μ fuite	0,008	18 tours entre ouverte/fermée Vanne à aiguille de 1° de conicité $T_{max}^{\circ}=200^{\circ}\text{C}$
Diamètre de la buse	100 μm	Modifiable de 100 à 500 μm
Distance écorceur-buse	9 mm	Distance minimale. Distance variable et mesurable.
Diamètre écorceur	1mm	18 mm de longueur
Distance écorceur-diaphragme	44 mm	
Distance diaphragme-zone d'interaction	50 mm	Limitée par le diamètre du tube de μ métal
Diamètre du diaphragme variable	0,5-2,5	5 diaphragmes
% du jet à la zone d'interaction	11%	Pour un diaphragme de diamètre 2 mm

TAB. I.5 – *Caractéristiques de la source.*

amont et en aval du focus laser. Enfin l'ensemble des électrodes est recouvert d'aquadag^b, ce qui limite à la fois la diffusion de la lumière et à des électrons d'être arrachés des surfaces métalliques^c. Cette couche de graphite uniformise de plus les potentiels électriques.

Le temps de vol des électrons est blindé contre les champs magnétiques par un tube de μ métal. Chaque ouverture de diamètre d (jet, laser) dans le tube de μ métal est prolongée à l'intérieur et à l'extérieur du tube par une longueur L telle que $L \sim 5 \times d$. Cette prolongation évite que les lignes de champ magnétique pénètrent à l'intérieur du tube. Pour la même raison, la pompe turbo est placée perpendiculairement au tube.

2.3 Principe de l'imageur

Le schéma de principe de l'imageur est présenté figure I.16. Les électrons et les ions sont issus de l'interaction entre un faisceau laser et le jet moléculaire. L'interaction a lieu entre deux électrodes auxquelles sont appliquées des tensions. L'électrode du bas, de répulsion permet de repousser les particules chargées vers le détecteur. Nous nommerons la tension qui lui est appliquée V_{rep} . La deuxième électrode est évidée pour permettre le passage des électrons (ou des ions en inversant les polarités), une tension V_{foc} lui est appliquée. La troisième électrode est à la masse. Dans les montages imageurs classiques [43], les centres des électrodes sont généralement des grilles, le but étant d'avoir des lignes de potentiel entre les deux électrodes les plus parallèles possibles pour projeter le nuage de particules chargées le plus uniformément possible vers le détecteur. L'avantage est d'avoir un mouvement dans

^b graphite sous forme liquide

^c le potentiel d'ionisation du carbone sous forme graphite est de $\sim 4,5$ eV

le plan du détecteur indépendant du champ accélérateur. Cette configuration présente plusieurs désavantages. L'utilisation d'une grille limite le taux de transmission des particules ($\sim 70\%$ par grille). D'un autre côté, il faut avoir une grille la plus fine possible pour avoir des lignes de champ les plus homogènes. De plus lors de leur passage à proximité des fils déterminant la grille, les particules chargées voient leur trajectoire changée : cela se traduit par un "flou" sur l'image (figure I.16(a)). Enfin, la distribution de position initiale va fortement affecter la résolution de l'image : des particules émises avec des vitesses identiques en des points différents de la source n'arrivent pas au même endroit sur le détecteur.

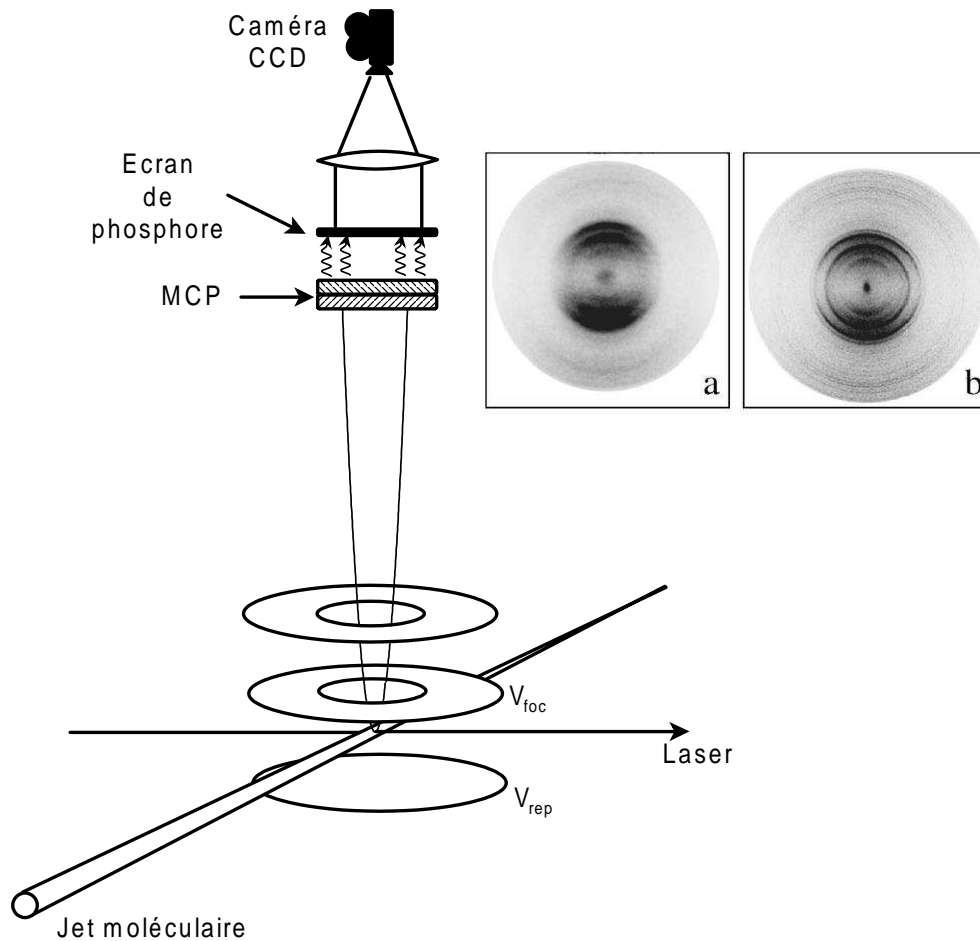


FIG. I.16 – Schéma de principe de l'imagerie. Les images (a) et (b) sont tirées de [44]. L'image (a) correspond à un signal d'ion O^+ mesurée en imagerie classique, i.e. avec une grille pour la deuxième électrode. L'image (b) a été obtenue avec la lentille de focalisation. Cette dernière est beaucoup plus nette.

Le montage d'imager que nous avons adopté est celui décrit par Parker *et al* [44]. Il est dénommé par les auteurs "velocity map imaging", pour mettre l'accent sur le fait que c'est la distribution 3D des vitesses qui est imagée et non simplement le nuage des particules 3D. L'amélioration principale est due à l'utilisation d'une lentille électrostatique afin de faire correspondre à chaque vecteur vitesse initial un seul point sur le détecteur et

ce quelque soit l'endroit d'où est émise la particule chargée entre les électrodes de répulsion et de focalisation. Un exemple d'images obtenues par les deux techniques est donné dans la figure I.16(a) et (b). On observe bien l'effet de focalisation : l'image (b) correspondant au montage avec lentille électrostatique est plus nette que l'image (a) (obtenue avec une grille), permettant de distinguer les cercles correspondant aux différentes énergies cinétiques. La principale différence avec les précédentes techniques d'imagerie est l'absence de grille. L'utilisation d'électrodes creuses permet de collecter 100% des particules émises. Le principe de fonctionnement de la lentille électrostatique est illustré par la figure I.17 tirée de [44]. Il s'agit d'une simulation de trajectoires d'ions ayant une énergie cinétique de 1 eV. L'extension spatiale de la source est simulée en considérant trois positions initiales pour les ions, la séparation entre les positions extrêmes étant de 3 mm. Pour chacune des positions, les auteurs ont considéré huit directions d'émissions, tous les 45° , correspondant à une distribution isotrope des vitesses. Au plan "focal" de l'image, les trajectoires des particules

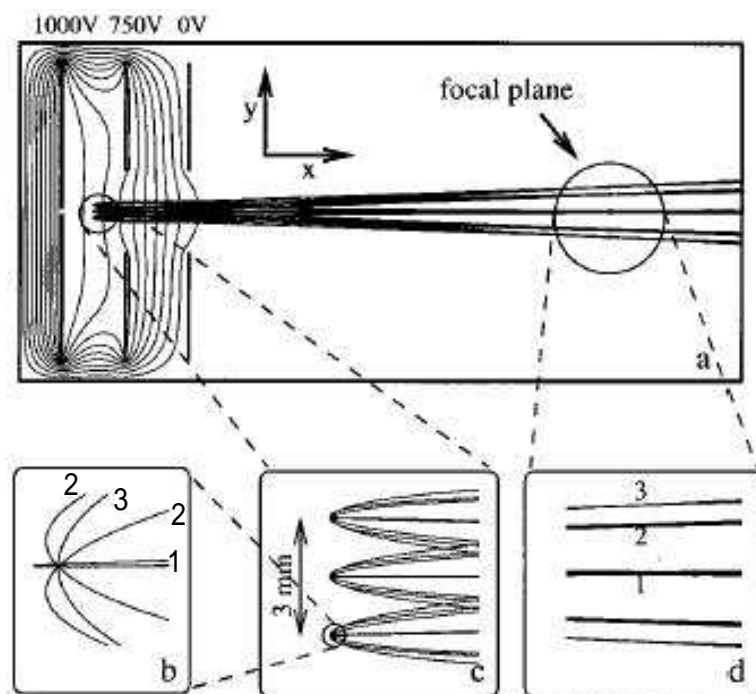


FIG. I.17 – Simulation de trajectoires d'ions et lignes d'équipotentiel d'après [44].

associées à un même vecteur vitesse \vec{v} sont toutes regroupées avec une largeur bien plus faible que la distribution initiale des positions (étalée sur 3 mm), d'un facteur ~ 30 . La focalisation s'entend ici dans un sens particulier. Il ne s'agit pas en effet d'avoir une image nette de la source mais de sa distribution initiale des vecteurs vitesse. La distribution en trois dimensions est ainsi projetée dans le plan du détecteur.

Les conditions de focalisation sont déterminées par les potentiels des électrodes de répulsion V_{rep} et de focalisation V_{foc} , la dernière électrode ayant son potentiel à la masse.

Pour une distribution isotrope des vitesses, la projection sur le détecteur est un cercle dont le rayon R est proportionnel à l'énergie cinétique. La relation entre E_{kin} et le rayon

R est simplement liée au choix de la tension de répulsion V_{rep} :

$$\boxed{E_{kin} = \alpha R^2 V_{rep}} \quad (\text{I.11})$$

où α est un coefficient associé à la longueur du temps de vol. Cette relation implique que la résolution en énergie cinétique ΔE_{kin} s'améliore lorsque V_{rep} diminue. Pour une longueur de temps de vol donnée, la tension V_{rep} détermine l'énergie cinétique maximale détectable : plus V_{rep} est élevée et plus on pourra détecter des énergies cinétique élevées. En effet, nous mesurons l'extension spatiale du nuage de particules chargées au niveau du détecteur. Cette extension sera d'autant plus grande que l'énergie cinétique est élevée ; toutefois il faut que l'extension du nuage soit plus petite que la taille du détecteur (de 4 cm de diamètre). Donc, moins on laisse le temps au nuage de s'étendre, *i.e.* plus on applique une tension élevée, et plus grandes seront les énergies cinétiques détectables. Toutefois la résolution se détériore lorsque V_{rep} augmente.

L'énergie cinétique maximale détectable est déterminée par la taille du détecteur (4 cm de diamètre), la longueur du temps de vol (41,7 cm) et la tension V_{rep} (± 6 kV maximum). Elle est de 6 eV dans notre montage.

Au delà de 30 cm de longueur du temps de vol, la focalisation sur le détecteur est indépendante de l'angle d'émission initial des photoélectrons (ou des ions) : on aura la même largeur résiduelle des trajectoires émises suivant les directions x et y (trajectoires 1 et 3 de la figure I.17) au plan focal.

La focalisation est déterminée par la géométrie de la lentille électrostatique. Le diamètre intérieur de l'électrode de focalisation est de 2 cm pour un diamètre extérieur des électrodes de 7 cm. La focalisation proprement dite est assurée par les lignes de champ non-parallèles au voisinage de V_{foc} . La condition de focalisation est donnée par

$$V_{rep} = \frac{V_{foc}}{F} \quad (\text{I.12})$$

Elle est obtenue sur notre montage pour $F = 1,34$ (à comparer à 1,41 dans [44]). Le coefficient F est obtenu en fixant V_{rep} et en faisant varier V_{foc} jusqu'à ce que l'image observée soit la plus nette sur le détecteur. L'utilisation de la lentille électrostatique a aussi l'avantage d'agrandir légèrement l'image (comparée au montage imageur avec grille). Cela implique par contre une diminution de la plus grande énergie cinétique détectable. Ainsi, si la position du point focal du laser n'est pas changée, et si le rapport $F = \frac{V_{rep}}{V_{foc}}$ est gardé constant, le seul paramètre variable est la tension de répulsion V_{rep} qui permet de choisir le grandissement de la lentille électrostatique. De plus pour imager les ions il suffit simplement de changer les polarités des tensions.

D'un jour sur l'autre, le point de focalisation du laser peut légèrement varier. Cependant, un déplacement vertical de $\sim \pm 0,2$ mm n'entraîne qu'une variation de 30 V de V_{foc} pour une tension V_{rep} donnée, facilement détectable. La sensibilité de la focalisation en position verticale de la source est minimisée au maximum en ayant un jet moléculaire de plus petit diamètre possible (< 3 mm). Pour ne pas perdre trop rapidement en densité de jet, la distance buse-zone d'interaction est gardée la plus petite possible (voir partie 2.2).

La résolution est entre autre déterminée par la résolution spatiale du détecteur, soit en dernière instance la taille des impacts lumineux sur l'écran de phosphore et celle des pixels

de la caméra. Afin d'augmenter la résolution des images lorsque l'énergie des particules est faible, il est possible de rajouter sur le temps de vol une deuxième lentille électrostatique qui permet d'agrandir la taille de l'image et donc de gagner en résolution. Des énergies aussi basses que 10 meV ont ainsi été détectées [45].

2.4 Détecteur

Le détecteur sensible en position est composé de deux galettes à microcanaux MCP, d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD.

Les particules chargées sont accélérées vers le détecteur par la tension V_{rep} . Pour une tension $V_{rep} = -5$ kV, les électrons ont une énergie cinétique de 2,5 keV au niveau du détecteur (les électrons sont formés à mi-distance entre les électrodes de répulsion et de focalisation). Lorsqu'ils frappent la face avant des MCP, ils créent une cascade d'électrons à l'intérieur des micro-canaux, conduisant à une amplification du signal. Ces MCP sont formées de canaux de quelques micromètres de diamètre ($12 \mu\text{m}$), et maintenues entre deux potentiels (cf. figure I.18). La face avant de la première galette (celle sur laquelle arrivent

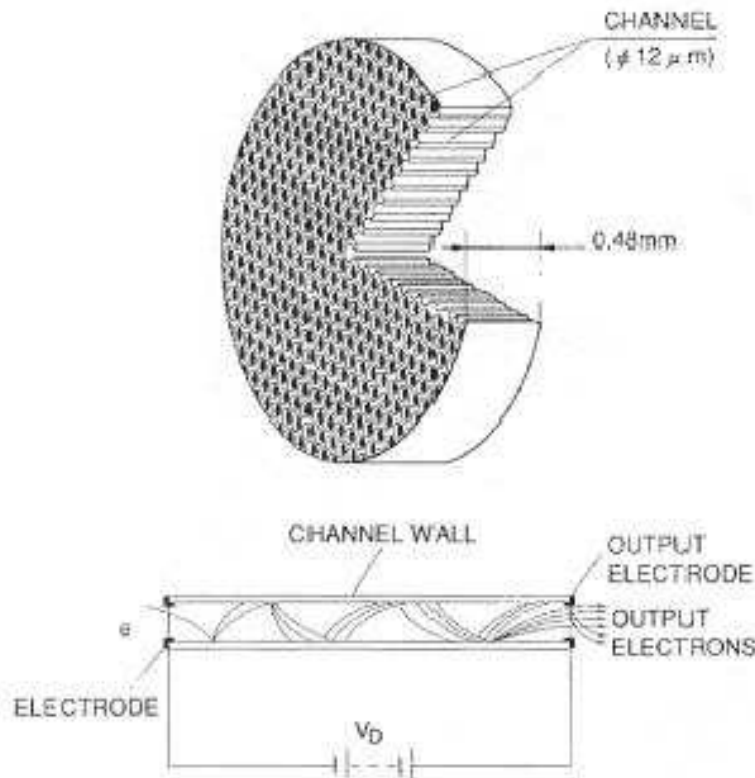


FIG. I.18 – Principe de fonctionnement des galettes à micro-canaux (MCP) tirée de la documentation Hamamatsu.

les charges) est connectée à la masse, ainsi le détecteur amplifie le signal quelle que soit la charge des particules incidentes. Les particules chargées frappent les parois de quelques

canaux de la première galette (typiquement un canal excité par particule incidente). Des électrons sont émis lors de cette collision et la différence de potentiels (<1 kV) entre les faces de la galette permet d'accélérer ces premiers électrons. Ceux-ci excitent de la même manière la surface des microcanaux et arrachent également des électrons supplémentaires. Le signal incident est ainsi amplifié suite à des collisions en cascade. Un deuxième étage d'amplification, identique au premier, est réalisé par la deuxième galette : les électrons émis par la première excitent à leurs tours plusieurs micro-canaux de la deuxième. A la sortie des deux galettes, cette multiplication des électrons émis donne un gain d'amplification de l'ordre de 10^6 pour une charge incidente. Le courant à fournir est relativement faible (quelques centaines de micro-ampères). La présence du vide est indispensable pour ne pas endommager les galettes ($< 10^{-6}$ Torr) : le signal d'entrée ne doit pas être trop élevé afin d'éviter la création d'un fort courant entre les deux potentiels et par conséquent de saturer les MCP.

Les électrons sortant des canaux de la deuxième galette sont alors de nouveau accélérés (<4 kV) vers un écran de phosphore. La collision des électrons avec les grains de phosphore entraîne l'excitation de ces derniers qui émettent alors des photons par phosphorescence.

La figure I.19 illustre le montage permettant d'appliquer les hautes tensions aux MCP et à l'écran de phosphore pour accélérer les électrons. Un seul générateur de haute

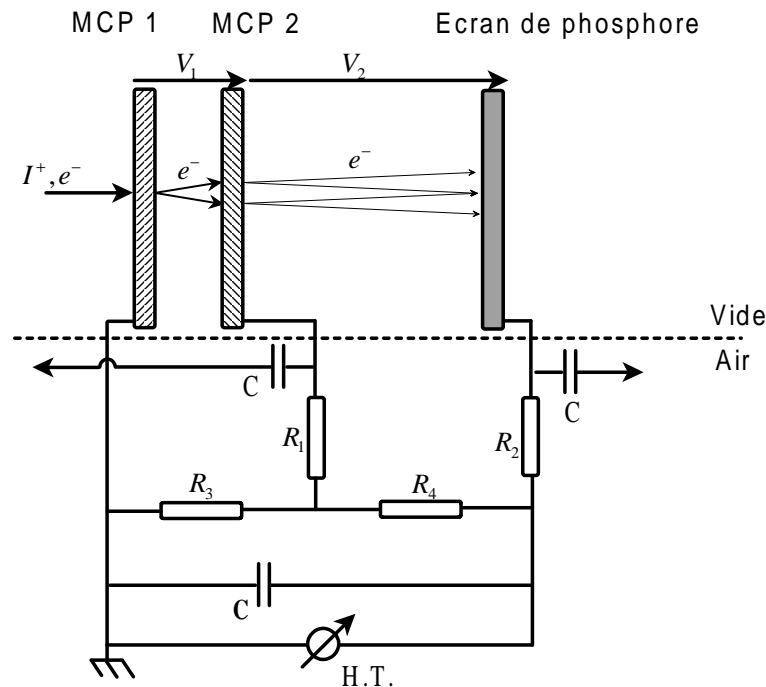


FIG. I.19 – Principe de fonctionnement des galettes à micro-canaux (MCP).

tension est utilisé et un pont diviseur permet de répartir la haute tension entre les MCP et l'écran de phosphore. Il est possible aussi d'utiliser deux alimentations haute tension, mais il faut alors que celle qui génère la haute tension entre la dernière galette et l'écran de

phosphore ait une masse flottante portée à la tension V_1 (voir figure I.19). Cette dernière configuration a l'avantage de permettre d'appliquer des tensions relativement basses aux bornes des MCP lorsque le signal est conséquent, sans pour autant diminuer l'efficacité de conversion du signal d'électron en signal de phosphorescence (c'est à dire garder V_2 constante).

Le tableau I.6 rassemble les caractéristiques du pont diviseur.

Résistances	R_1	R_2	R_3	R_4	R_{MCP}
Valeurs (M Ω)	1	1	3,56	3,24	35,6

TAB. I.6 – Valeur des résistances du pont diviseur de la figure I.19.

Le pont diviseur est placé à l'air libre. Afin d'éviter les décharges dans l'air dues à l'application de hautes tensions, il est moulé dans une résine isolante. Dans un premier temps il a été placé dans l'enceinte sous vide, ce qui à priori supprimait les problèmes de décharge. Toutefois dans le vide, les résistances (résistances céramiques pour haute tension) chauffaient trop (absence de contacts thermiques pour se refroidir), et ainsi la conductance du pont diviseur augmentait jusqu'à des valeurs de courants trop importantes pour le générateur de haute tension et les galettes. La tension maximale délivrable par le générateur de haute tension est de 6 kV. La tension maximale acceptée par l'écran de phosphore est de 4 kV et celle des galettes à micro-canaux est de 2 kV. Ce qui implique, compte tenu du pont diviseur de tension, une tension maximale de 5,5 kV applicable à l'ensemble, donnant 4 kV aux bornes du phosphore et 1,5 kV aux bornes des MCP.

Les impacts des électrons sur l'écran de phosphore (P20, Hamamatsu) produisent des taches de phosphorescence d'une centaine de microns de diamètre avec une efficacité maximale à 550 nm. Ces taches perdent 90% de leur intensité en 4 ms.

La capacité (2,59 nF) en sortie de la dernière galette permet de collecter le courant de fuite résultant des impacts des particules chargées et donc de faire fonctionner l'imageur comme un simple temps de vol. C'est généralement ce premier signal qui est collecté sur les ions pour les mises au point avant de "regarder" le signal de photoélectrons. Le courant issu de la dernière galette est alors pré-amplifié par un amplificateur rapide de gain 200 (Novelec-Ortec). Par exemple, le courant collecté pour des ions $C_2H_2^+$ produits par une multiphotoionisation résonante (3+1) à 401 nm et des tensions $V_{rep} = 3500$ V et $V_{foc} = 2610$ V, est d'environ 400 nA.

2.5 Traitement des images

Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra vidéo CCD (Charged Coupled Device) de sensibilité 0,2 Lux avec un maximum de sensibilité autour de 500 nm. La surface active de la caméra est de $6,47 \times 4,83$ mm divisée en 752×582 pixels (les pixels ont une taille de $8,6 \times 8,3$ μm). L'écran de phosphore a lui un diamètre de 4 cm. Un objectif permet d'imager l'écran de phosphore sur la surface active de la CCD. Cet objectif nous permet de plus, en faisant varier sa hauteur (course de 20 cm) d'effectuer un agrandissement d'une partie de l'écran de phosphore (ce qui est équivalent à faire varier V_{rep}).

Le signal vidéo issu de la caméra est un signal analogique. Le taux de rafraîchissement est de 50 Hz pour les lignes verticales et de 15,625 kHz pour les lignes horizontales. La caméra fonctionne de plus en mode entrelacé. L'intégration sur les pixels est réalisée pendant 40 ms mais le signal d'une colonne est dupliqué toutes les 20 ms (50 Hz) sur la colonne voisine et transféré vers la dernière ligne horizontale (cf. figure I.20). On a donc une image toutes les 40 ms. Seule une ligne verticale sur deux est donc utilisée comme capteur,

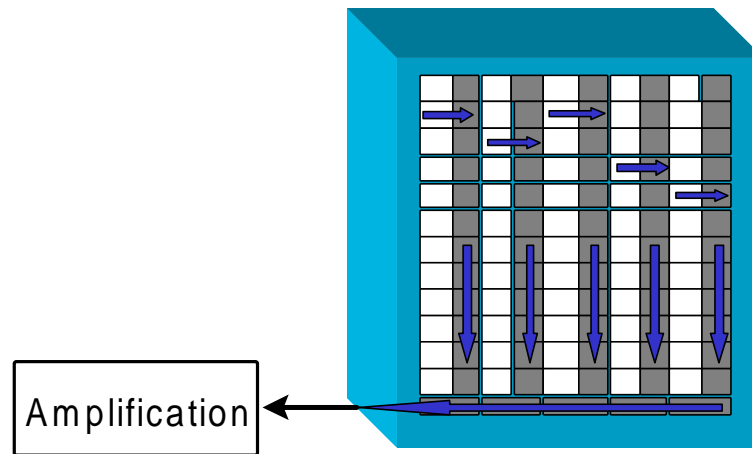


FIG. I.20 – Principe de l'entrelacement de la caméra CCD.

ce qui divise par deux la résolution de la caméra dans cette direction. Le temps mort entre deux "déchargements" de la caméra (*i.e.* 20 ms) est utilisé par la carte vidéo (empruntée à D. Zajfman du Weizman Intitute, Israël) pour traiter les images (principalement pour l'enregistrement). La carte vidéo a une mémoire vive limitant l'information accumulable à 8192 pixels codés sur 8 bits. Si plus de 8192 pixels sont illuminés sur la CCD, tous ne seront pas enregistrés par la carte vidéo. Pour éviter de tronquer les images et accélérer le temps d'analyse, la carte vidéo effectue une opération de seuil.

Opération de seuil

Avant de commencer réellement l'acquisition d'une image, le programme d'acquisition trouve l'intensité moyenne sur les pixels en l'absence de laser. Ce signal de fond est de l'ordre de 80 (sur 256 correspondant au codage des pixels sur 8 bits) pour notre caméra. Ensuite seuls les pixels ayant un signal supérieur à 80 seront pris en compte par la carte vidéo. Cette opération a pour effet d'accélérer le traitement des images car seuls les pixels contenant de l'information sont pris en compte.

Le signal enregistré est donc constitué par les coordonnées de chaque pixel dont l'intensité est supérieure au seuil, l'intensité et le numéro de l'image. L'utilisateur choisit le nombre d'images à enregistrer, pour ensuite les sommer. Sachant que le taux de répétition du laser est de 1 kHz, une image correspond à une moyenne sur 40 tirs laser. Afin de pouvoir moyennner les images il faut que l'écran de phosphore et la caméra CCD ait une efficacité homogène sur toutes leurs surfaces. Pour pallier à un éventuel défaut d'homogénéité, il est

possible de symétriser les images en ramenant toute l'information sur un seul cadran (on replie l'image sur ses deux axes de symétrie).

Centre de masse

Lorsque l'objectif est réglé de façon à avoir la totalité du détecteur imagée sur la surface de la CCD, une tache de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre sur l'écran de phosphore correspond à une tache de $100 \times 4,83 / 40 = 12\ \mu\text{m}$ de diamètre sur la CCD. Une tache de $100\ \mu\text{m}$ sur l'écran de phosphore illumine donc en moyenne $\frac{\pi 12^2}{4 \times 8,6 \times 8,3} = 1,5$ pixels de CCD. Lorsqu'on effectue un agrandissement d'une zone de l'écran de phosphore, chaque impact va recouvrir plusieurs pixels. Afin de gagner en résolution spatiale on effectue alors sur chaque impact enregistré une opération de centre de masse. Celle-ci consiste à remplacer chaque tache représentée par 3 ou 4 pixels, par un seul point en calculant le barycentre de l'intensité des différents pixels constituant la tache. Cette opération est illustrée par la figure I.21

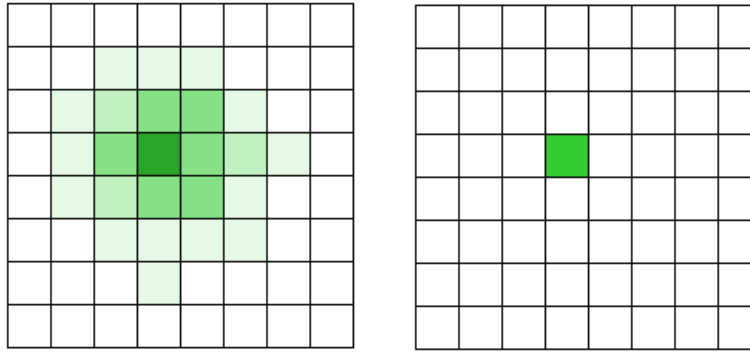


FIG. I.21 – Image avant et après opération du centre de masse.

Afin de pouvoir effectuer cette opération il ne faut pas avoir trop d'impacts se chevauchant, car on risque alors de fausser l'information sur la position, l'intensité et le nombre des impacts. Toutefois, le faible nombre de tirs laser enregistré par image et la faible probabilité d'ionisation par tir laser font qu'il est peu probable d'avoir pour une image deux impacts au même endroit.

Nous donnons dans la partie suivante des exemples d'images expérimentales et de leur traitement.

2.6 Résultats

Pour illustrer le traitement des images, nous présentons une image de photoélectrons obtenue par l'ionisation multiphotonique de NO à $400\ \text{nm}$ ($50\ \mu\text{J}/\text{impulsions}$). Les valeurs des tensions utilisées sont $V_{rep} = -5000\ \text{V}$ et $V_{foc} = -3700\ \text{V}$. L'image présentée sur la figure I.22(a) est le résultat d'une sommation de 100 images, soit une moyenne sur 4000 tirs laser, pour un total de 7873 impacts (soit ~ 2 impacts par tir laser). L'image résultant de la sommation a ensuite été symétrisée. Cette symétrisation est ici nécessaire à cause du faible nombre d'impacts (dans [46], une image est considérée de basse qualité avec

$4,3 \cdot 10^4$ impacts répartis sur 480×480 pixels, notre image peut donc être qualifiée de très basse qualité). Nous n'avons pas pu enregistrer plus d'images pour les sommer à cause de problèmes dans le programme d'acquisition (traitement trop long des données). La symétrisation augmente artificiellement le nombre de points et permet de se débarrasser de dissymétries liées au faible nombre d'impacts. Par contre, la symétrisation peut créer de fausses structures dans l'image dont il faut tenir compte dans l'analyse. L'axe du faisceau laser est horizontal, la polarisation est verticale et parallèle au jet moléculaire. On distingue clairement 2 composantes énergétiques, une à grande énergie répartie sur le cercle de plus grand diamètre et une à très faible énergie concentrée au centre de l'image.

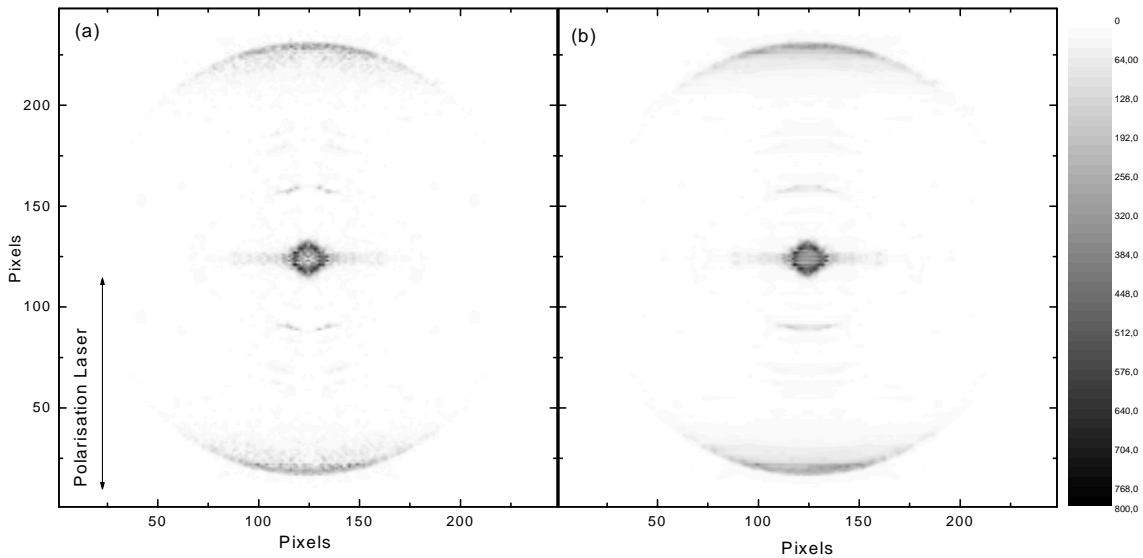


FIG. I.22 – (a) Image de photoélectrons de NO à 400 nm, (b) Simulation de l'image par la procédure itérative décrite dans le texte.

Procédure d'inversion $2D \rightarrow 3D$

La distribution tridimensionnelle des vecteurs vitesse est obtenue à partir de la projection bidimensionnelle par une procédure itérative mise au point par M.Vrakking. Cette procédure est très bien décrite dans [46]^d. Nous n'en donnons ici qu'une brève description. La distribution tridimensionnelle des vitesses s'écrit sous la forme :

$$P(v, \theta, \varphi) = P_1(v) \times P_2(v, \theta) \quad (\text{I.13})$$

avec les angles (θ, φ) définis par la figure I.23. La dépendance avec l'angle azimutal φ n'existe pas car la distribution est de symétrie cylindrique autour de l'axe y défini par la polarisation du laser. Cette propriété de symétrie est une condition essentielle pour l'inversion d'images $2D \rightarrow 3D$. De façon similaire, on écrit la distribution angulaire mesurée

^dLe programme d'inversion est disponible sur demande à M.J.J. Vrakking, vrakking@amolf.nl

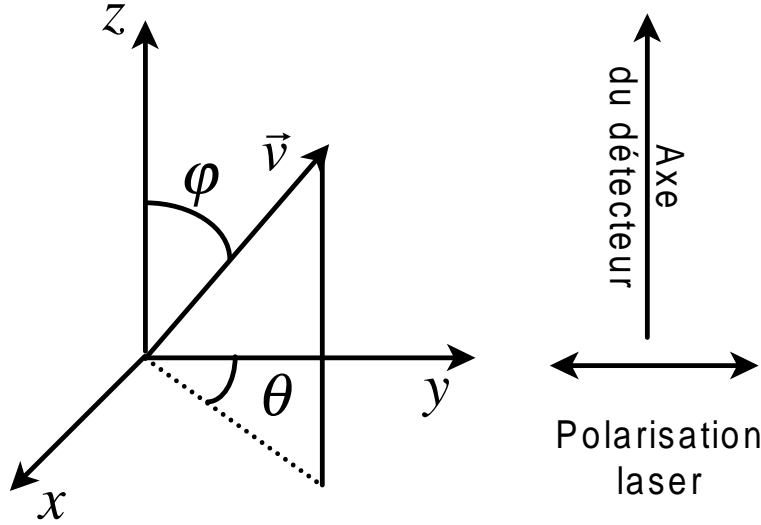


FIG. I.23 – Définition des axes et des angles utilisés pour décrire la procédure d'inversion $2D \rightarrow 3D$.

comme :

$$Q_{exp}(x, y) = Q_{exp}(R, \alpha) = Q_{1,exp}(R) \times Q_{2,exp}(R, \alpha), \quad (I.14)$$

où α est l'angle polaire sur le détecteur. La procédure itérative est basée sur (itération $i = 0$) :

$$P_{1,i=0}(v) = \frac{Q_{1,exp}(R)}{2\pi R} \quad (I.15)$$

$$P_{2,i=0}(v, \theta) = Q_{2,exp}(R, \alpha = \theta) \quad (I.16)$$

A partir de la distribution $3D$ $P_1 \times P_2$ ainsi déterminée, il est possible de calculer sa projection et d'obtenir une nouvelle distribution $2D$: $Q_{1,i=0}(R) \times Q_{2,i=0}(R, \alpha)$. Celle-ci est comparée à la distribution expérimentale. A chaque itération la distribution $3D$ est obtenue en prenant en compte les différences entre la distribution $2D$ calculée et expérimentale :

$$P_{1,i}(v) = P_{1,i-1}(v) - c_1 \frac{Q_{1,i-1}(R) - Q_{1,exp}(R)}{2\pi R} \quad (I.17)$$

$$P_{2,i}(v, \theta) = P_{2,i-1}(v, \theta) - c_2(Q_{2,i-1}(R, \alpha = \theta) - Q_{2,exp}(R, \alpha = \theta)) \quad (I.18)$$

L'auteur montre dans [46] que les paramètres c_1 et c_2 doivent être fixés à 2 et 1 respectivement pour avoir la convergence la plus rapide et éviter une divergence numérique. La convergence est obtenue pour les distributions $P_{1,i}(v)$ et $P_{2,i}(v, \theta)$ pour 10-20 itérations. La figure I.22(b) est l'image $2D$ obtenue par cette procédure d'itération. Elle est à comparer à l'image "brute" de la figure I.22(a). La figure I.24 est une coupe dans la distribution $3D$ des vecteurs vitesse. Sur la même figure nous avons tracé la distribution radiale : $\pi v P_1(v) \int P_2(v, \theta) \sin\theta d\theta^e$

^eLa relation entre le rayon R sur le détecteur et la vitesse v des photoélectrons est $R = c_0 vt$, où

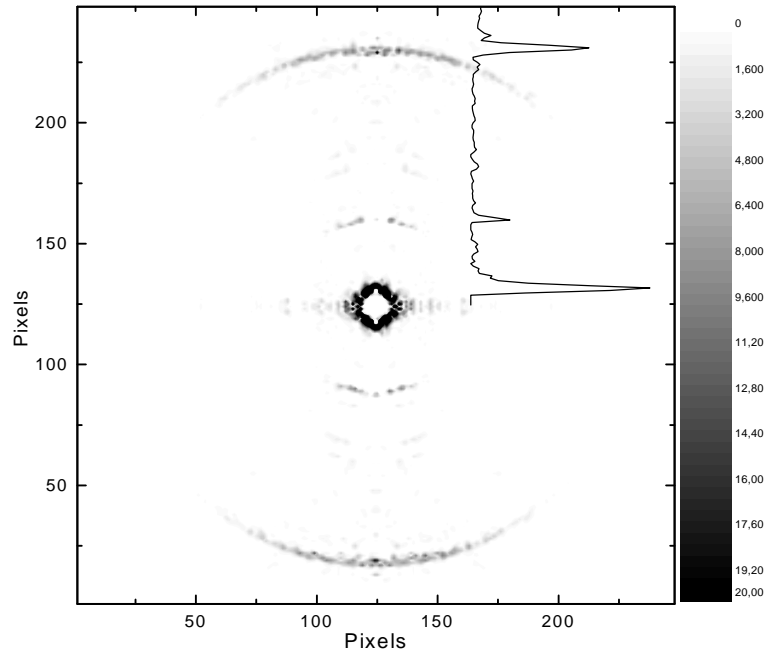


FIG. I.24 – Coupe dans la distribution 3D des vitesses.

Le potentiel d'ionisation de NO est de 74718 cm^{-1} (9,264 eV). Il est donc possible d'ioniser NO par une transition non résonante à trois photons de 400 nm. Les photoélectrons émis ont une énergie de 35 meV. Il est également possible d'absorber un photon supplémentaire pour donner une ionisation à 4 photons. Le schéma d'excitation de NO est représenté sur la figure I.25.

En partant du principe que le pic de plus haute énergie observable correspond à une ionisation par 4 photons avec NO^+ dans $v^+ = 0$, son énergie doit être de 3,14 eV. L'énergie des photoélectrons étant proportionnelle au carré du rayon $E \propto R^2$, nous avons de nouveau tracé la distribution radiale, mais cette fois en fonction de l'énergie des photoélectrons. L'énergie est obtenue en traçant la distribution radiale en fonction de $R^2 \times \frac{E_0}{R_0^2}$ où R_0 est le rayon du cercle de plus grand diamètre de l'image et E_0 la plus grande énergie cinétique possible des photoélectrons. Le résultat est tracé sur la figure I.26. Le pic de plus haute énergie a été fixé à 3,14 eV. On a ensuite un pic assez important à 2,84 eV. Ce pic correspond à l'ion laissé dans son niveau vibrationnel $v^+ = 1$. En effet non seulement les facteurs Frank-Condon depuis l'état fondamental du neutre sont plus favorables pour $\Delta v = 1$, mais il y a aussi des états de Rydberg auto-ionisants avec $v = 1$ en quasi-résonance à trois photons qui renforcent cette transition. Le quantum de vibration est de $3,14 - 2,84 = 0,3$ eV. Cette valeur est en bon accord avec les 290 meV reportés par [47]. Le pic à 2,84 eV a une largeur totale à mi-hauteur de 170 meV.

Le pic de plus basse énergie est trouvé à 16 meV au lieu de 35 meV. Ce décalage est

c_0 dépend de la géométrie et des tensions de la lentille électrostatique et t est le temps d'arrivée sur le détecteur. L'image est tracée en fonction du nombre de pixels sur la caméra, ce qui revient à prendre $c_0 t = 1$.

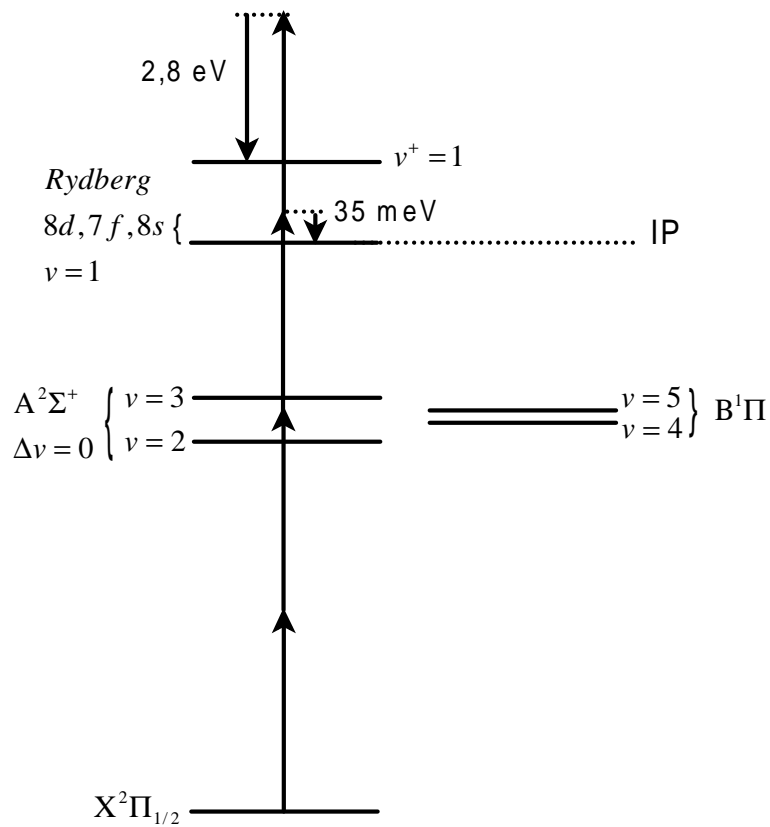


FIG. I.25 – Schéma d'excitations de NO à 400 nm.

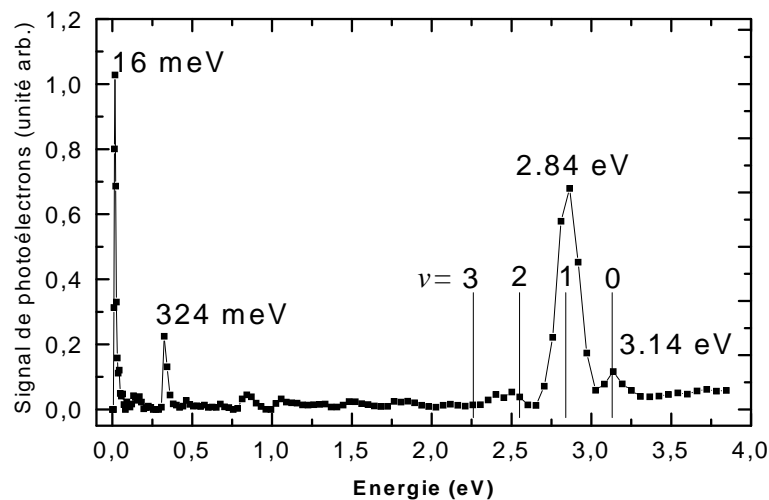


FIG. I.26 – Spectre de photoélectrons issu de l'ionisation de NO à 400 nm.

sans doute dû à un effet pondérateur, du fait de la densité de puissance importante au niveau de la zone d'interaction ($\sim 10^{13}$ W/cm²). Il est aussi possible que le faible nombre

d'impacts ne permette pas de faire l'inversion $2D \rightarrow 3D$ correctement et que nous soyons trop sensibles aux fluctuations d'intensité. Par exemple le pic à 330 meV n'apparaît que dans un seul cadran avant symétrisation.

Cette première image de photoélectrons doit être considérée comme un résultat préliminaire. Toutefois, via les quelques images prises avec Xe (IP=12.13 eV), C_2H_2 (IP=11,4 eV) et NO , la relation de linéarité entre E et R^2 est vérifiée (cf fig. I.27). Une meilleure caractérisation du spectromètre est maintenant possible, le programme d'acquisition ayant été amélioré.

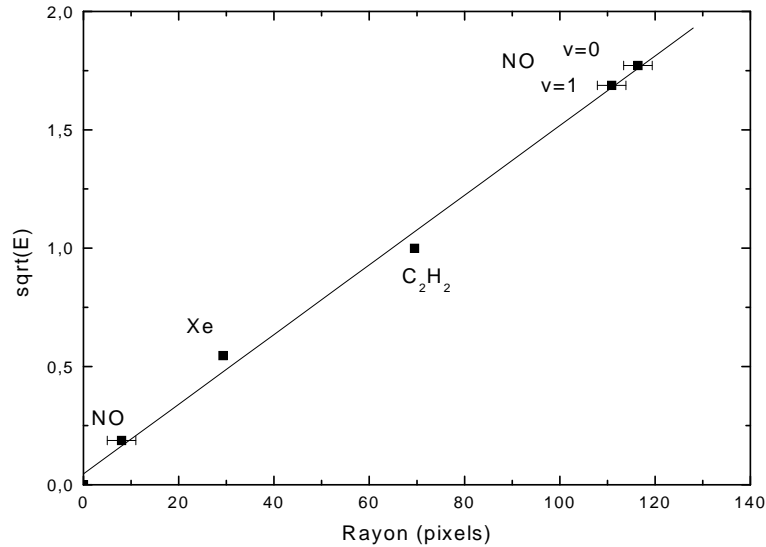


FIG. I.27 – \sqrt{E} en fonction du rayon pour les photoélectrons émis lors de l'ionisation de NO , Xe , C_2H_2 .

2.7 Extensions possibles

L'extension prévue la plus simple à mettre en oeuvre est l'utilisation d'électrodes supplémentaires sur le temps de vol. Ces électrodes supplémentaires apportent plus de souplesse pour l'application de tensions supplémentaires afin de modifier la focalisation.

On peut alors focaliser vers le milieu du temps de vol sur une deuxième lentille électrostatique. Cette deuxième lentille aura pour but d'agrandir les images lorsqu'une forte tension de répulsion est nécessaire. C'est le cas par exemple lorsqu'on désire perturber le potentiel d'ionisation par un fort champ électrique statique et étudier l'ionisation près du seuil, ce qui implique la formation d'électrons de très faible énergie [45].

Enfin, la géométrie de la zone d'interaction et de la chambre de détection ont été prévues pour pouvoir accueillir un deuxième imageur ou un simple temps de vol, à l'opposé du premier afin de réaliser des expériences de coïncidence [36]. Dans une configuration de coïncidence il faut remplacer l'électrode de répulsion par une électrode creuse pour laisser passer les particules chargées.

Les contraintes pour la détection en coïncidence des ions et des électrons associés sont :

1. Avoir beaucoup moins d'un événement par image pour être sûr de collecter les électrons et les ions issus de la même ionisation et éviter les fausses coïncidences [38],
2. donc avoir un grand taux de répétition pour pallier au faible nombre d'événements (un taux de répétition de 1 kHz est suffisant [38])
3. Avoir un taux de collection le plus grand possible, encore une fois à cause du faible nombre d'événements. L'imageur permet de collecter 100% des ions et des électrons.
4. Il faut déclencher l'acquisition sur le signal de photo-fragment (on ne s'intéresse qu'aux interactions produisant un seul type de fragments). Or les photoélectrons arrivent en premier. La détection des électrons peut être retardée en profitant du temps long de phosphorescence de l'écran de phosphore : on intercale entre l'écran de phosphore et la caméra CCD un obturateur dont on déclenche l'ouverture seulement lorsque un fragment de la bonne masse est détecté.

2.8 Conclusion

Nous avons obtenu les premières images de photoélectrons avec le spectromètre par imagerie. Les conditions de focalisation ont été trouvées pour $F = 1,34$. La relation de linéarité entre R^2 et \sqrt{E} du détecteur a pu être vérifiée, malgré le faible nombre d'événements sur les premières images obtenues. La qualité des images devrait maintenant être facilement améliorée, le programme d'acquisition permettant un traitement plus rapide des images.

Une nouvelle série d'images avec un grand nombre d'impacts permettront de caractériser complètement le détecteur (résolution, sensibilité angulaire). Une première expérience pourrait être la spectroscopie résolue en temps du spectre de photoélectrons de l'acétylène (cf. Chapitre III).

I.3 Détection des ions

La détection des ions est opérée à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMG421, Balzers).

Je renvoie le lecteur aux thèses de V. Blanchet [48] et de C. Nicole [29] pour une description complète de ce détecteur et du système sous vide qui l'accompagne.

Chapitre II

SYSTÈMES ATOMIQUES

II.1 POMPE-SONDE DANS LE POTASSIUM

1.1 Introduction

La technique pompe-sonde consiste à utiliser une succession de deux impulsions laser pour induire et suivre la dynamique d'un système. La première impulsion, pompe, initie une dynamique en créant (en général) un paquet d'ondes constitué d'une superposition cohérente d'états stationnaires. L'étape sonde consiste à projeter cette superposition d'états vers un état final dont la population sera détectée en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde. On pourra ainsi reconstituer pas à pas l'évolution du paquet d'ondes, réalisant une véritable stroboscopie de son mouvement.

Les études résolues en temps permettent d'étudier un grand nombre de phénomènes. Cela va de la vibration moléculaire [4–12], la dissociation [13–17] à l'observation de paquets d'onde d'états de Rydberg dans les atomes [49, 50].

La force de ces études réside dans l'interprétation en général aisée des phénomènes qu'elle procure en donnant une signification physique simple. C'est le cas par exemple de l'image semi-classique de la vibration d'une molécule pour les paquets d'onde vibrationnels ou du mouvement orbital de l'électron de Rydberg.

Ainsi l'excitation d'une superposition de niveaux de structure fine dans le potassium mène à l'observation d'une dynamique qui peut être interprétée en termes de précession du spin. Ce dernier point est le sujet de notre étude.

Nous montrerons dans ce qui suit que le formalisme des états brillant et noir est particulièrement bien adapté pour donner cette interprétation physique. Les conditions requises pour l'observation d'un signal pompe-sonde dans le potassium seront discutées et on verra comment elles peuvent être modifiées. Tout ceci étant illustré expérimentalement.

1.2 Théorie

Nous nous intéressons d'abord au système dans la base stationnaire, dans le cas limite où les impulsions pompe et sonde sont séparées. Nous montrerons ensuite les avantages de la description dans la base des états brillant et noir.

1.2.1 Base stationnaire

Considérons un système atomique composé d'un état fondamental $|g\rangle$, et de niveaux excités $|k\rangle$ ($k=a, b, c, \dots$) d'énergies $\hbar\omega_g$, $\hbar\omega_k$ et d'un (ou plusieurs) continuum d'ionisation $|f\rangle$.

La première impulsion laser $E_p(t)$ de largeur τ_{Lp} centrée en $t=0$ de fréquence centrale ω_{Lp} , crée une superposition cohérente des états excités. Pour $t \gg \tau_{Lp}$, la fonction d'onde au premier ordre de la théorie des perturbations est donnée par :

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \mu_{kg} e^{-i\omega_k t} \int_{-\infty}^t dt' E_p(t') e^{i\omega_{kg} t'} |k\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k \mu_{kg} \tilde{E}_p(\omega_{kg}) e^{-i\omega_k t} |k\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

où μ_{kg} sont les éléments de matrice de l'opérateur de moment dipolaire μ pour la transition $|k\rangle \leftarrow |g\rangle$ et $\tilde{E}_p(\omega_{kg}) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' E_p(t') e^{i\omega_{kg} t'}$ le spectre de l'impulsion pompe à la fréquence de la transition considérée $\omega_{kg} = \omega_k - \omega_g$.

Cette superposition cohérente est alors sondée au temps τ par l'impulsion sonde $E_s(t)$ de largeur τ_{Ls} et de fréquence centrale ω_{Ls} , en ionisant le système. Pour des délais $\tau \gg \tau_{Lp}$ pour lesquels pompe et sonde sont bien séparées, l'amplitude de probabilité $a_f(\infty)$ de l'état $|f\rangle$ est donnée par :

$$\begin{aligned} a_f(\infty) &= \frac{-1}{\hbar^2} \langle f | \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mu E_s(t - \tau) |\psi(t)\rangle \\ &= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mu_{fk} \mu_{kg} E_s(t - \tau) e^{i\omega_{fk} t} \tilde{E}_p(\omega_{kg}) \\ &= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \mu_{fk} \mu_{kg} E_s(t') e^{i\omega_{fk}(t'+\tau)} \tilde{E}_p(\omega_{kg}), \quad t' = t - \tau \\ &= \frac{-1}{\hbar^2} \sum_k \mu_{fk} \mu_{kg} \tilde{E}_s(\omega_{fk}) \tilde{E}_p(\omega_{kg}) e^{i\omega_{fk}\tau} \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

d'où la probabilité de trouver l'ion dans l'état $|f\rangle$:

$$P_f(\tau) = \frac{1}{\hbar^4} \sum_{k,k'} \mu_{fk} \mu_{kg} \mu_{fk'}^* \mu_{k'g}^* \tilde{E}_p(\omega_{kg}) \tilde{E}_p^*(\omega_{k'g}) \tilde{E}_s(\omega_{fk}) \tilde{E}_s^*(\omega_{fk'}) e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})\tau} \quad (\text{II.3})$$

et le signal d'ion total est $P(\tau) = \sum_f \int d\omega_f P_f(\tau)$ soit :

$$P(\tau) = \frac{1}{\hbar^4} \sum_f \sum_{k,k'} \int d\omega_f \mu_{fk} \mu_{kg} \mu_{fk'}^* \mu_{k'g}^* \tilde{E}_p(\omega_{kg}) \tilde{E}_p^*(\omega_{k'g}) e^{-i(\omega_{kk'})\tau} \tilde{E}_s(\omega_{fk}) \tilde{E}_s^*(\omega_{fk'}) \quad (\text{II.4})$$

avec $\omega_{kk'} = \omega_k - \omega_{k'}$. Dans la limite où les impulsions pompe et sonde sont très courtes devant les temps caractéristiques d'évolution, leurs spectres sont très larges ($\Delta\omega_p, \Delta\omega_s \gg \omega_{kk'}$) et leurs valeurs aux fréquences de transition peuvent être remplacées par leurs valeurs à la fréquence centrale : $\tilde{E}_p(\omega_{kg}) \simeq \tilde{E}_p(\omega_{k'g}) \simeq \tilde{E}_p(\omega_{Lp})$ et $\tilde{E}_s(\omega_{fk}) \simeq \tilde{E}_s(\omega_{fk'}) \simeq \tilde{E}_s(\omega_{Ls})$.

Si, de plus on suppose le continuum de l'ion sans structure on peut intégrer sur ω_f le spectre de la sonde, ce qui nous donne $\int d\omega_f |\tilde{E}_s(\omega_{fk})|^2 = I_s$

$$P(\tau) \propto I_s |\tilde{E}_p(\omega_{Lp})|^2 \sum_f \sum_{k,k'} \mu_{fk} \mu_{kg} \mu_{fk'}^* \mu_{k'g}^* e^{-i\omega_{kk'}\tau} \quad (\text{II.5})$$

On voit d'après l'expression II.5 que pour les contributions $k \neq k'$, la probabilité d'ionisation va osciller à la fréquence $\omega_{kk'} = \omega_k - \omega_{k'}$. Ces oscillations résultent des interférences entre des chemins partant du même état fondamental et menant au même état final. Par exemple les chemins $\langle f | \leftarrow \langle k | \leftarrow \langle g |$ et $\langle f | \leftarrow \langle k' | \leftarrow \langle g |$ donneront lieu à une oscillation à la fréquence $\omega_{kk'} = \omega_k - \omega_{k'}$. Par contre les contributions $k = k'$ sont indépendantes du délai entre les impulsions. Le contraste des oscillations dépend donc des poids relatifs des termes $\mu_{fk} \mu_{kg} \mu_{fk'}^* \mu_{k'g}^*$. Il sera d'autant plus important que les différents termes ont un poids comparable (le contraste est maximal si ils sont égaux).

L'observation de la dynamique du système n'est possible que si la probabilité d'ioniser le système varie en fonction du délai temporel entre les impulsions pompe et sonde. Autrement dit, le battement entre les différents chemins quantiques n'est observable que si l'étape sonde permet de les connecter au même état final de l'ion avec des probabilités comparables. Le signe du produit des moments dipolaires fixe la phase initiale des oscillations. Dans le cas de deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$, il n'y a que deux cas. Si $\mu_{fa} \mu_{ag} \mu_{fb}^* \mu_{bg}^*$ est positif (négatif), alors les interférences sont constructives (destructives) pour $\tau = 0$ et pour chaque multiple de la période d'oscillation. Pour ces valeurs des délais le signal est alors maximal (minimal).

Cette description dans la base des états stationnaires nous donne toute les informations sur la dynamique du système. Cependant il est difficile d'en tirer une signification physique simple. Par contre la description en terme d'états brillant et noir va nous permettre de voir facilement l'origine physique de ces oscillations.

1.2.2 Formalisme état brillant-noir

La définition générale de l'état brillant est :

$$|\psi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{k=1}^N |\mu_{kg}|^2}} \sum_k \mu_{kg} |k\rangle \quad (\text{II.6})$$

Les états noirs sont alors n'importe quelles combinaisons d'états orthogonaux à l'état brillant^a. Le système est alors composé d'un état brillant et de N-1 états noirs. Si les états excités $|k\rangle$ ne sont pas dégénérés, alors l'état brillant et les états noirs sont couplés par l'hamiltonien atomique. Ce couplage est responsable de l'évolution libre du système lorsque celui ci est dans l'état brillant. Cette évolution consiste en un transfert de population de l'état brillant vers les états noirs. Cette évolution peut éventuellement conduire le paquet d'onde à revenir vers l'état brillant. Ceci est vrai si le nombre d'états noirs reste faible

^a On a $\psi_B \propto \sum_k \mu_{kg} |k\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k | \mu | g\rangle = \mu | g\rangle$. Si $\langle \psi_B | \psi_N \rangle = 0$, alors $\langle \psi_N | \mu | g\rangle = 0$ et $\langle \psi_N | \psi_B \rangle = 0$. L'état noir $|\psi_N\rangle$ ne peut donc pas être excité depuis l'état fondamental $|g\rangle$ par une transition dipolaire électrique.

avec des écarts d'énergies suffisants (la limite où les états noirs forment un continuum ne permet pas le retour du paquet d'onde dans l'état brillant). La figure II.1 illustre dans le cas de deux niveaux la correspondance entre les états dans la base stationnaire et dans la base des états brillant et noir.

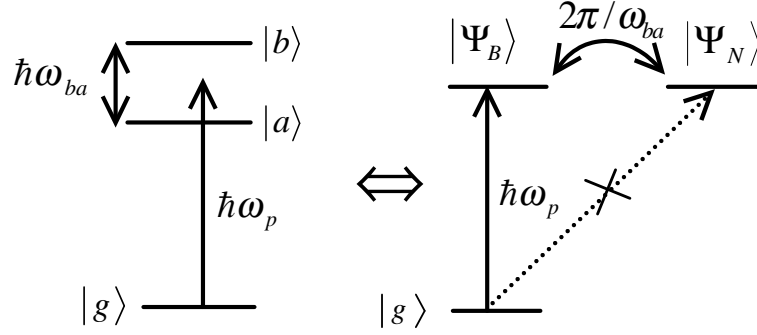


FIG. II.1 – Diagramme des niveaux d'énergie pour les états stationnaires (à gauche) et pour les états brillant et noir (à droite). Dans la base stationnaire l'évolution temporelle est donnée par les écarts d'énergie. Pour les états brillant et noir, seul l'état brillant est couplé au fondamental par l'impulsion laser. L'impulsion pompe crée un paquet d'onde dans l'état brillant qui va évoluer entre les états brillant et noir sous l'action du couplage atomique.

Dans le cas de deux états excités, les états brillant $|\psi_B\rangle$ et noir $|\psi_N\rangle$ sont définis par (dans la limite d'une impulsion ultracourte $\tilde{E}_p(\omega_a) = \tilde{E}_p(\omega_b) = \tilde{E}_p(\omega_{Lp})$) :

$$\begin{aligned} |\psi_B\rangle &= \cos \alpha |a\rangle + \sin \alpha |b\rangle \\ |\psi_N\rangle &= -\sin \alpha |a\rangle + \cos \alpha |b\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

avec $\tan \alpha = \mu_{bg}/\mu_{ag}$. Les éléments de matrice du hamiltonien atomique H sont :

$$\begin{aligned} \langle \psi_B | H | \psi_B \rangle &= \hbar(\omega_a \cos^2 \alpha + \omega_b \sin^2 \alpha) \\ \langle \psi_N | H | \psi_N \rangle &= \hbar(\omega_a \sin^2 \alpha + \omega_b \cos^2 \alpha) \\ \langle \psi_N | H | \psi_B \rangle &= \hbar \sin \alpha \cos \alpha (\omega_b - \omega_a) \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Le champ électrique de l'impulsion pompe couple entre eux l'état fondamental et l'état brillant. Ce dernier est couplé à l'état noir par le hamiltonien atomique. Si l'impulsion pompe est courte devant les temps caractéristiques de l'évolution libre, c'est à dire $\tau_{Lp} \ll \omega_{ba}^{-1}$, on peut alors séparer l'excitation par la pompe de l'évolution libre. L'impulsion pompe excite le système de l'état fondamental vers l'état brillant. Le paquet d'onde ainsi créé dans l'état brillant va évoluer sous l'influence du couplage atomique avec l'état noir. A un temps t quelconque après l'impulsion pompe le paquet d'onde est alors donné par :

$$\begin{aligned} |\psi_{exc}(t)\rangle &= e^{-i\frac{H}{\hbar}t} |\psi_B\rangle \\ &= e^{-i\omega_a t} \left[\left(1 + \frac{\cos 2\alpha - 1}{2} (1 - e^{-i\omega_{ba}t})\right) |\psi_B\rangle - \frac{1}{2} \sin 2\alpha (1 - e^{-i\omega_{ba}t}) |\psi_N\rangle \right] \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Cette expression correspond à une oscillation entre l'état brillant et l'état noir à la fréquence $\omega_{ba} = \omega_b - \omega_a$. Pour les temps $t = \frac{2p\pi}{\omega_{ba}}$ toute la population se trouve dans l'état brillant. Par contre pour les temps $t = \frac{(2p+1)\pi}{\omega_{ba}}$ la population de l'état noir est maximale et celle de l'état brillant minimale. Mais si la population de l'état noir peut être nulle, ce n'est pas forcément le cas pour l'état brillant. En effet sa population minimale est $\cos 2\alpha$. Le transfert de population est total si $\cos 2\alpha = 0$ soit $\alpha = \pi/4$ ou $\tan \alpha = 1$. La population oscille donc de manière complète entre les deux états si $\mu_{ag} = \mu_{bg}$.

La détection de la dynamique du paquet d'onde peut alors se faire à l'aide de l'impulsion sonde, décalée d'un temps τ par rapport à la pompe, qui ionise le système. La population totale dans le continuum d'ionisation est obtenue en sommant sur les différents états $|f, \varepsilon\rangle$. En prenant une sonde très courte devant le temps d'évolution libre, $\tau_{Ls} \ll \omega_{ba}^{-1}$, on a $\tilde{E}_s(\omega_{fb}) \simeq \tilde{E}_s(\omega_{fa}) \simeq \tilde{E}_s(\omega_f - \frac{\omega_a + \omega_b}{2})$. On obtient donc la probabilité d'ionisation :

$$\begin{aligned} P(\tau) &\simeq \sum_f \int d\omega_f \left| \langle f, \varepsilon | \mu \tilde{E}_s(\omega_{fk}) | \psi_{exc}(\tau) \rangle \right|^2 \\ &= P_B + \left[(P_B - P_N) \sin^2 2\alpha + P_{BN} \sin 4\alpha \right] \left(\frac{\cos \omega_{ba} \tau - 1}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

avec $\omega = E_I + \varepsilon - \frac{\omega_a + \omega_b}{2}$, E_I étant le potentiel d'ionisation et ε l'énergie des photoélectrons. Les termes P_B , P_N et P_{BN} sont définis par :

$$\begin{aligned} P_B &= \int d\omega \sum_f \left| \langle f, \varepsilon | \mu \tilde{E}_s(\omega) | \psi_B \rangle \right|^2 \\ P_N &= \int d\omega \sum_f \left| \langle f, \varepsilon | \mu \tilde{E}_s(\omega) | \psi_N \rangle \right|^2 \\ P_{BN} &= \int d\omega \sum_f \langle f, \varepsilon | \mu \tilde{E}_s(\omega) | \psi_B \rangle \langle f | \mu \tilde{E}_s(\omega) | \psi_N \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Les termes P_B et P_N sont les probabilités d'ionisation depuis les états brillant et noir respectivement. P_{BN} est un terme d'interférence dû aux chemins connectant simultanément les état brillant et noir aux mêmes états de l'ion. L'expression II.11 a été obtenue en supposant que ce terme d'interférence P_{BN} est réel.

D'après l'équation II.11 on voit que l'on ne peut obtenir une dépendance de la probabilité d'ionisation en fonction du délai temporel τ que si $\sin 2\alpha \neq 0$ et si l'une des deux conditions $P_B \neq P_N$ ou $P_{BN} \neq 0$ est vérifiée.

La condition $\sin 2\alpha = 0$ correspond à $\alpha = 0, p\pi/2$. Avec la définition $\tan \alpha = \mu_{bg}/\mu_{ag}$, le cas $\alpha = 0$ correspond à $\mu_{bg} = 0$ et le cas $\alpha = (2p+1)\pi/2$ à $\mu_{ag} = 0$. Ce qui revient en fait à n'exciter qu'un seul des niveaux $|a\rangle$ ($\alpha = 0$) ou $|b\rangle$ ($\alpha = (2p+1)\pi/2$). Dans le cas de l'excitation d'un seul niveau on ne peut alors bien sûr pas observer d'oscillations.

Si la première condition $\sin 2\alpha \neq 0$ est réalisée par la création d'un paquet d'onde, il faut maintenant considérer les termes $(P_B - P_N)$ et P_{BN} .

Le terme d'interférence n'est non nul que si les états brillant et noir sont connectés par la sonde à un même état de l'ion. Si de tels états n'existent pas, la dynamique n'est détectée que si $P_B \neq P_N$. Cela signifie que la probabilité d'ionisation doit être différente

pour les états brillant et noir. Il n'est à priori pas évident que l'une ou l'autre de ces conditions soient remplies. La manière dont le système est sondé doit donc être choisie judicieusement.

La dépendance temporelle des oscillations entre état brillant et noir se ramène à une simple fonction sinusoïdale $\cos(\omega_{ba}\tau + \phi_0)$. Suivant le signe de $(P_B - P_N) \sin^2 2\alpha + P_{BN} \sin 4\alpha$, les oscillations pour $\tau = 0$ sont maximales ou minimales. La phase initiale des oscillations (ϕ_0) ne peut alors avoir que les deux valeurs 0 ou π . Dans le cas où le terme d'interférence est nul, cette phase dépend seulement du signe de $P_B - P_N$. Si la probabilité d'ionisation est la plus grande depuis l'état brillant, les oscillations présentent un maximum pour le délai nul qui correspond à toute la population dans l'état brillant. La phase initiale est alors nulle. Par contre, lorsque la probabilité d'ionisation est la plus grande pour l'état noir, les maxima ont lieu lorsqu'un maximum de population se trouve dans l'état noir. Le premier maximum est obtenu une demi-période après le délai nul. La phase initiale est alors π .

Dans la base des états stationnaires la phase initiale des oscillations est une simple conséquence des signes relatifs des produits des moments dipolaires des transitions impliquées. Par contre dans la base des états brillant et noir, on peut réellement relier cette phase à l'état physique du système.

L'étude menée jusqu'à présent a pour hypothèses principales (i) que la durée des impulsions est courte par rapport à la période de l'évolution temporelle et (ii) que l'excitation est en régime de champ faible. Avec la première condition, l'utilisation d'impulsions à dérive de fréquence est exclue : le paquet d'onde créé par de telles impulsions peut avoir des phases très différentes (cf. l'expérience sur le Rubidium, partie II.4). Lorsque le nombre d'états composant le paquet d'onde augmente, de nouvelles fréquences apparaissent avec des phases différentes : c'est le cas de paquets d'onde d'états de Rydberg ou vibrationnels.

Lorsque la durée des impulsions pompe et sonde ne peut plus être négligée devant la période de l'évolution temporelle, on peut obtenir l'expression analytique du signal pompe-sonde dans le cas d'un système à trois niveaux (le continuum d'ionisation est remplacé par un seul niveau discret) au premier ordre des perturbations. Cette expression permet alors d'obtenir la dépendance temporelle exacte autour du délai nul, ce à quoi nous n'avons pas accès dans le traitement ci-dessus. Un tel calcul exact détaillé dans l'annexe A sera comparé aux résultats expérimentaux de la partie 1.3.

1.3 Application au doublet de structure fine $4p$ du Potassium

1.3.1 Polarisation parallèles

Dans cette partie nous appliquons la théorie développée au chapitre précédent à la transition entre les états $4s$ et $4p$ de l'atome de potassium. Le but étant l'observation de la dynamique due au doublet de structure fine de l'état $4p$. Les états $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$ sont séparés par $57,7 \text{ cm}^{-1}$ [51] correspondant à une période d'oscillation de 577 fs. Cette période d'oscillation implique l'utilisation d'impulsions courtes afin de pouvoir résoudre la dynamique. L'impulsion pompe crée une superposition des états de structure fine $P_{1/2}$ et $P_{3/2}$. Ces états sont les états stationnaires de la base couplée $|(L, S)J, M_J\rangle$, $|a\rangle =$

$|(1, 1/2)1/2, 1/2\rangle$ et $|b\rangle = |(1, 1/2)3/2, 1/2\rangle$. Ces deux états sont accessibles depuis l'état fondamental $|g\rangle = |(0, 1/2)1/2, 1/2\rangle$ par une transition à un photon. L'état fondamental est un mélange statistique des états avec $M_J = \pm 1/2$. Nous avons choisi ici de ne considérer que le cas $M_J = 1/2$, le cas $M_J = -1/2$ donnant des résultats équivalents, si la polarisation est linéaire. L'évaluation des facteurs $3 - j$ nous donne $\tan \alpha = \mu_{bg}/\mu_{ag} = -\sqrt{2}$.

Dans la base des états découplés $|L, M_L; S, M_S\rangle$, l'état fondamental correspondant à $M_J = 1/2$ est $|g\rangle = |0, 0; 1/2, 1/2\rangle$. Dans cette base, les règles de transition dipolaire électrique imposent la conservation de la projection du spin M_S durant la transition ($\Delta M_S = 0$). Pour une polarisation linéaire ($\Delta M_L = 0$) et en prenant l'axe de quantification le long du vecteur polarisation du champ électrique, les états brillant et noir sont les états propres de la base non couplée :

$$\begin{aligned} |\psi_B\rangle &= |1, 0; 1/2, 1/2\rangle \\ |\psi_N\rangle &= |1, 1; 1/2, -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Ces états ont une orientation opposée du moment cinétique de spin. L'oscillation entre les états brillant et noir correspond donc à un retournement du spin avec un changement de direction du moment cinétique orbital. Dans cette base les états sont couplés par le couplage spin-orbite. C'est ce dernier qui est responsable de l'évolution du système en l'absence de champ extérieur.

Ceci correspond exactement à la précession classique des moments cinétiques de spin (\vec{S}) et orbital (\vec{L}) autour du moment angulaire total (\vec{J}) (Fig. II.2). L'utilisation du formalisme des états brillant et noir nous permet donc ici aussi de donner une signification physique simple à la dynamique du système.

L'ionisation du système à un photon crée une superposition d'états dans le continuum de l'ion. Ces états correspondent à des photoélectrons d'énergie ε_k avec un moment cinétique qui peut être décrit dans la base couplée ou dans la base non-couplée. Il est plus facile pour décrire l'ionisation depuis les états brillant et noir de rester dans la base découplée. Les états du continuum sont alors décrits par $|\varepsilon_k; L^+, M_L^+; S^+, M_S^+\rangle$. Nous ne considérons dans un premier temps que le cas où pompe et sonde ont une polarisation linéaire et parallèle. Les règles de transition dipolaire électrique nous donnent les états accessibles dans le continuum. L'état brillant peut être ionisé vers les états $|\varepsilon_k; L^+, 0; 1/2, 1/2\rangle$ avec $L^+ = 0$ et 2. Par contre, depuis l'état noir, seul l'état $|\varepsilon_k; 2, 1; 1/2, -1/2\rangle$ est accessible. Les états brillant et noir n'ont alors aucun état accessible en commun dans le continuum de l'ion et le terme d'interférence est donc nul : $P_{BN} = 0$. Les moments dipolaires d'ionisation concernés sont listés Table II.1 ainsi que les probabilités relatives d'ionisation. Les différents chemins d'ionisation sont représentés fig. II.3.(a).

Comme ici $P_B/P_N = 1,97$, il est possible d'observer la précession du spin. Comme la probabilité d'ionisation est plus grande pour l'état brillant, on s'attend à avoir un signal maximal pour $\tau = 0$ et pour les multiples entiers de la période d'oscillation.

Dans la base stationnaire des conclusions équivalentes peuvent être données. Dans cette description trois états finals peuvent être atteints, les états $^2S_{1/2}$ et $^2D_{3/2}$ sont accessibles depuis les deux niveaux de structure fine $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Le troisième état, $^2D_{5/2}$ n'est quant à lui accessible que depuis le niveau $^2P_{3/2}$. Les différentes voies d'ionisation dans la base

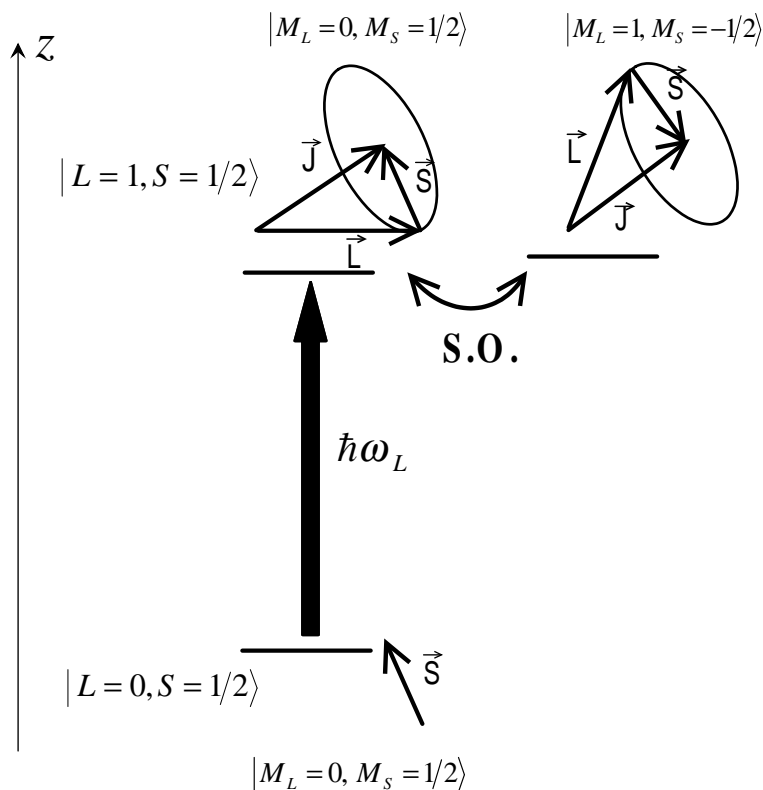


FIG. II.2 – *Moment angulaire dans la base des états brillant et noir :*

État brillant $|L = 1, M_L = 0; S = 1/2, M_S = 1/2\rangle$ (à gauche)

État noir $|L = 1, M_L = 1; S = 1/2, M_S = -1/2\rangle$ (à droite)

États du continuum	État brillant (${}^2P, M_L = 0, M_S = 1/2$)	État noir (${}^2P, M_L = 1, M_S = -1/2$)
$E_k, {}^2S M_L = 0, M_S = 1/2$	2,20	0
$E_k, {}^2D M_L = 0, M_S = 1/2$	3,18	0
$E_k, {}^2D M_L = 1, M_S = -1/2$	0	2,76
Probabilité relative d'ionisation	1,97	1

TAB. II.1 – *Moment dipolaire d'ionisation pour les états brillant et noir (en unité atomique) dans le cas d'impulsions pompe et sonde polarisées parallèlement. Les intégrales radiales viennent de [52] pour une énergie des photoélectrons de 0,56 eV.*

stationnaire sont représentées fig.II.3.(b) et les moments dipolaires correspondant sont listés dans le tableau II.2. La probabilité d'ionisation est la plus grande pour l'état avec le plus grand J conformément à la règle de propension qui favorise les transitions $J \rightarrow J + 1$. Les battements quantiques ne peuvent survenir que si les états de structure fine sont connectés au même état final. C'est le cas pour les états finaux ${}^2S_{1/2}$ et ${}^2D_{3/2}$. La contribution de l'état ${}^2S_{1/2}$ a le plus grand contraste car les chemins quantiques ont des poids équivalents

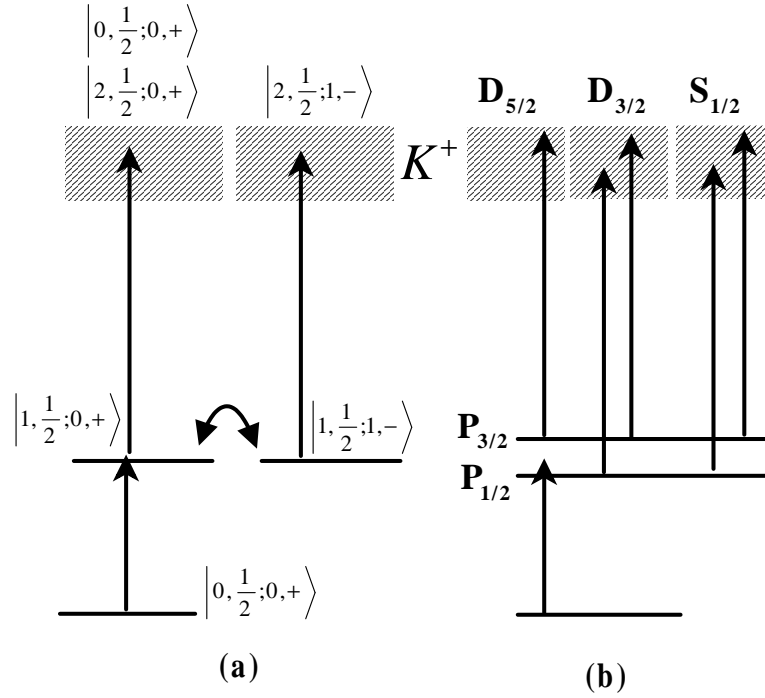


FIG. II.3 – Schémas d'ionisation : (a) dans la base des états brillant et noir et (b) dans la base stationnaire.

État final $ f\rangle$	$\mu_{f^2P_{1/2}}$	$\mu_{f^2P_{3/2}}$	$P_f(\tau = 0)/ \tilde{E}_p ^2 \tilde{E}_s ^2$ (unités arb.)	$P_f(\tau = \pi/\omega_{ba})/ \tilde{E}_p ^2 \tilde{E}_s ^2$ (unités arb.)
$E_k, ^2S_{1/2}$	-1,27	+1,80	14,6	1,6
$E_k, ^2D_{3/2}$	-2,90	+0,41	12,1	5,4
$E_k, ^2D_{5/2}$	0	-3,02	18,2	18,2
Total			44,9	25,2

TAB. II.2 – Moment dipolaire d'ionisation pour les états de la base stationnaire (en unité atomique) dans le cas d'impulsions pompe et sonde polarisées parallèlement. Les intégrales radiales viennent de [52] pour une énergie des photoélectrons de 0,56 eV.

(cf éq. II.5). De plus les produits des moments dipolaires $\mu_{fk}\mu_{kg}\mu_{fk'}^*\mu_{k'g}^*$ sont tous positifs, ce qui nous indique que le signal est maximal pour $\tau = 0$ et chaque multiple de la période d'oscillation, conformément à ce qui est prévu dans la base des états brillant et noir.

1.3.2 Réalisation expérimentale

Le tableau II.3 rassemble les énergies des niveaux considérés dans le potassium.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté fig. II.4. Les impulsions laser utilisées dans cette expérience sont directement issues de l'oscillateur Ti :Sa fonctionnant à 769 nm, avec une puissance moyenne de 300 mW et une largeur spectrale $\Delta\lambda = 9$ nm. Le faisceau

États	Énergie (cm ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)
² P _{1/2}	12985,17	770,11
² P _{3/2}	13042.89	766.70
Potentiel d'ionisation	35013.33	285.61

TAB. II.3 – *Énergie des niveaux de structure fine et potentiel d'ionisation du Potassium.*

est alors dirigé dans un cristal de BBO de 1 mm d'épaisseur. En sortie de ce dernier nous disposons de la longueur d'onde fondamentale ($\lambda_p = 769$ nm) et de son harmonique créé par doublage à $\lambda_s = 384,5$ nm. Les deux longueurs d'onde sont séparées à l'aide d'un miroir dichroïque. Les deux faisceaux suivent alors des chemins différents et en utilisant une ligne à retard sur le trajet de l'impulsion sonde, on peut contrôler le délai entre les deux impulsions. Celles ci sont recombinaées à l'aide d'un deuxième miroir dichroïque avant d'être focalisées sur le jet de Potassium. Les polarisations respectives des faisceaux rouge et bleu sont linéaires. Mais elles sont perpendiculaires entre elles du fait du doublage. Une lame demi-onde introduite sur le trajet du rouge permet de faire varier l'axe de la polarisation et d'avoir des polarisations parallèles. Le cas des polarisations perpendiculaires sera exposé plus bas (cf 1.3.3).

Le Potassium solide est chauffé à 430°C dans un four. En amont du four une pression de 500 Torr de gaz porteur (Hélium ou Azote) est appliquée assurant la formation d'un jet de potassium atomique s'échappant par une buse de 100 μm [29, 48]. Le four est placé dans une première chambre sous vide secondaire ($P=1,4 \cdot 10^{-4}$ Torr). Une deuxième chambre assure un pompage différentiel et finalement le jet arrive dans la chambre de détection. Les faisceaux laser pompe et sonde interceptent alors le jet au niveau de l'optique de déviation électrostatique. Les ions produits par la succession des deux impulsions sont alors déviés et envoyés à 90° vers le quadripôle de masse effectuant la sélection en masse. Le courant produit par les ions est enregistré en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde. Dû aux grands moments dipolaires de transition, les énergies utilisées, bien que faibles (de l'ordre de 2 nJ par impulsion pour le rouge et 0,3 nJ par impulsion pour le bleu) restent suffisantes pour avoir un signal confortable.

L'une des principales difficultés de cette expérience réside dans le taux de répétition élevé du laser. Celui ci étant de 80 MHz, cela signifie que les impulsions sont séparées de seulement $\tau_{rep} = 13$ ns. Or la durée de vie de l'état $4p$ est de $\tau_e = 27$ ns [51]. Lorsque l'impulsion pompe peuple l'état $4p$, la sonde, après un délai τ , ionise le système de façon perturbative. Comme la majeure partie de la population est encore dans l'état $4p$ lorsqu'arrive la deuxième séquence d'impulsion 13 ns plus tard, l'impulsion sonde peut alors à nouveau ioniser le système, même si celle-ci arrive avant la pompe (Fig. II.6 (a)). Pour les délais négatifs (la sonde arrive avant la pompe), on peut alors observer des oscillations dues à des paires d'impulsions pompe et sonde séparées de $\tau_{rep} + \tau$ (Fig. II.5). Ce signal est à comparer avec le signal pompe-sonde "normal" dû à des paires d'impulsion seulement séparées de τ avec $\tau > 0$. Soit P_0 la population laissée dans l'état $4p$ par l'impulsion pompe. Après un temps $n\tau_{rep}$, on a

$$P_n = P_0 e^{-n\tau_{rep}/\tau_e} \quad (\text{II.13})$$

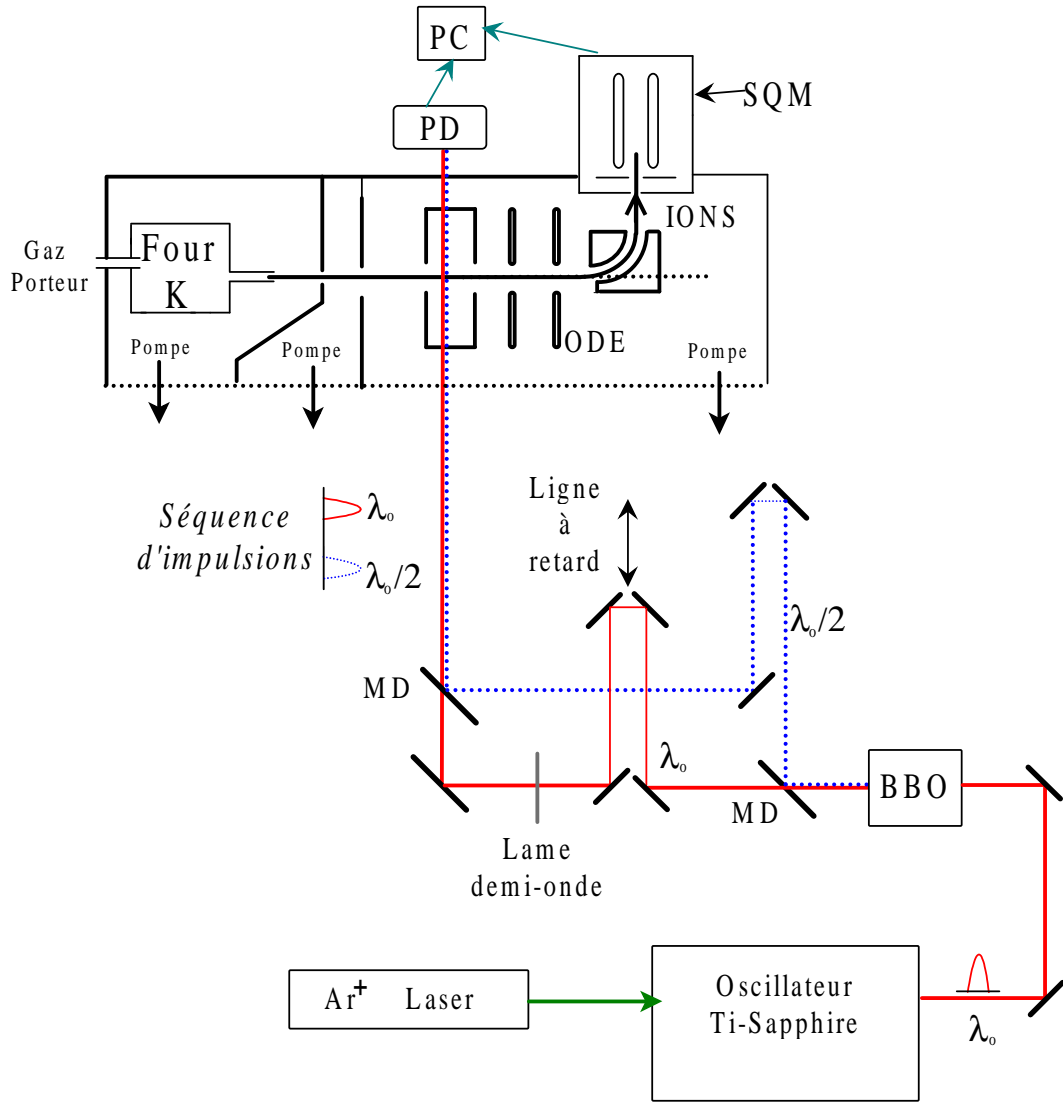


FIG. II.4 – Schéma du dispositif expérimental. SMQ : Spectromètre de Masse Quadripolaire, MD : Miroir Dichroïque, PD : Photodiode, ODE : Optique de Déviation Électrostatique.

Lorsque $\tau > 0$, on va sonder une population :

$$P_+ = \sum_{n=0}^{\infty} P_n = P_0 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\tau_{rep}/\tau_e} = \frac{P_0}{1 - e^{-\tau_{rep}/\tau_e}} \quad (\text{II.14})$$

Par contre lorsque $\tau < 0$, la population sondée est :

$$\begin{aligned} P_- &= \sum_{n=1}^{\infty} P_n = P_0 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\tau_{rep}/\tau_e} \\ &= P_0 e^{-\tau_{rep}/\tau_e} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\tau_{rep}/\tau_e} \\ &= e^{-\tau_{rep}/\tau_e} P_+ \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

d'où

$$\frac{P_+}{P_-} = e^{\tau_{rep}/\tau_e} \simeq 1,62 \quad (\text{II.16})$$

La contribution de ces paires d'impulsions distantes devraient donc être 1,6 fois plus grande que celle due aux paires d'impulsion se suivant immédiatement. C'est ce que l'on observe sur la figure II.5. Ce signal a été obtenu avec des énergies par impulsion de 2 nJ pour le rouge et de 0.3 nJ pour le bleu. Les faisceaux étaient focalisés par une lentille de focale $f=500$ mm, donnant une taille des faisceaux mesurée d'environ $80 \mu\text{m}$ (FWHM)^b. Pour les délais négatifs on voit bien les oscillations correspondant à l'oscillation du paquet d'onde entre états brillant et noir à une période de 580 fs. Cette contribution est due aux impulsions séparées de $\tau + \tau_{rep}$. Ensuite vient le délai nul et l'augmentation significative du signal suivie à nouveau d'oscillations révélant la dynamique de spin. En prenant comme valeur du signal la valeur moyenne des oscillations, on trouve $P_+/P_- = 1,89$ (au lieu de 1,62).

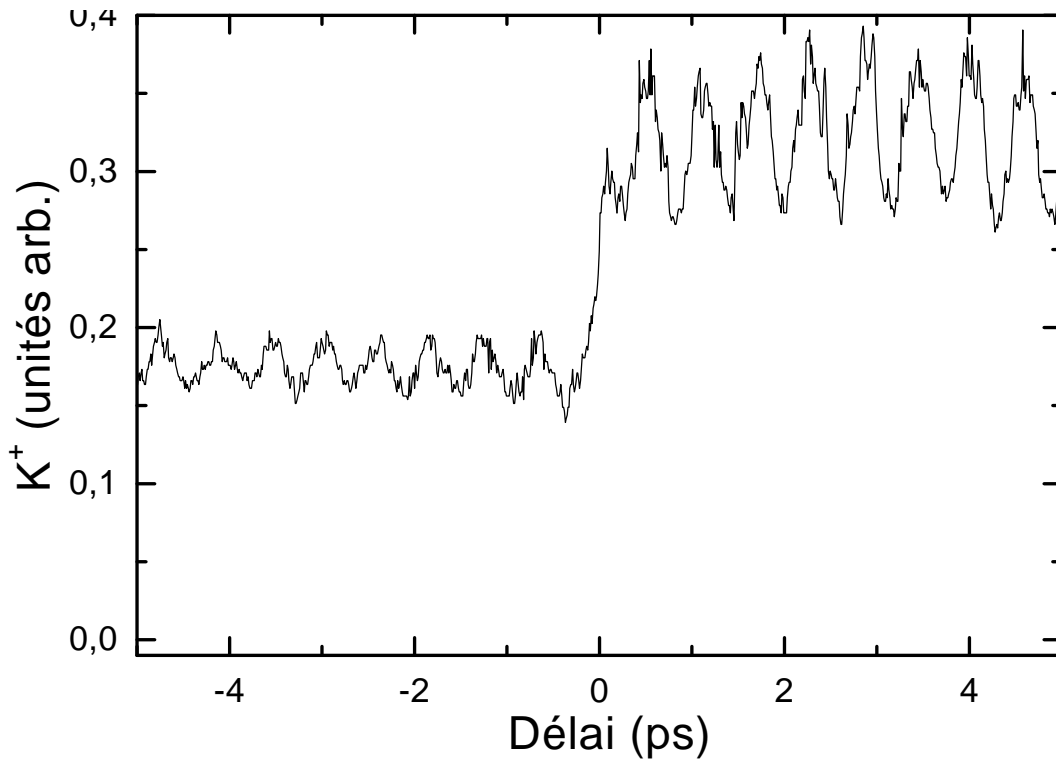


FIG. II.5 – Signal d'ion Potassium en fonction du délai temporel entre pompe et sonde. Les oscillations aux temps négatifs sont dues à des paires d'impulsion pompe-sonde séparées de $\tau + \tau_{rep}$. La période des oscillations de 580 fs correspond à l'oscillation du paquet d'onde entre état brillant et noir.

Cependant, il faut aussi prendre en compte le temps que passent les atomes de potassium dans la zone d'interaction. En effet leur vitesse élevée limite leur temps de résidence dans cette zone d'interaction. Ainsi, lorsqu'arrive l'impulsion sonde à $\tau + \tau_{rep}$, ces atomes

^bLa taille des faisceaux est mesurée à l'aide d'un Beam-analyser Melles Griot.

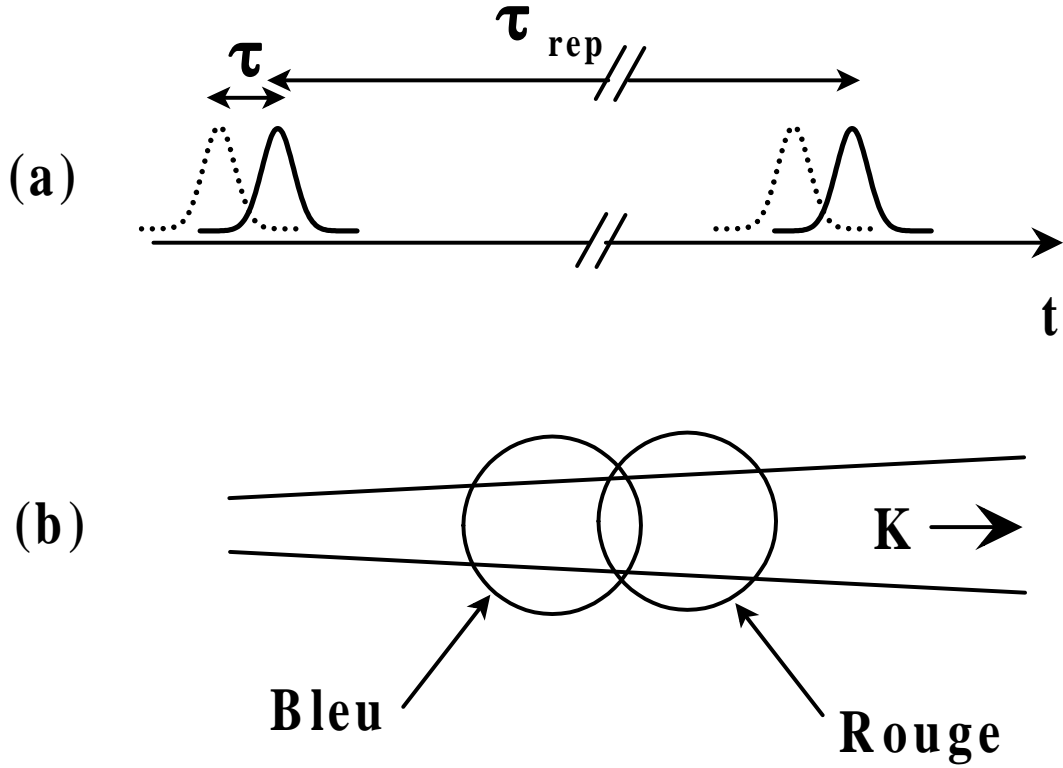


FIG. II.6 – (a) Paires d'impulsions séparées de $\tau + \tau_{rep}$ contribuant au signal pour les temps négatifs.

(b) Géométrie des faisceaux au point focal pour diminuer la contribution aux temps négatifs.

ne peuvent plus contribuer au signal. Cela revient à avoir une durée de vie effective Γ^{-1} telle que $\Gamma = \tau_e^{-1} + \tau_{trans}^{-1}$ où τ_{trans} est le temps moyen que passent les atomes dans la zone d'interaction. La valeur du rapport P_+/P_- , nous permet de retrouver Γ :

$$\Gamma^{-1} = \frac{\tau_{rep}}{\ln(P_+/P_-)} \quad (\text{II.17})$$

Avec $P_+/P_- = 1,89$, on trouve $\Gamma^{-1} = 20$ ns, d'où la valeur de $\tau_{trans} = (\Gamma - \tau_e^{-1})^{-1} = 80$ ns (soit en considérant une taille des taches focales de $80 \mu\text{m}$ (FWHM), une vitesse de translation de 1000 m.s^{-1} en bon accord avec la valeur déduite ci-dessus). Dans cette première expérience le gaz porteur utilisé était de l'azote. Or la vitesse des atomes dans le jet est donnée par $V = \sqrt{\frac{5k_B T}{m}}$ [53], où T est la température du four et m la somme des masses des constituants du jet pondérées par la proportion du constituant dans le jet (ce qui nous donne une vitesse de 1000 m.s^{-1} avec l'azote comme gaz porteur). Un des moyens pour diminuer le temps de passage des atomes dans le faisceau laser est d'augmenter leur vitesse, ce qui peut se faire en diminuant m et donc en utilisant un gaz porteur plus léger. Le gaz porteur utilisé a été de l'Hélium. La vitesse estimée est alors de 2700 m.s^{-1} . D'autre part le temps de passage est diminué si l'on focalise plus les lasers. En utilisant une focale de 200 mm , la taille (FWHM) des faisceaux au point focal n'est plus que de

60 μm (limitée par les aberrations géométriques). Le temps de transit est alors réduit à 22 ns. Avec ces valeurs, on s'attend à $\Gamma^{-1} = 12$ ns, soit $P_+/P_- = 2,52$. Enfin, pour encore diminuer ce temps de transit, le bleu était focalisé en amont du jet par rapport au rouge (Fig. II.6 (b)), réduisant ainsi la zone d'interaction.

Finalement nous obtenons la figure II.7. Ce résultat a été obtenu en moyennant plusieurs balayages. Le délai nul a été déterminé à partir de l'ajustement par la courbe théorique. On peut voir que les oscillations aux temps négatifs ont quasiment complètement disparu. Le rapport $P_+/P_- = 11,4$ nous donne $\Gamma = 5^{-1}$ ns, soit un temps de transit $\tau_{trans} = 7$ ns. Avec une vitesse de 2700 m.s $^{-1}$, le recouvrement effectif des deux faisceaux est d'environ 18 μm . Les oscillations ont une période de 580 fs en accord avec l'écart d'énergie entre les niveaux de structure fine excités (57,7 cm $^{-1}$).

Dans la limite d'impulsions ultracourtes, on devrait observer autour du temps $\tau = 0$ une brusque augmentation du signal à partir de laquelle commence l'évolution libre. On s'attend en fait dans ce cas à ce que le signal soit la multiplication d'une fonction de Heavyside par une fonction cosinus. De plus le signal devrait commencer par un maximum. Or le premier maximum est très écrasé comparé aux suivants. En fait la durée finie des impulsions élargit la transition et la fonction cosinus est multipliée par une fonction "saut" plus compliquée avec une largeur non négligeable. L'ajustement réalisé sur la figure II.7 tient compte d'une telle fonction. La fonction utilisée pour réaliser l'ajustement est donnée en Annexe A. Il s'agit ici d'un ajustement car en fait, afin de pouvoir reproduire le contraste des oscillations, il est nécessaire d'ajuster le poids des contributions dues à l'état brillant et à l'état noir. En se référant à l'équation A.8 de l'annexe A, la fonction utilisée pour réaliser l'ajustement est :

$$S(\tau) = \gamma + \alpha \int_0^\infty d\varepsilon |f(\tau)|^2 + \beta \int_0^\infty d\varepsilon |f'(\tau)|^2 \quad (\text{II.18})$$

De plus la longueur d'onde centrale de la pompe a été prise égale à celle utilisée expérimentalement, soit 769 nm0.

	Valeur des paramètres	Valeurs théoriques
α	1	1
β	0,62	0,51
γ	0,11	0
τ_D	140 fs	140 fs

TAB. II.4 – Paramètres utilisés pour effectuer l'ajustement de la courbe expérimentale II.7.

La courbe expérimentale est très bien reproduite. En particulier, la forme du signal autour du délai nul. La durée $\tau_D = \sqrt{\tau_{Ls}^2 + \tau_{Lp}^2} = 140$ fs qui est la durée de cross-corrélation entre les impulsions pompe et sonde est celle que l'on attend d'après les caractéristiques du laser.

Par contre le contraste des oscillations n'est lui pas reproduit par les valeurs théoriques de probabilité d'ionisation depuis les états brillant et noir. La valeur mesurée du contraste défini comme

$$C = 2 \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max} + P_{min} - 2P_-} \quad (\text{II.19})$$

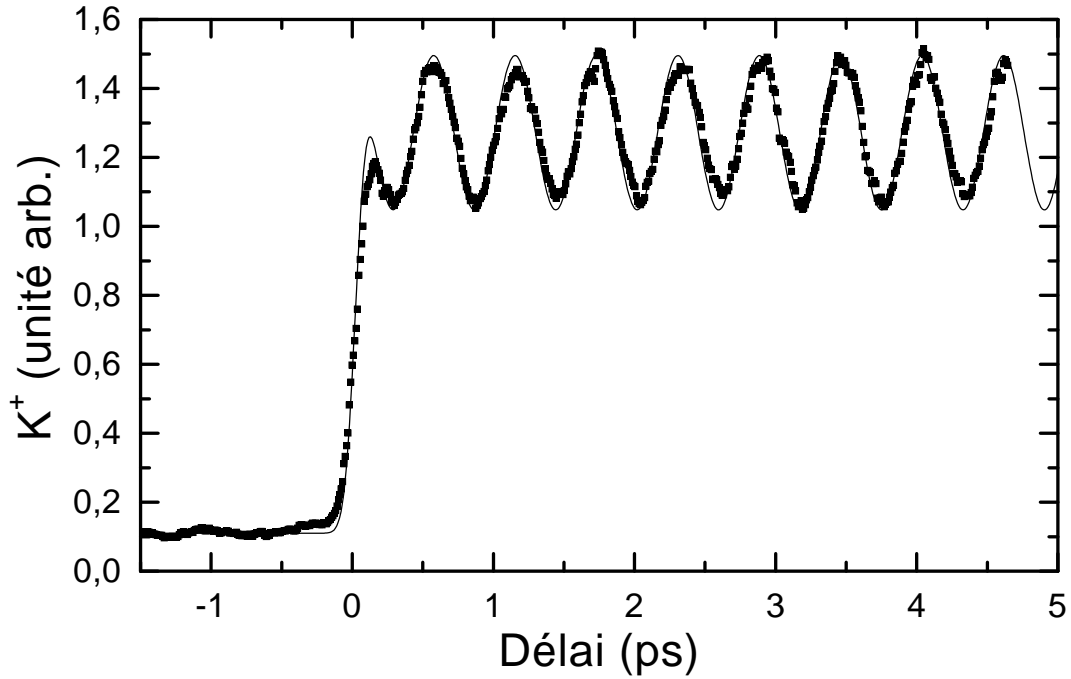


FIG. II.7 – *Signal d'ion potassium en fonction du retard entre impulsion pompe et sonde (polarisation parallèle).*

vaut 0,38 au lieu de la valeur théorique de 0,56. Cette différence peut être due au décalage des faisceaux introduit afin de diminuer le temps d'interaction des atomes avec les lasers. Mais il y a aussi le fait que les points focaux des faisceaux laser étaient séparés longitudinalement d'environ 1 cm du fait de la dispersion de la lentille. Le signal pompe-sonde observé est alors le résultat d'une moyenne complexe sur des atomes ayant été soumis à des intensités laser différentes. Finalement il n'est pas exclu que pour les atomes présents aux centres des points focaux, les transitions aient été partiellement saturées. Dans ce dernier cas la saturation résulte en une baisse du contraste. Elle occasionne aussi un déphasage des oscillations par rapport à l'origine, ce qui devrait aussi contribuer à diminuer le contraste (par la moyenne avec les atomes "ressentant" un champ plus faible).

1.3.3 Polarisation perpendiculaires

Considérons à présent le cas d'impulsions pompe et sonde polarisées perpendiculairement. Dans ce cas les probabilités d'ionisation depuis les états brillant et noir changent. Dans le cas de polarisations parallèles seules les transitions $\Delta M_L = 0$ sont permises vers le continuum. Par contre dans le cas de polarisations perpendiculaires ce sont les transitions $\Delta M_L = \pm 1$ qui sont permises. Le tableau II.5 donne les valeurs des moment dipolaires dans ce cas là.

On voit immédiatement que la probabilité d'ionisation est maintenant plus importante depuis l'état noir. Il en résulte que les oscillations entre état brillant et noir seront maintenant déphasées de π . C'est ce qui est observé sur la figure II.8. Ici encore le contraste

États du continuum	État brillant	État noir
	$(^2P, M_L = 0, M_S = 1/2)$	$(^2P, M_L = 1, M_S = -1/2)$
$E_k, ^2D M_L = 1, M_S = 1/2$	-1,95	0
$E_k, ^2D M_L = -1, M_S = 1/2$	1,95	0
$E_k, ^2S M_L = 0, M_S = -1/2$	0	-1,56
$E_k, ^2D M_L = 0, M_S = -1/2$	0	1,13
$E_k, ^2D M_L = 2, M_S = -1/2$	0	-2,76
Probabilité relative d'ionisation	0,67	1

TAB. II.5 – *Moment dipolaire d'ionisation pour les états brillant et noir (en unités atomiques) dans le cas d'impulsions pompe et sonde polarisées perpendiculairement. Les intégrales radiales viennent de [52] pour une énergie des photoélectrons de 0,56 eV.*

expérimental est plus petit que celui attendu théoriquement : 0,29 au lieu de 0,36. Le tableau II.6 rassemble les paramètres utilisés pour ajuster la courbe théorique à la courbe expérimentale.

	Valeur des paramètres	Valeurs théoriques
α	1	1
β	1,35	1,49
γ	0,11	0
τ_D	140 fs	140 fs

TAB. II.6 – *Paramètres utilisés pour effectuer l'ajustement de la courbe expérimentale II.7.*

On voit bien ici que le choix de la sonde peut être déterminant lors d'une expérience pompe-sonde. Le simple fait de changer sa polarisation conduit à une modification claire du signal : des oscillations en opposition de phase. Cependant, le système choisi est suffisamment simple pour que l'on puisse comprendre facilement d'où vient ce changement : en changeant la polarisation, les règles de transition pour l'impulsion sonde ne sont plus les mêmes et on favorise alors l'ionisation depuis l'état noir. Cela peut aussi se comprendre d'un point de vue classique. L'impulsion pompe crée un dipôle avec le mouvement de l'électron le long de l'axe z de quantification. L'interaction avec l'impulsion sonde est maximisée lorsque le champ électrique de la sonde est parallèle au dipôle de l'état excité. On a alors dans le cas de deux impulsions de polarisation parallèle une probabilité d'ionisation maximale depuis l'état brillant. L'oscillation entre l'état brillant et l'état noir correspond dans ce cas à la rotation du dipôle depuis l'axe z vers le plan (x, y) . Deux rotations sont possibles : l'une amène le dipôle suivant l'axe x et l'autre suivant l'axe y (cf. figure II.9). Pour l'une de ces deux orientations (par exemple suivant x), lorsque l'impulsion sonde est polarisée perpendiculairement à l'impulsion pompe suivant x , le champ électrique sera aligné avec le dipôle et la probabilité d'ionisation sera plus grande depuis l'état noir. Par contre pour l'autre rotation (*i.e.* suivant y), l'angle entre le dipôle et le champ électrique de la sonde est le même pour l'état brillant et l'état noir. Cependant la probabilité d'ioni-

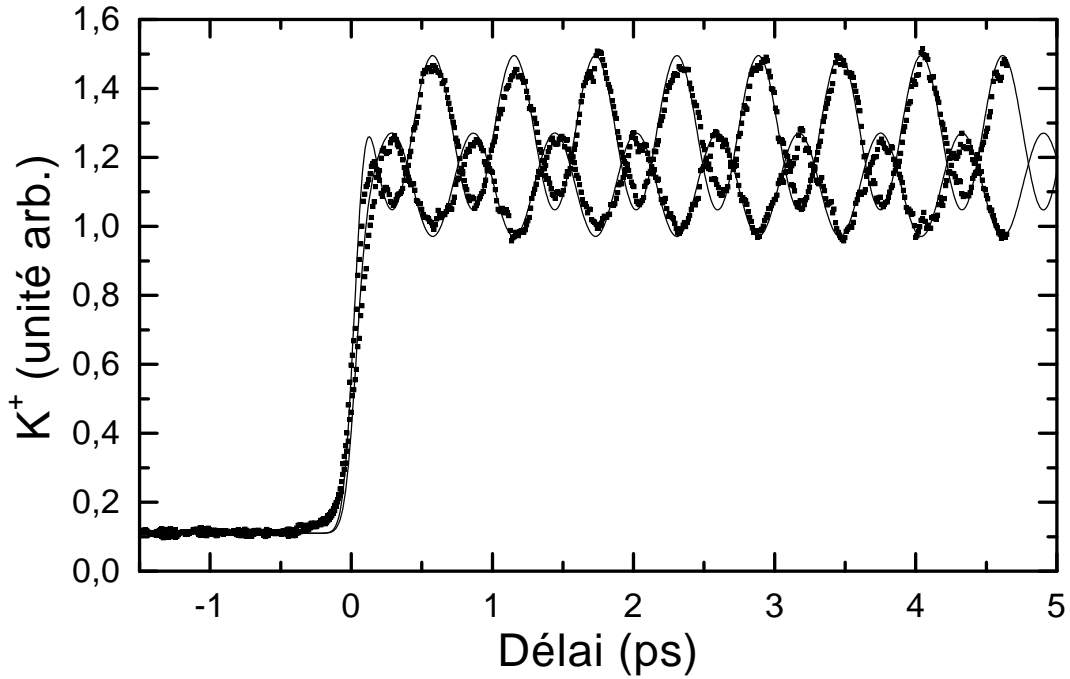


FIG. II.8 – Signal d’ion potassium en fonction du retard entre impulsion pompe et sonde dans le cas où celles-ci sont en polarisations croisées et en polarisation perpendiculaire. Les courbes en trait plein correspondent à l’ajustement théorique.

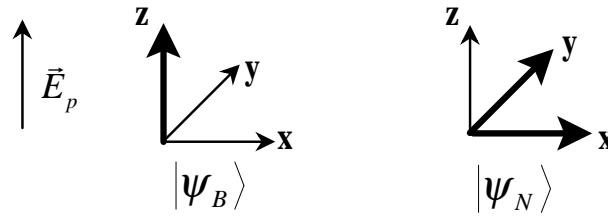


FIG. II.9 – Image classique donnant l’orientation du dipôle dans les états brillant et noir.

sation reste quand même plus grande depuis l’état noir. Ceci explique aussi le fait que les probabilités d’ionisation depuis l’état brillant et l’état noir sont plus proches (et donc que le contraste des oscillations est plus petit) lorsque pompe et sonde ont des polarisations perpendiculaires.

Si au lieu d’ioniser le système à un photon comme c’est le cas ici, une transition à deux photons est utilisée, les probabilités d’ionisation depuis les états brillant et noir sont alors quasiment égales $P_B \simeq P_N$. Par contre le terme d’interférence P_{BN} est alors non nul, ce qui permet de remonter à la dynamique du paquet d’onde. Cependant, afin de lever l’ambiguïté sur la nature de ce paquet d’onde il est nécessaire de travailler en dehors du régime perturbatif [29, 54].

La dépendance du signal pompe-sonde par rapport à l’étape sonde se rencontre aussi lors d’expériences pompe-sonde sur des molécules où, suivant la longueur d’onde de la

sonde la probabilité d'ionisation peut être plus grande sur un des bords du puits ou au milieu [12].

Nous verrons de façon théorique dans la prochaine partie comment tirer partie des polarisations respectives des impulsions pompe et sonde pour créer des électrons polarisés en spin.

1.4 Étude théorique de la production de paquets d'électrons de spin polarisé

La possibilité de produire des électrons polarisés en spin par photo-ionisation a été largement étudiée afin de disposer de sources d'électrons polarisés. Les électrons polarisés peuvent être produits à partir d'atomes non polarisés si le laser incident est polarisé circulairement et si il existe un processus physique permettant le transfert du moment magnétique de spin. Le couplage spin-orbite joue le rôle de ce processus. Fano a prédit que le couplage spin-orbite dans le continuum permettait d'obtenir des taux de polarisation très élevés près des minima de Cooper des sections efficaces atomiques [55]. Cependant c'est un effet très faible qui ne devient significatif que pour le Césium pour lequel il a été observé expérimentalement [56]. De nombreuses autres configurations ont été proposées. Par exemple, l'ionisation résonante à deux photons d'atomes trivalents par de la lumière polarisée circulairement [57], l'ionisation à trois photons d'alcalins [58] [59] [60] ou par des interférences sélectives induites par laser [61]. Des techniques alternatives utilisant le pompage optique de l'Hélium ont permis la réalisation de sources d'électrons polarisés [62] [63]. Ces méthodes permettent d'obtenir des taux de polarisation importants (87%) pour des faibles courants (0,1 μA), mais le taux diminue (50%) à plus fort courant (70 μA).

Le contrôle de l'orientation du spin de systèmes atomiques est particulièrement intéressant pour produire des électrons polarisés. Or, comme nous l'avons vu, l'oscillation entre état brillant et noir correspond dans le cas de doublet de structure fine à un retournement du spin. Nous montrons comment utiliser cette dynamique pour produire des électrons de spin polarisé à l'échelle femtoseconde. L'impulsion pompe polarisée circulairement excite le doublet de structure fine. L'impulsion sonde ionise alors le système en produisant des électrons de spin polarisé. Nous établirons des expressions analytiques pour le taux de polarisation global et différentiel ainsi que pour les sections efficaces différentielles. Le délai entre impulsion pompe et sonde est alors un paramètre de contrôle du taux de polarisation. Nous regarderons le cas le plus favorable en comparant les résultats pour les trois polarisations de la sonde σ^+ , σ^- et π .

1.4.1 Taux de polarisation atomique

Considérons l'impulsion pompe se propageant le long de l'axe de quantification z et polarisée circulairement σ^+ . Les atomes de potassium sont pris dans leur état fondamental, qui est un mélange statistique d'états $M_S = \pm\frac{1}{2}$. Les atomes dans leur état fondamental ne sont donc pas polarisés en spin. Si l'état fondamental a pour valeur de la projection du spin $M_J = M_S = -\frac{1}{2}$, avec la règle de sélection $\Delta M_J = +1$, les états stationnaires accessibles (de $M_J = +1/2$) sont $|(1, 1/2)1/2, 1/2\rangle$ et $|(1, 1/2)3/2, 1/2\rangle$. Les états

brillant et noir correspondant sont $|B^-\rangle = |1, 1; 1/2, -1/2\rangle$ et $|N^-\rangle = |1, 0; 1/2, 1/2\rangle$ dans la base $|L, S; M_L, M_S\rangle$. Lorsque $M_J = M_S = +\frac{1}{2}$ pour l'état fondamental, seul l'état $|(1, 1/2)3/2, 3/2\rangle$ est accessible. L'état brillant s'identifie avec $|B^+\rangle = |1, 1; 1/2, 1/2\rangle$ dans la base $|L, S; M_L, M_S\rangle$. Il n'est couplé à aucun autre état (pas d'état noir), et il n'y a dans ce cas aucune dynamique. La figure II.10 présente ces deux schémas d'excitation.

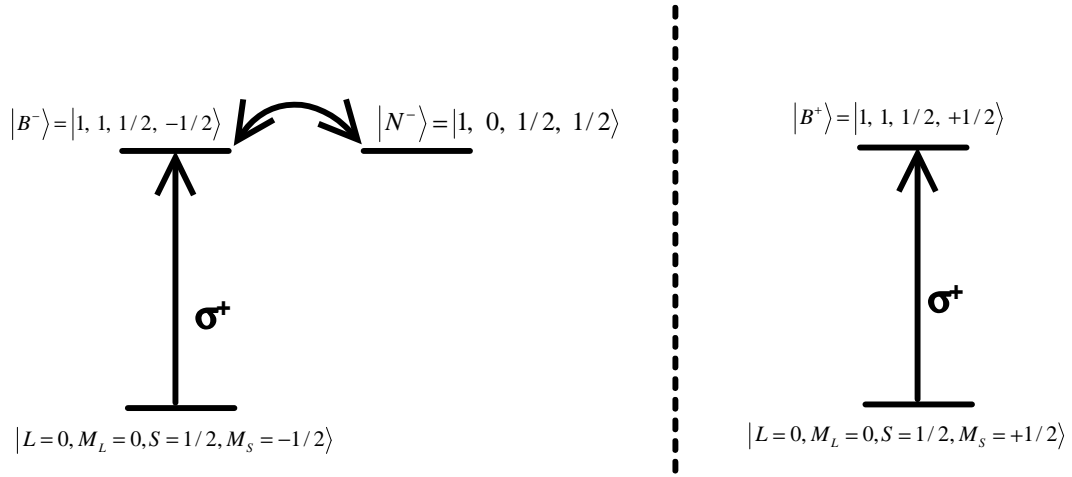


FIG. II.10 – Schéma d'excitation dans la base des états brillant et noir. L'impulsion pompe est polarisée circulaire droite. L'excitation d'atome avec $M_S = -1/2$ dans l'état fondamental mène à l'oscillation du paquet d'onde entre état brillant et noir. Si $M_S = +1/2$ dans l'état fondamental, il n'y a aucune dynamique.

Le système se polarise quand la population est transférée depuis l'état brillant $|B^-\rangle$ vers l'état noir $|N^-\rangle$, car alors on a que $M_S = 1/2$ dans les états excités quelque soit l'état initial. A partir de l'équation II.9 on obtient l'expression de la population dans les différents états brillant et noir :

$$\begin{aligned} n_{B^-} &= \frac{5 + 4 \cos \omega_{bat}}{18} & (II.20) \\ n_{N^-} &= \frac{2}{9}(1 - \cos \omega_{bat}) \\ n_{B^+} &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

où n_{B^+} , n_{N^-} et n_{B^-} représentent les populations respectives dans les états $|B^+\rangle$, $|N^-\rangle$ et $|B^-\rangle$. Le taux de polarisation de spin de l'atome dans les états excités R_{at} est défini par :

$$R_{at}(t) = \frac{n_{B^+}(t) + n_{N^-}(t) - n_{B^-}(t)}{n_{B^+}(t) + n_{N^-}(t) + n_{B^-}(t)} \quad (II.21)$$

Ce taux de polarisation ne doit pas être interprété comme un taux de polarisation atomique total car seule une partie des atomes sont dans l'état excité. L'autre partie des atomes reste dans l'état fondamental qui n'est pas polarisé. Lorsque la durée de l'impulsion est

très courte devant le temps d'évolution libre, une inversion totale de population peut être réalisée à l'aide d'une impulsion π [54]. C'est seulement dans ce cas que R_{at} représente le taux de polarisation total. A partir des équations II.20 et II.21, le taux de polarisation s'exprime simplement comme :

$$R_{at} = \frac{4}{9}(1 - \cos \omega_{ba}t) \quad (\text{II.22})$$

Ce taux varie entre un minimum égal à zéro et une valeur maximale de $\frac{8}{9}$ (88,8%). La valeur zéro est obtenue lorsque le paquet d'onde revient complètement dans l'état brillant (pour les temps $t_p = 2p\pi/\omega_{ba}$). A ces temps, les états $M_S = \pm 1/2$ ont une probabilité d'occupation égale, et donc l'atome n'est pas polarisé. La valeur maximale est obtenue pour les temps $t_p = (2p + 1)\pi/\omega_{ba}$ pour lesquels un maximum de population est transféré vers l'état noir. Comme les moments dipolaires μ_{ag} et μ_{bg} ont des valeurs différentes, le paquet d'onde ne peut pas être complètement transféré dans l'état noir, ce qui limite la valeur du taux de polarisation à $\frac{8}{9}$.

L'expression II.22 a été obtenue en supposant la durée de l'impulsion pompe négligeable devant la période d'oscillation $2\pi/\omega_{ba}$. Quand la durée de l'impulsion pompe ne peut plus être négligée, il y a une fuite de population de l'état brillant vers l'état noir pendant la durée de l'impulsion. Cette fuite peut être estimée analytiquement dans le régime perturbatif [29]. Le rapport entre la population dans l'état noir et celle dans l'état brillant est de l'ordre de $\frac{1}{6}(\omega_{ba}\tau_{Lp})^2$. Pour des impulsions de 20 fs et $\omega_{ba} = 580$ fs (transition $4p \leftarrow 4s$) ce rapport vaut 8×10^{-3} . Il peut encore être diminué en prenant la transition $5p \leftarrow 4s$, pour laquelle $\omega_{ba} = 1,78$ ps, et le rapport ne vaut plus que 2×10^{-5} . Cet effet dû à la durée finie de l'impulsion sera négligé dans ce qui suit, nous permettant d'obtenir des expressions analytiques.

1.4.2 Taux de polarisation électronique global

Des électrons de spin polarisé peuvent être obtenus en ionisant des atomes polarisés. Après l'excitation par l'impulsion pompe le système est ionisé par une deuxième impulsion ultracourte après un délai τ . Même si l'interaction entre l'atome et le laser n'a aucun effet sur le spin, le taux de polarisation des électrons émis doit être différent de celui de l'atome. En effet, les différents états excités avec des spin différents ont aussi des fonctions d'onde orbitale différentes, avec $L = M_L = 1$ pour $|B^- \rangle$ et $|B^+ \rangle$, et $L = 1, M_L = 0$ pour $|N^- \rangle$. Les probabilités d'ionisation depuis ces différents états est donc différente, donnant lieu à des taux de polarisation différents. Nous examinerons trois cas correspondant à une sonde polarisée linéairement (π), circulaire droite (σ^+) ou gauche (σ^-). La figure II.11 montre ces différents cas.

Le cas où l'impulsion sonde a une polarisation linéaire π , nécessite une propagation de cette impulsion perpendiculairement à l'axe z . Pour les polarisations circulaires droite et gauche, l'impulsion sonde se propage parallèlement à l'impulsion pompe. Les différents états du continuum atteints dans ces trois cas sont montrés sur la même figure. Le taux de polarisation de spin des électrons R_{elec}^j ($j = \pi, \sigma^+, \sigma^-$) est défini par :

$$R_{elec}^j = \frac{n_2^j + n_3^j - n_1^j}{n_1^j + n_2^j + n_3^j} \quad (\text{II.23})$$

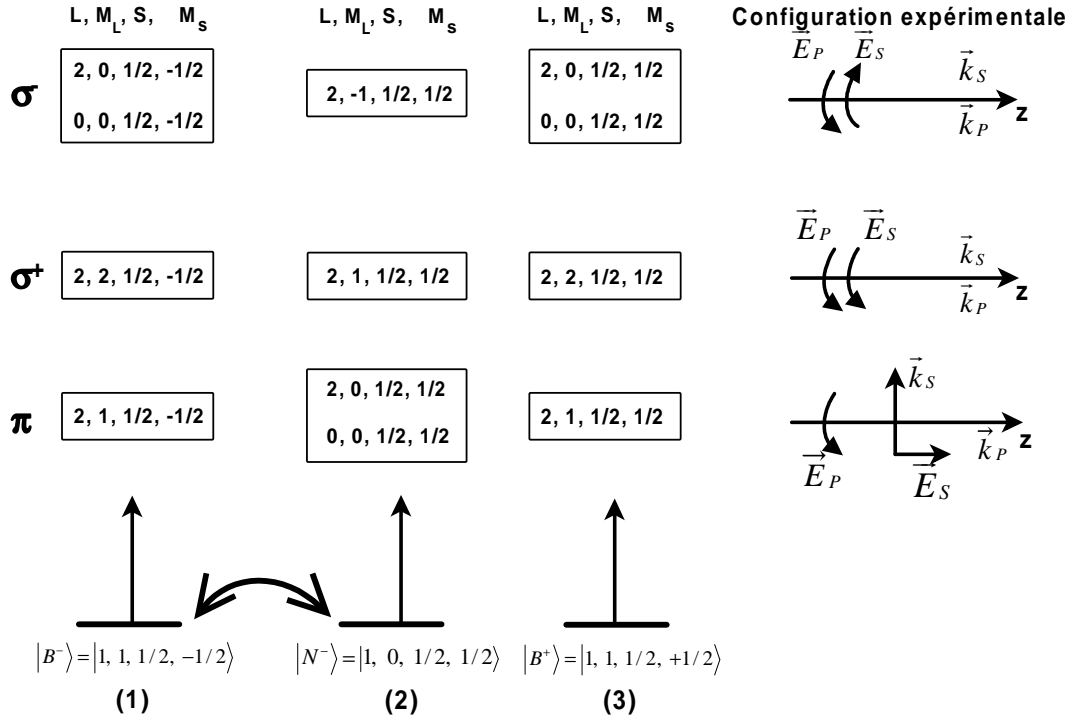


FIG. II.11 – Ce schéma montre les différents états du continuum atteints depuis les états $|B^- \rangle$, $|B^+ \rangle$ et $|N^- \rangle$ lorsque la polarisation de la sonde change (π , σ^+ et σ^-). Dans chaque cas la configuration expérimentale des deux impulsions à réaliser est aussi représentée. \vec{E}_j , \vec{k}_j sont respectivement le champ électrique et le vecteur d'onde des impulsions ($j=p$ pour la pompe, $j=s$ pour la sonde).

où n_i^j est la population dans le continuum correspondant au chemin d'ionisation i ($i=1, 2, 3$ de la figure II.11). Le taux de polarisation dépend du délai τ entre les impulsions pompe et sonde. On peut le faire varier continûment en ajustant le délai. Le taux de polarisation atteint un maximum pour $\tau = \tau'_{p,N} = (2p+1)\pi/\omega_{ba}$. Pour cette valeur la population transférée depuis l'état brillant vers l'état noir est maximale, ce qui minimise la contribution du chemin (1) dont la projection du spin est $-1/2$. Avec des impulsions courtes devant la période d'oscillation entre état brillant et noir, la valeur du taux R_{elec}^j dépend seulement de l'étape d'ionisation de la sonde car les moments dipolaires sont identiques pour les transitions induites par la pompe. Dans ce formalisme nous négligeons le couplage spin-orbite dans le continuum. Ce dernier a un effet faible, excepté autour du minimum de Cooper [52, 55, 58]. Pour les états $4p$ et $5p$ du Potassium, ce minimum est situé autour d'une énergie de 27 eV, très au dessus des énergies accessibles avec des impulsions usuelles. Si l'étape d'ionisation est traitée perturbativement, on peut obtenir une expression analytique pour le taux de polarisation. La population n_i^j est alors proportionnelle à $\sum_{f_j} |\langle f_j | \mu_I^{(j)} | \psi_i \rangle|^2 n_i$, où $|\psi_i \rangle$ ($i = 1, 2, 3$) représente les états $|B^+ \rangle$, $|N^- \rangle$ et $|B^- \rangle$, n_i est la population correspondante et $|f_j \rangle$ représente les états du continuum qui peuvent être atteints avec la polarisation (j).

$$\begin{aligned}
\langle \varepsilon, 2, 1 | \mu_I^{(\pi)} | nP, 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} R_{nP}^{\varepsilon D} & \langle \varepsilon, 2, 1 | \mu_I^{(\sigma^+)} | nP, 0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} R_{nP}^{\varepsilon D} \\
\langle \varepsilon, 0, 0 | \mu_I^{(\pi)} | nP, 0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} R_{nP}^{\varepsilon S} & \langle \varepsilon, 2, 0 | \mu_I^{(\sigma^-)} | nP, 1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{15}} R_{nP}^{\varepsilon D} \\
\langle \varepsilon, 2, 0 | \mu_I^{(\pi)} | nP, 0 \rangle &= \sqrt{\frac{4}{15}} R_{nP}^{\varepsilon D} & \langle \varepsilon, 0, 0 | \mu_I^{(\sigma^-)} | nP, 1 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}} R_{nP}^{\varepsilon S} \\
\langle \varepsilon, 2, 2 | \mu_I^{(\sigma^+)} | nP, 1 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{5}} R_{nP}^{\varepsilon D} & \langle \varepsilon, 2, -1 | \mu_I^{(\sigma^-)} | nP, 0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{5}} R_{nP}^{\varepsilon D}
\end{aligned}$$

TAB. II.7 – Expression des moments dipolaires d'ionisation. Les éléments de matrice sont $\langle \varepsilon, L, M_L | \mu_I^{(j)} | nP, M \rangle$, avec $j = \pi, \sigma^+, \sigma^-$ et ε l'énergie des photoélectrons.

En utilisant les valeurs des moments dipolaires données dans le tableau II.7 et en notant $\alpha(\varepsilon)$ le rapport entre les éléments de matrice radiale des transitions $\varepsilon S \leftarrow nP$ et $\varepsilon D \leftarrow nP$:

$$\alpha(\varepsilon) = R_{nP}^{\varepsilon S} / R_{nP}^{\varepsilon D} \quad (\text{II.24})$$

où ε est l'énergie des photoélectrons on obtient l'expression suivante pour le taux de polarisation en spin des électrons :

$$R_{elec}^j = a^j \frac{1 - \cos(\omega_{ba}\tau)}{1 - b^j \cos(\omega_{ba}\tau)} \quad (\text{II.25})$$

avec

$$\begin{aligned}
a^\pi &= \frac{14+10|\alpha|^2}{29+10|\alpha|^2} & b^\pi &= \frac{2+10|\alpha|^2}{29+10|\alpha|^2} \\
a^{\sigma^-} &= \frac{8+10|\alpha|^2}{13+35|\alpha|^2} & b^{\sigma^-} &= \frac{4-10|\alpha|^2}{13+35|\alpha|^2} \\
a^{\sigma^+} &= \frac{3}{8} & b^{\sigma^+} &= -\frac{1}{8}
\end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Des taux de polarisation très importants peuvent être obtenus pour les délais $\tau = \tau'_{p,N}$ pour lesquels $R_{elec}^j = 2a^j/(1 + b^j)$. Pour les polarisations π et σ^- le taux dépend de la valeur de $|\alpha|^2$. Le taux de polarisation $R_{elec}^\pi(\tau'_{p,N})$ (respectivement $R_{elec}^{\sigma^-}(\tau'_{p,N})$) varie entre 0,90 pour $|\alpha|^2 = 0$ et 1,00 pour $|\alpha|^2 = \infty$ au minimum de Cooper (respectivement, 0,94 et 0,80). Pour la polarisation σ^+ , $R_{elec}^{\sigma^+}(\tau'_{p,N}) = \frac{6}{7}$. Donc, pour un même délai, le taux de polarisation des électrons pour une polarisation π est toujours plus grand que le taux de polarisation de l'atome et toujours plus petit dans le cas d'une polarisation σ^- , et ce quelle que soit la longueur d'onde d'ionisation. Le cas de la polarisation σ^+ représente un cas intermédiaire. Ce comportement peut être simplement compris par l'ouverture d'un chemin d'ionisation supplémentaire vers l'onde partielle S dans le cas de la polarisation π . En effet avec une polarisation π , l'ionisation depuis l'état $|N^- \rangle$ est fortement favorisée (figure II.11), d'où l'augmentation du taux de polarisation des électrons. Le rapport $\alpha(\varepsilon)$ est fonction de la longueur d'onde d'ionisation à travers sa dépendance par rapport à l'énergie

des photoélectrons ε . Pour une longueur d'onde d'ionisation réaliste $\lambda_{ionisation} = 384$ nm (correspondant à la seconde harmonique de la fréquence de l'impulsion pompe), $|\alpha|^2 = 0,42$, d'où $R_{elec}^{\pi}(\tau'_{p,N}) = 0,92$, $R_{elec}^{\sigma^-}(\tau'_{p,N}) = 0,88$ et $R_{elec}^{\sigma^+}(\tau'_{p,N}) = 0,86$. La figure II.12 représente la dépendance en fonction du délai pompe-sonde des taux de polarisation global pour des électrons produits près du seuil d'ionisation à partir de l'état $4p$ ($\lambda_{ionisation} = 464$ nm, $|\alpha|^2 = 1$). Des taux de polarisation importants sont obtenus pour des délais autour de 289 fs, correspondant à une demi-période d'oscillation entre l'état brillant et l'état noir. Des taux de polarisation maximum sont de 0,94 pour R_{elec}^{π} et de 0,86 pour $R_{elec}^{\sigma^-}$ et $R_{elec}^{\sigma^+}$. Quel que soit le délai, la polarisation linéaire π de la sonde donne le meilleur taux de polarisation des électrons, tandis que les polarisations circulaires droite et gauche donnent les mêmes valeurs.

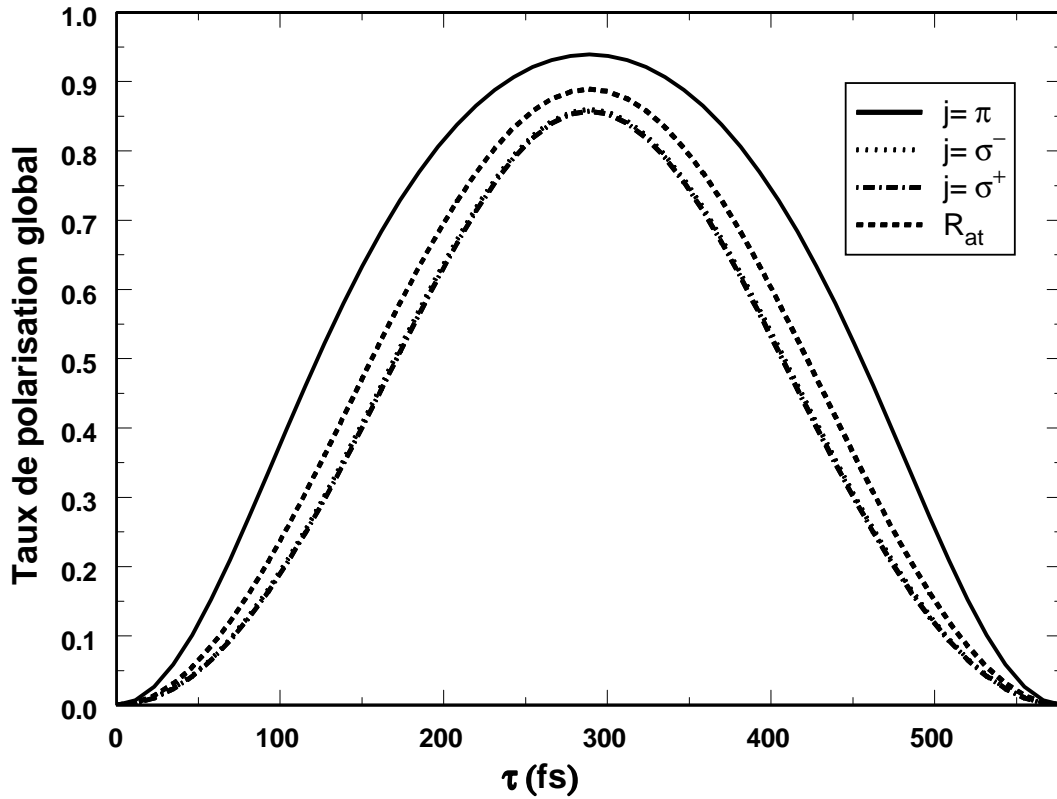


FIG. II.12 – Taux de polarisation de spin global $R_{elec}^{(j)}$ des photoélectrons en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. Les trois polarisations de la sonde $j = \pi, \sigma^-, \sigma^+$ sont représentées ainsi que le taux de polarisation de spin de l'atome dans les états excités R_{at} . Ici $|\alpha|^2 = 1$ pour $\lambda_{ionisation} = 464$ nm

Les taux de polarisations calculés jusqu'à présent sont des taux de polarisations globaux. Il est intéressant de regarder le taux de polarisation des électrons émis dans une direction particulière. Par exemple dans le cas où l'acceptance angulaire est limitée par le montage expérimental. Dans ce qui suit nous calculerons les taux de polarisations différentiels, nous verrons qu'ils peuvent être très différents suivant l'angle de détection. Des

taux de polarisation importants n'étant intéressants que si un nombre suffisant d'électrons sont émis, nous analyserons aussi la distribution angulaire des photoélectrons émis avec $M_S = +1/2$.

1.4.3 Taux de polarisation de spin différentiel et distribution angulaire des électrons

Pour calculer la distribution angulaire des photoélectrons, nous avons besoin de connaître les états des photoélectrons émis. Ces états sont généralement considérés comme la solution de l'équation de diffusion d'un électron par un ion représenté par un potentiel central. Ces états représentent alors asymptotiquement un électron avec un vecteur d'onde bien défini [58, 64] :

$$|\vec{k}, M_S\rangle = \sum_{L, M_L} 4\pi i^L Y_{LM_L}^*(\theta, \phi) e^{-i\delta_L} |\varepsilon, L, M_L\rangle |M_S\rangle \quad (\text{II.27})$$

où (k, θ, ϕ) sont les coordonnées sphériques du vecteur d'onde \vec{k} de l'électron et δ_L est le déphasage de l'onde partielle L . L'énergie ε de l'électron est $\hbar^2 k^2 / 2m_e$. La fonction d'onde orbitale de l'électron associée à l'état $|\varepsilon, L, M_L\rangle$ est $R_{\varepsilon L}(r) Y_{L, M_L}(\Theta, \Phi)$ dans la représentation \vec{r} ((r, Θ, Φ) étant les coordonnées sphérique de \vec{r}). $|M_S\rangle$ représente la partie de spin de la fonction d'onde électronique. La fonction d'onde des états excités $|\psi_{exc}\rangle$ est donnée par l'équation II.9. La sonde ionise l'atome en éjectant des électrons dans une superposition cohérente des états $|\vec{k}, M_S\rangle$. Dans le régime perturbatif, si la durée de l'impulsion sonde est courte devant la période d'oscillation $2\pi/\omega_{ba}$, la fonction d'onde dans le continuum peut s'écrire :

$$|\psi(\tau)\rangle \cong \frac{i}{\hbar} \int d^3 \vec{k} \langle \vec{k}, M_S | \mu_I^{(j)} | \psi_{exc}(\tau) \rangle |\vec{k}, M_S\rangle e^{-i(\varepsilon + \varepsilon_I) \frac{\tau}{\hbar}} \tilde{E}_s(\Delta_\varepsilon \omega) \quad (\text{II.28})$$

où $\mu_I^{(j)}$ est le moment dipolaire pour l'étape d'ionisation pour la polarisation (j) ($j = \pi, \sigma^+, \sigma^-$), $\tilde{E}_s(\Delta_\varepsilon \omega)$ est la transformée de Fourier de l'impulsion sonde à la fréquence $\Delta_\varepsilon \omega = (\frac{\varepsilon + \varepsilon_I}{\hbar} - \frac{\omega_a + \omega_b}{2})$ et ε_I est le potentiel d'ionisation.

En général les moments dipolaires varient lentement avec l'énergie, on peut donc négliger la variation de $\mu_I^{(j)}$ sur la largeur spectrale de la sonde. L'amplitude de probabilité de trouver l'électron loin de l'ion dans une direction donnée par \vec{k} avec la projection de spin M_S est proportionnelle à l'élément de matrice de l'équation II.28. Alors la section efficace différentielle peut s'exprimer comme [65]

$$\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S, \tau) \propto \left| \langle \vec{k}, M_S | \mu_I^{(j)} | \psi_{exc}(\tau) \rangle \right|^2 \quad (\text{II.29})$$

Le taux de polarisation différentiel est alors défini comme :

$$R_d^{(j)}(\vec{k}, \tau) = \frac{\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S = +\frac{1}{2}, \tau) - \frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S = -\frac{1}{2}, \tau)}{\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S = +\frac{1}{2}, \tau) + \frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S = -\frac{1}{2}, \tau)} \quad (\text{II.30})$$

Dans le cas des états np de l'atome de potassium, la section efficace différentielle associée à $M_S = +1/2$ résulte de la sommation incohérente des contributions dues aux états $|B^+\rangle$ et $|D^-\rangle$. A partir des équations II.9, II.29 et II.30 on en déduit :

$$\begin{aligned}
R_d^{(j)}(\vec{k}, \tau) &= \left[n_{B^+} \left| \left\langle \vec{k}, +\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| B^+ \right\rangle \right|^2 + n_{D^-}(\tau) \left| \left\langle \vec{k}, +\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| D^- \right\rangle \right|^2 \right. \\
&\quad \left. - n_{B^-}(\tau) \left| \left\langle \vec{k}, -\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| B^- \right\rangle \right|^2 \right] \\
&\times \left[n_{B^+} \left| \left\langle \vec{k}, +\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| B^+ \right\rangle \right|^2 + n_{D^-}(\tau) \left| \left\langle \vec{k}, +\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| D^- \right\rangle \right|^2 \right. \\
&\quad \left. + n_{B^-}(\tau) \left| \left\langle \vec{k}, -\frac{1}{2} \left| \mu_I^{(j)} \right| B^- \right\rangle \right|^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.31})
\end{aligned}$$

En utilisant l'expression II.28 donnant le développement sur les fonctions d'onde orbitales mono-électroniques et les moments dipolaires de la table II.7 on a alors l'expression suivante pour le taux de polarisation différentiel :

$$R_d^{(j)}(\vec{k}, \tau) = 1 - \frac{\sum_{p=0}^{p=2} A_p^{(j)}(\tau) \cos^{2p}\theta}{\sum_{p=0}^{p=2} B_p^{(j)}(\tau) \cos^{2p}\theta} \quad (\text{II.32})$$

Les coefficients $A_p^{(j)}(\tau)$ et $B_p^{(j)}(\tau)$ sont donnés dans les tableaux II.8 et II.9. Ils dépendent du délai entre impulsions pompe et sonde seulement à travers les populations $n_{B^-}(\tau)$ et $n_{D^-}(\tau)$.

	$A_0^{(j)}(\tau)$	$A_1^{(j)}(\tau)$	$A_2^{(j)}(\tau)$
$j = \pi$	0	$n_{B^-}(\tau)$	$-n_{B^-}(\tau)$
$j = \sigma^+$	$\frac{1}{2}n_{B^-}(\tau)$	$-n_{B^-}(\tau)$	$\frac{1}{2}n_{B^-}(\tau)$
$j = \sigma^-$	$\frac{1}{18}n_{B^-}(\tau) 2\alpha(\varepsilon) - e^{-i\Delta\delta} ^2$	$\frac{1}{3}n_{B^-}(\tau)(-1 + 2\alpha(\varepsilon)\cos\Delta\delta)$	$\frac{1}{2}n_{B^-}(\tau)$

TAB. II.8 – Expression des coefficients $A_p^{(j)}(\tau)$ pour $p = 0, 1, 2$ et $j = \pi, \sigma^+, \sigma^-$

Afin de pouvoir représenter les taux de polarisation différentiels, il faut estimer la différence de phase $\Delta\delta = \delta_2 - \delta_0$ entre les ondes partielles S et D . La phase relative est calculée d'après [65] :

$$\Delta\delta = (\sigma_2 - \sigma_0) + (\mu_2 - \mu_0)\pi \quad (\text{II.33})$$

où $\sigma_2 - \sigma_0$ est le déphasage Coulombien entre les ondes partielles S et D et $\mu_2 - \mu_0$ est la différence entre les défauts quantiques des états nS et nD extrapolés dans le continuum

	$B_0^{(j)}(\tau)$	$B_1^{(j)}(\tau)$	$B_2^{(j)}(\tau)$
$j = \pi$	$\frac{1}{9}n_{D^-}(\tau) \alpha(\varepsilon) + e^{-i\Delta\delta} ^2$	$\frac{1}{6}[3 - n_{D^-}(\tau)(7 + 4\alpha(\varepsilon)\cos\Delta\delta)]$	$\frac{1}{2}[3n_{D^-}(\tau) - 1]$
$j = \sigma^+$	$\frac{1}{4}(1 - n_{D^-}(\tau))$	$\frac{1}{2}[2n_{D^-}(\tau) - 1]$	$-\frac{1}{4}[3n_{D^-}(\tau) - 1]$
$j = \sigma^-$	$\frac{1}{36}(1 - n_{D^-}(\tau))$ $\times 2\alpha(\varepsilon) - e^{-i\Delta\delta} ^2$	$\frac{1}{6}[3n_{D^-}(\tau)$ $+ (n_{D^-}(\tau) - 1)(1 - 2\alpha(\varepsilon)\cos\Delta\delta)]$	$-\frac{1}{4}[3n_{D^-}(\tau) - 1]$

TAB. II.9 – Expression des coefficients $B_p^{(j)}(\tau)$ pour $p = 0, 1, 2$ et $j = \pi, \sigma^+, \sigma^-$

par une régression linéaire [52].

Les figures II.13-II.15 montrent les taux de polarisation différentiels ($R_d^{(j)}(\vec{k}, \tau)$) et les sections efficaces différentielles pour des électrons avec $M_S = +1/2$ ($\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(\vec{k}, M_S = +1/2, \tau)$) pour une sonde avec, respectivement, une polarisation π , σ^+ et σ^- . Ces quantités sont tracées en fonction du délai τ entre impulsion pompe et sonde, et de l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à l'axe de propagation de l'impulsion pompe (cf. fig. II.11). Le délai entre les impulsions pompe et sonde agit ici comme un paramètre de contrôle. Les cas tracés correspondent à $n = 4$, une longueur d'onde de la sonde de 464 nm (soit $\varepsilon = 0,001$ Ryd). A cette énergie les coefficients $\sigma_2 - \sigma_0$ et $\mu_2 - \mu_0$ valent respectivement -3,047 et -1,92 radian.

1.4.3.1 Sonde polarisée π

Dans le cas de la polarisation π de la sonde (figure II.13), le taux de polarisation a une valeur maximale égale à 1 quel que soit le délai, pour des angles $\theta = 0, \pi/2$. L'angle $\theta = 0$ correspond à des électrons émis suivant la direction de propagation de l'impulsion pompe. L'angle $\theta = \pi/2$ correspond à des électrons émis dans le plan de polarisation de l'impulsion pompe. Ceci est confirmé par l'expression analytique II.32 en prenant les coefficients $A_p^{(\pi)}$. Un taux de polarisation de 1 signifie qu'il n'y a pas de transfert de population depuis l'état $|B^- \rangle$ vers le continuum. Or d'après la figure II.11, l'ionisation par une sonde avec une polarisation linéaire depuis l'état $|B^- \rangle$ a seulement lieu vers les états du continuum $|\varepsilon, L = 2, M_L = 1 \rangle$. Ceux ci sont décrits par les harmoniques sphériques $Y_{21}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi}$, dont les zéros correspondent aux angles $\theta = 0, \pi/2$ pour lesquels le taux de polarisation vaut 1.

Des taux de polarisation importants ne sont intéressants que si des électrons sont produits en quantité importante. Il faut donc s'assurer que pour les angles $\theta = 0, \pi/2$ la section efficace différentielle pour $M_S = +1/2$ est non nulle (figure II.13(b)). On voit par exemple que lorsque $\theta = 0$ cette dernière s'annule pour les délais $\tau = 0, 578$ fs. Ces cas, bien que correspondant à un taux de polarisation égal à 1, ne sont donc pas favorables pour

la production d'électrons de spin polarisé car ceux ci seraient émis en quantité négligeable.

Quelle que soit la direction d'émission, le cas le plus favorable, pour à la fois le taux de polarisation et la section efficace, correspond au délai égal à une demi-oscillation (figure II.16). Pour ce délai le transfert de population de l'état brillant vers l'état noir est maximal. Dans ce cas le taux de polarisation varie entre 0,81 et 1 suivant la direction regardée. De plus, la section efficace différentielle est importante pour les électrons émis avec des angles $\theta = 0, \pi/2$. Le cas $\theta = \pi/2$ où la section efficace différentielle et le taux de polarisation sont maximaux est le plus favorable.

Les électrons émis dans cette direction ($\theta = \pi/2$) proviennent seulement de l'ionisation depuis l'état noir $|N^- \rangle$. La fonction d'onde dans le continuum est la superposition des deux ondes partielles S et D (figure II.11). La section efficace différentielle pour $\theta = \pi/2$ est donc le résultat de l'interférence de ces deux ondes partielles. Cette interférence dépend fortement de la différence de phase $\Delta\delta$ qui est fonction de la longueur d'onde d'ionisation. Lorsqu' on fait varier cette dernière de 464 nm à 350 nm, la section efficace décroît continuellement pour $\theta = \pi/2$ tandis qu'elle augmente pour $\theta = 0$, jusqu'à devenir plus grande que pour $\theta = \pi/2$. La figure II.17 illustre ceci pour les longueurs d'onde 464 nm ($\varepsilon = 0,001$ Ryd) et 384 nm ($\varepsilon = 0,04$ Ryd).

1.4.3.2 Sonde polarisée σ^\pm

Lorsque l'impulsion sonde a une polarisation σ^+ (figure II.14), un taux de polarisation maximal égal à 1 est obtenu quand $\theta = 0$, mais la section efficace différentielle est nulle dans cette direction. Les électrons avec $M_S = +1/2$ sont émis préférentiellement dans la direction $\theta = \pi/2$, pour laquelle le taux de polarisation devient minimum. Ce minimum s'exprime simplement comme :

$$\frac{1 - 2n_{B^-}(\tau)}{1 + 2n_{B^-}(\tau)} \quad (\text{II.34})$$

et est égal à 0,8 quand $\tau = \tau'_{p,N}$.

Pour une sonde avec une polarisation σ^- (figure II.15), le taux de polarisation n'atteint jamais la valeur 1. Pour un délai fixe ses minima correspondent aux directions $\theta = 0, \pi/2$. C'est pour ces valeurs de θ que l'harmonique sphérique Y_{2-1} associée à l'onde partielle issue de l'ionisation depuis l'état $|N^- \rangle$ s'annule. Donc pour ces directions la contribution de l'état noir est nulle et le taux de polarisation est :

$$\frac{1 - 2n_{B^-}(\tau)}{1 + 2n_{B^-}(\tau)} \quad (\text{II.35})$$

qui a un maximum égal à 0,8 pour $\tau = \tau'_{p,D}$. La section efficace différentielle est maximale pour $\theta = 0$, quelque soit le délai. Elle est supérieure à celles obtenues avec les polarisations π et σ^+ lorsque $\tau = \tau'_{p,N}$ (cf. figure II.16). D'après la figure II.16 on peut aussi voir que la direction définie par $\theta = \pi/2$ est la moins favorable puisque le taux de polarisation et la section efficace sont minimum.

Toujours en regardant la figure II.16 on voit apparaître un angle magique $\theta \cong 0,3\pi$ pour lequel le taux de polarisation et la section efficace sont indépendants de la polarisation.

Finalement on peut calculer la section efficace totale $\sigma_{TOT}^{(j)} = \int d\sigma^{(j)}(M_S = +1/2)$ qui est proportionnelle à $(2B_0^{(j)} - A_0^{(j)}) + \frac{1}{3}(2B_1^{(j)} - A_1^{(j)}) + \frac{1}{5}(2B_2^{(j)} - A_2^{(j)})$. Pour une longueur d'onde de la sonde de 464 nm et $\tau = \tau'_{p,D}$, on obtient les rapports $\sigma_{TOT}^{(\pi)}/\sigma_{TOT}^{(\sigma^+)} = 1,23$ et $\sigma_{TOT}^{(\pi)}/\sigma_{TOT}^{(\sigma^-)} = 1,29$. La sonde avec une polarisation π reste donc le cas le plus favorable pour la section efficace totale.

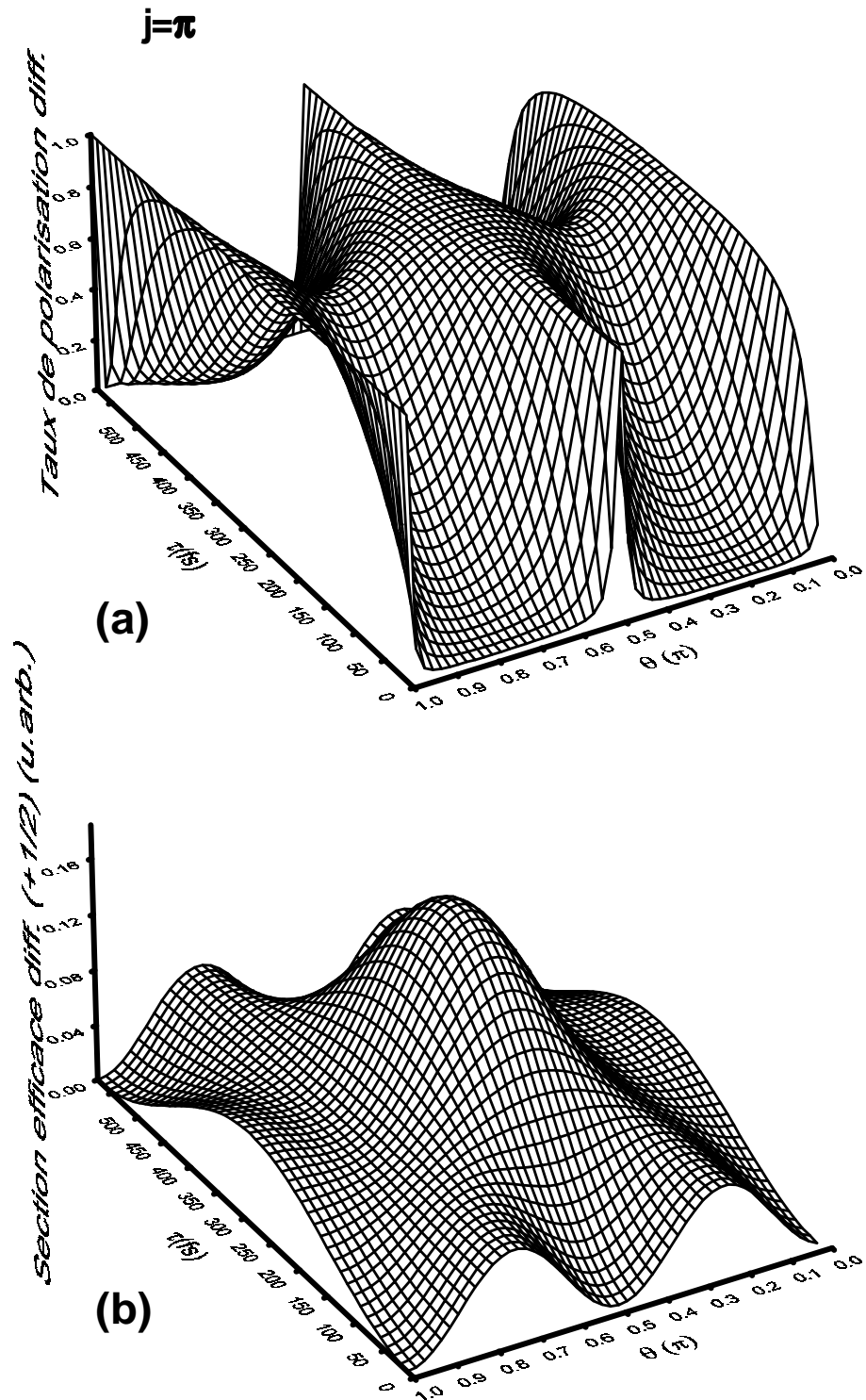


FIG. II.13 – Sonde de polarisation linéaire (π) : (a) Taux de polarisation différentiel $R_d^{(\pi)}$ et (b) section efficace différentielle $\frac{d\sigma^{(\pi)}}{d\Omega}(M_S = +1/2)$ en fonction du délai τ entre les impulsions et de l'angle d'émission des électrons par rapport à l'axe z (voir figure II.11).

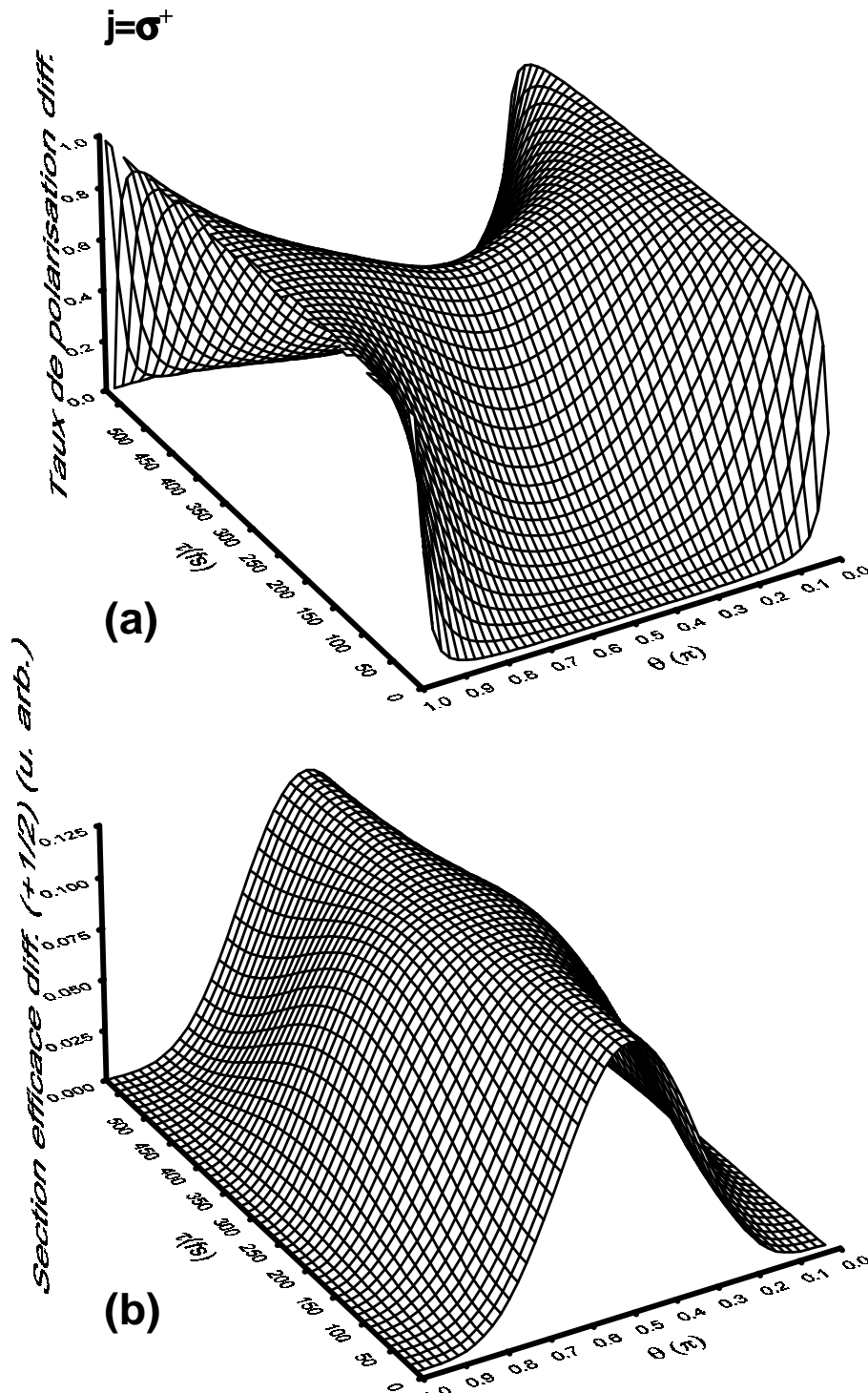


FIG. II.14 – Sonde de polarisation circulaire droite (σ^+) : (a) Taux de polarisation différentiel $R_d^{(\sigma^+)}$ et (b) section efficace différentielle $\frac{d\sigma^{(\sigma^+)}}{d\Omega}$ ($M_S = +1/2$) en fonction du délai τ entre les impulsions et de l'angle d'émission des électrons par rapport à l'axe z (voir figure II.11).

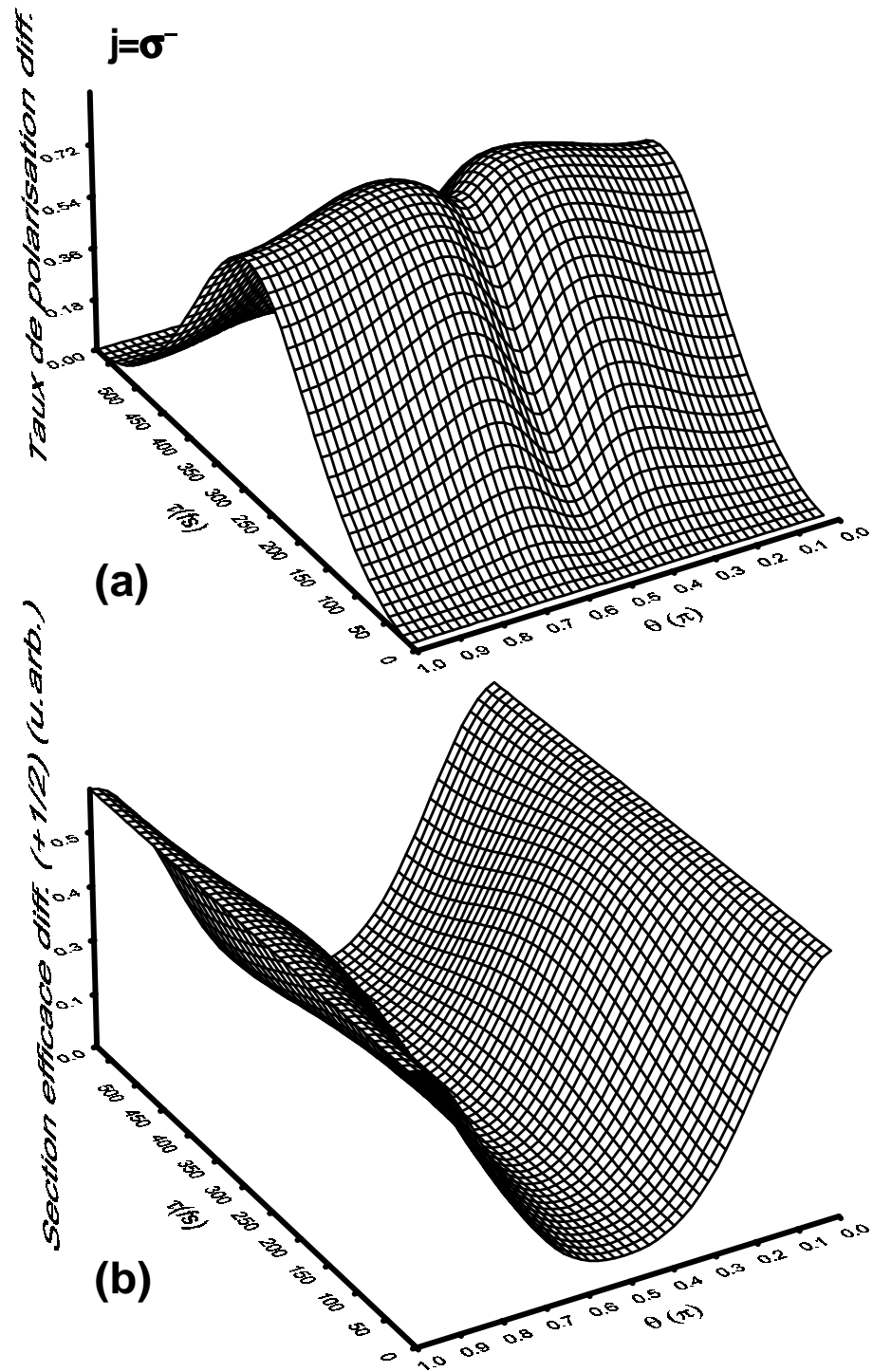


FIG. II.15 – Sonde de polarisation circulaire gauche (σ^-) : (a) Taux de polarisation différentiel $R_d^{(\sigma^-)}$ et (b) section efficace différentielle $\frac{d\sigma^{(\sigma^-)}}{d\Omega}(M_S = +1/2)$ en fonction du délai τ entre les impulsions et de l'angle d'émission des électrons par rapport à l'axe z (voir figure II.11).

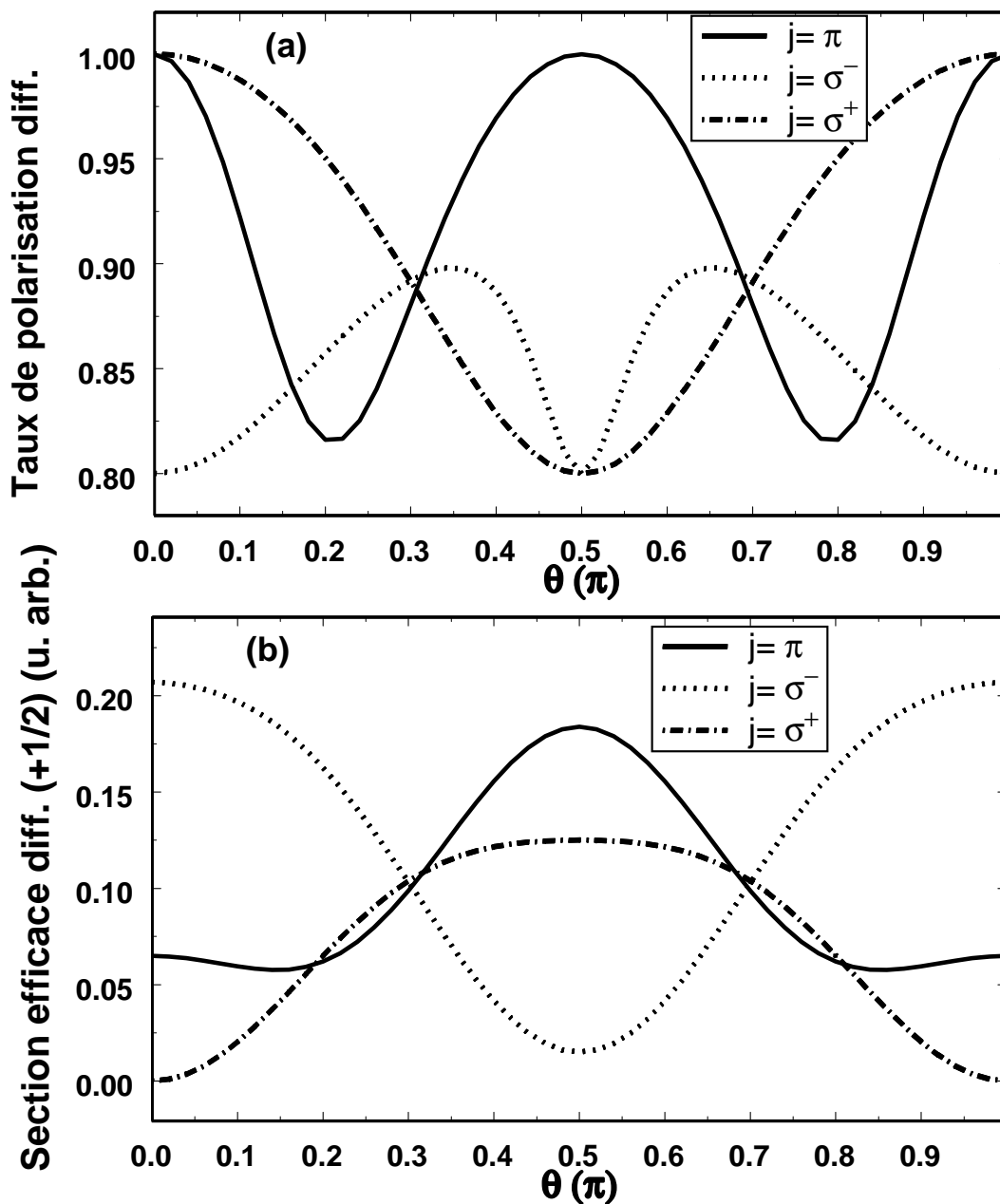


FIG. II.16 – (a) Taux de polarisation différentiel $R_d^{(j)}$ et (b) section efficace différentielle $\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(M_S = +1/2)$ en fonction de l'angle θ d'émission des électrons par rapport à l'axe z (voir figure II.11). Ce cas correspond à un délai $\tau = \tau'_{p,D} = (2p + 1)\pi/\omega_{ba}$, pour lequel la population dans les états excités de l'atome avec $M_S = +1/2$ est maximale.

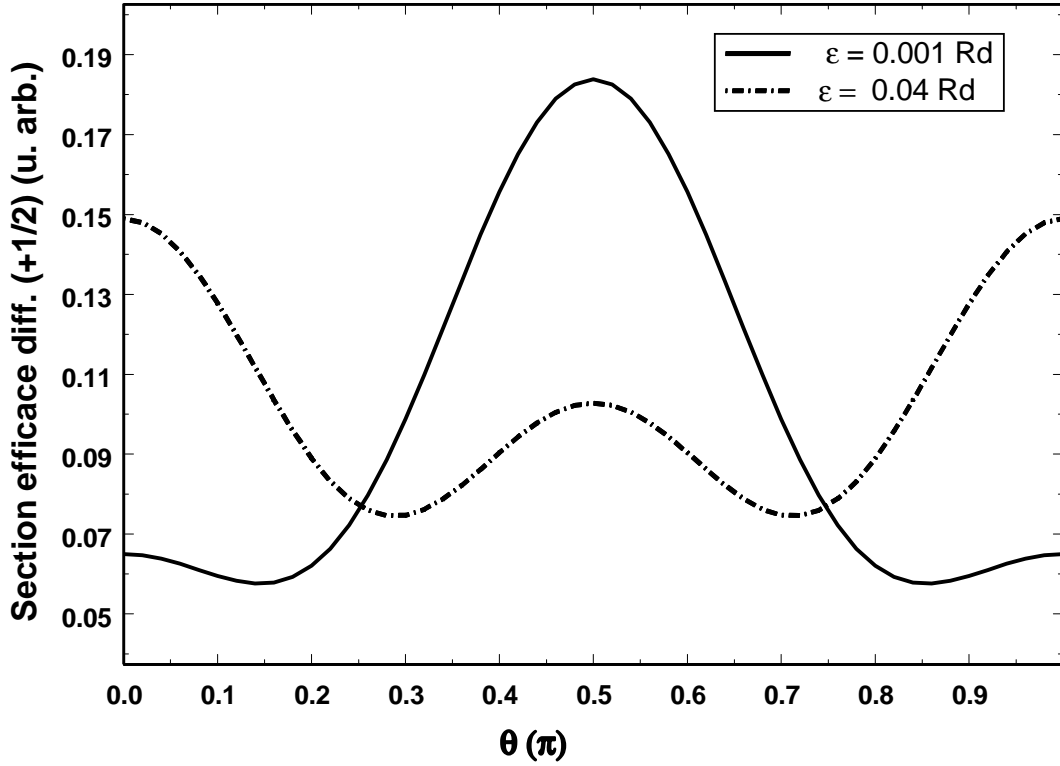


FIG. II.17 - (Section efficace différentielle $\frac{d\sigma^{(j)}}{d\Omega}(M_S = +1/2)$ en fonction de l'angle θ d'émission des électrons par rapport à l'axe z (voir figure II.11). Ces cas correspondent à un délai $\tau = \tau'_{p,D} = (2p + 1)\pi/\omega_{ba}$, pour lequel la population dans les états excités de l'atome avec $M_S = +1/2$ est maximale. Deux longueurs d'onde de la sonde sont tracées : $\lambda_s = 464 \text{ nm}$ et 384 nm .

1.4.4 conclusion

Nous avons décrit dans cette partie la possibilité de produire des électrons de spin polarisé à partir de l'interaction d'une succession de deux impulsions ultracourtes avec un atome. L'impulsion pompe de polarisation σ^+ excite de manière résonante le doublet de structure fine et induit une anisotropie dans le système. L'impulsion sonde ionise alors l'atome en produisant des électrons de spin polarisé. Les expressions analytiques obtenues pour le taux de polarisation global et différentiel ont été appliquées à l'atome de potassium pour la transition $4p \leftarrow 4s$, en supposant les impulsions très courtes devant la période d'oscillation entre état brillant et noir. Nous avons étudié trois cas correspondant aux polarisations σ^+ , σ^- et π de la sonde. Cette dernière polarisation conduit au taux de polarisation global et à la section efficace totale les plus importants. De plus, pour les directions $\theta = 0, \pi/2$, le taux de polarisation différentiel a pour valeur 1 et la section efficace différentielle est importante (elle est maximale pour $\theta = 0$ lorsque $\lambda_{sonde} = 384 \text{ nm}$ et pour $\theta = \pi/2$ lorsque $\lambda_{sonde} = 464 \text{ nm}$). Contrairement à des études précédentes où le paramètre de contrôle était la longueur d'onde [59, 66], le taux de polarisation global et

différentiel peut être contrôlé facilement en faisant varier le délai entre pompe et sonde (la longueur d'onde restant toujours un paramètre de contrôle supplémentaire). Ces prédictions théoriques sont prometteuses pour produire des électrons de spin polarisé à l'échelle de la femtoseconde. Ces faisceaux d'électrons polarisés pourraient être utilisés dans les accélérateurs de particule. Une autre application possible serait une sonde ultracourte de milieux aimantés afin d'induire des basculements d'aimantation ou de sonder de tels basculements produits par une impulsion laser [67, 68]. Il serait alors nécessaire de vaincre l'étalement du faisceau d'électrons du fait de la dispersion de position initiale des atomes, et de sa propagation. Une alternative pourrait consister à transposer les mécanismes ci-dessus à des milieux solides, ce qui permettrait tout à la fois d'obtenir des flux plus élevés et de bien définir le milieu "émetteur" d'électrons.

II.2 INTERFÉRENCE D'ÉLECTRONS LIBRES

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible d'obtenir des paquets d'onde d'électrons polarisés en spin en ionisant un atome de potassium par une série de deux impulsions laser. Nous décrivons dans ce qui suit une manière d'obtenir des interférences entre deux paquets d'onde d'électrons libres. Les paquets d'onde sont obtenus par l'ionisation d'un atome de potassium par une série de deux impulsions laser ultracourtes identiques. Les deux paquets d'onde ainsi créés se propagent dans le vide. Ce dernier agit alors comme un milieu dispersif : au cours de leur propagation les paquets d'onde s'évalent jusqu'à se recouvrir totalement, donnant lieu à des interférences. Elles se traduisent sur le spectre de photoélectrons par une modulation de celui-ci. Le moyen le plus simple d'observer ces interférences est d'ioniser les atomes puis de laisser voler librement les électrons dans un "temps de vol". On détecte alors leur temps d'arrivée après qu'ils aient parcouru une certaine distance. Nous illustrons cette idée par la figure II.18. Nous considérons que les deux paquets d'onde de photoélectrons créés sont représentés par deux paquets d'onde gaussien à une dimension $\Psi_1(x, t)$ et $\Psi_2(x, t)$ [69] :

$$\Psi_1(x, t) = \sqrt{\frac{2a^2}{\pi}} \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}}} e^{ik_0 x} e^{-\left(\frac{x - \frac{\hbar k_0 t}{m}}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}}\right)^2} \quad (\text{II.36})$$

et $\Psi_2(x, t) = \Psi_1(x, t - \tau)$ avec

$$\begin{aligned} a^{-1} &= \frac{2m\Delta\omega}{\sqrt{E_0}} \\ \phi &= -\theta - \frac{E_0}{\hbar}t \\ \tan\theta &= \frac{2\hbar t}{ma^2} \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

où $\Delta\omega = 100$ meV est la largeur spectrale FWHM des impulsions (soit 20 fs de durée) et $\tau = 100$ fs le décalage temporel entre les deux impulsions. L'énergie $E_0 = 1$ eV est l'énergie des photoélectrons, avec $E_0 = \hbar\omega_L - PI$, ω_L est la fréquence centrale des impulsions laser et PI le potentiel d'ionisation de l'atome. Sur la figure II.18 sont tracées les probabilités $|\Psi_1(x, t) + \Psi_2(x, t)|^2$ en fonction de la distance x pour trois temps t différents. 400 fs après la création du premier paquet d'onde, les deux paquets d'onde sont encore bien séparés, et nous n'avons donc aucune interférence. Par contre après 1 ps de propagation, ceux-ci commencent à se recouvrir (figure II.18(b)) et à interférer. Les courbes tracées en pointillé correspondent à $|\Psi_1(x, t)|^2$ et $|\Psi_2(x, t - \tau)|^2$. Finalement au bout d'une micro-seconde, les deux paquets d'onde sont parfaitement superposés donnant lieu au maximum d'interférences.

La quantité détectée dans un spectromètre à temps de vol est le temps d'arrivée des particules sur le détecteur. La distance x est reliée au temps d'arrivée par $t = \frac{x}{v}$ où v est la vitesse des particules. Ici, la vitesse du centre des paquets d'onde est de $6 \cdot 10^5$ m.s⁻¹. Au bout d'une micro-seconde, les paquets d'onde ont donc parcouru une distance de 60 cm.

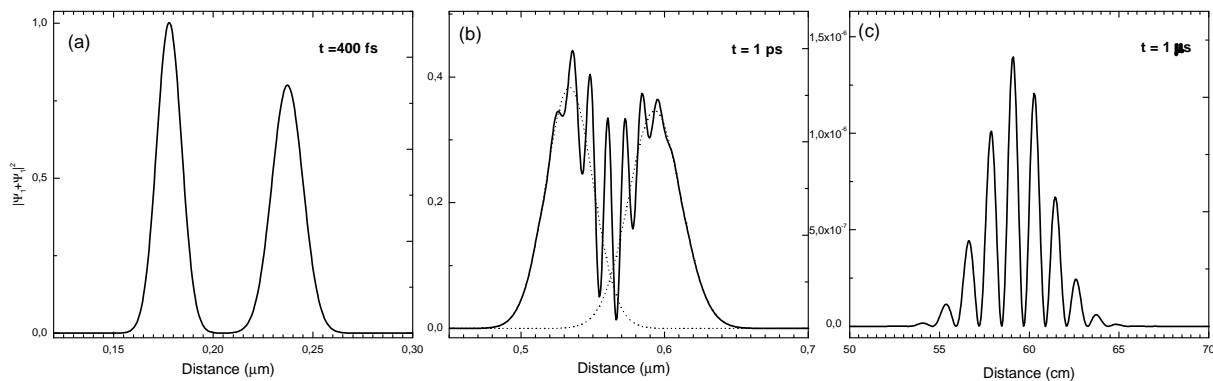


FIG. II.18 – *Étalement de deux paquets d'onde gaussien au cours de leur propagation.*

Nous décrivons dans ce qui suit, sous forme d'un article, les expériences menées en collaboration avec le groupe de G. Gerber à Würzburg pour mettre en évidence ces interférences.

II.3 Interferences of ultrashort free electron wavepackets

**S. Zamith, M. A. Bouchene, and B. Girard
T. Frohnmeyer, and T. Baumert**

Universität Gesamthochschule Kassel, Fachbereich Physik, Heinrich-Plett-Str. 40, D-34132 Kassel, Germany

M. Strehle, U. Weichmann, and G. Gerber

Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Interferences of free electron wavepackets created by a pair of identical, time-delayed, femtosecond laser pulses which ionize excited atomic potassium have been observed. The experiment represents a direct extension of bound state interferometry to continuum wavepackets which are governed by free evolution in the vacuum. Two different schemes are investigated : threshold electrons produced by one-photon ionization and Above Threshold Ionization (ATI) electrons produced by a two-photon transition. Our results clearly show that coherence is preserved in the continuum.

After the pioneering electron diffraction experiments of Davisson and Germer [70] which demonstrated the wave properties of matter, interferences of matter waves have been among the most successful confirmation of the wave - particle duality [71]. With electrons this duality has been first demonstrated in Young's double slit experiment [72]. Besides the fundamental aspect of demonstrating the wave character of a particle, an interference experiment provides a tool of ultrahigh sensitivity which is often used to probe matter properties. Interferences are for instance used in experiments such as Ramsey fringes [73,

74], to measure refraction index of atomic waves [75] or to attempt to detect gravitational waves [76]. It has been recently shown that a sequence of ultrashort laser pulses can be used to create wavepacket interferences in bound states of an atomic or molecular system. These interferences have been observed in molecular vibrational wave packets [77, 78], radial as well as angular Rydberg wavepackets [79–81] and spin-orbit angular momentum wavepackets [82, 83]. In each case interferences provide a tool to control coherently the excited state population. This wavepacket interferometry also allows to follow the dynamics of the excited state, in some cases even with higher efficiency than with conventional pump-probe techniques. Extension to quasi-continuum states was achieved in the photo-detachment of O^- in a magnetic field [84] or in the study of surface states [85]. Ultrashort electron pulses have been used to supplement the tools provided by combinations of light pulses. They were for instance used to follow the dissociation dynamics of a polyatomic molecule through time-resolved electron diffraction [22]. In the atomic streak camera, ultrafast electrons provide details of the atomic wave function of a Rydberg state [86].

We present in this letter a direct extension of the techniques developed to create and manipulate wavepackets in bound states, i.e., vibrational and Rydberg wavepacket dynamics, to studies of free electron wavepackets. We show that a sequence of two ultrashort laser pulses can be used to create two mutually coherent free electron wavepackets in the ionization continuum. We discuss how interferences can be created and observed between these wave packets. Experimental demonstrations are given by the example of photoionization of potassium atoms, using two different schemes, namely threshold ionization and Above Threshold Ionization (ATI).

A sequence of two time-delayed ultrashort laser pulses is used to create two identical free electron wavepackets in the ionic continuum (Fig. II.19a).

A sequence of two time-delayed ultrashort laser pulses is used to create two identical free electron wavepackets in the ionic continuum (Fig. II.19a). In the weak field regime, the total wave function can be written as [83]

$$|\psi_T(t)\rangle = |\psi_0\rangle + |\psi_1(t)\rangle + |\psi_2(t)\rangle \quad (\text{II.38})$$

where $|\psi_0\rangle$ represents the initial state, and $|\psi_1(t)\rangle$ and $|\psi_2(t)\rangle$ are two identical pieces of the continuum part of the wave function for one given electron, excited by the electric fields $E_1(t)$ and $E_2(t) = E_1(t - \tau)$ respectively :

$$|\psi_i(t)\rangle = \int_0^\infty dE_k a_i(E_k, t) e^{-i\omega_k t} |E_k\rangle \quad (\text{II.39})$$

with

$$a_i(E_k, t) = \int_{-\infty}^t E_i(t') e^{i(\omega_{ki} - \omega_L)t'} dt' \quad (\text{II.40})$$

Here, $\omega_{ki} = \omega_k - \omega_i$ where $E_k = \hbar\omega_k$ and $E_i = \hbar\omega_i$ are the kinetic energy of the photoelectron and the energy of the initial state, respectively. Due to the natural dispersion of the vacuum for matter wavepackets, they will overlap during their free evolution (Fig. II.19b) leading

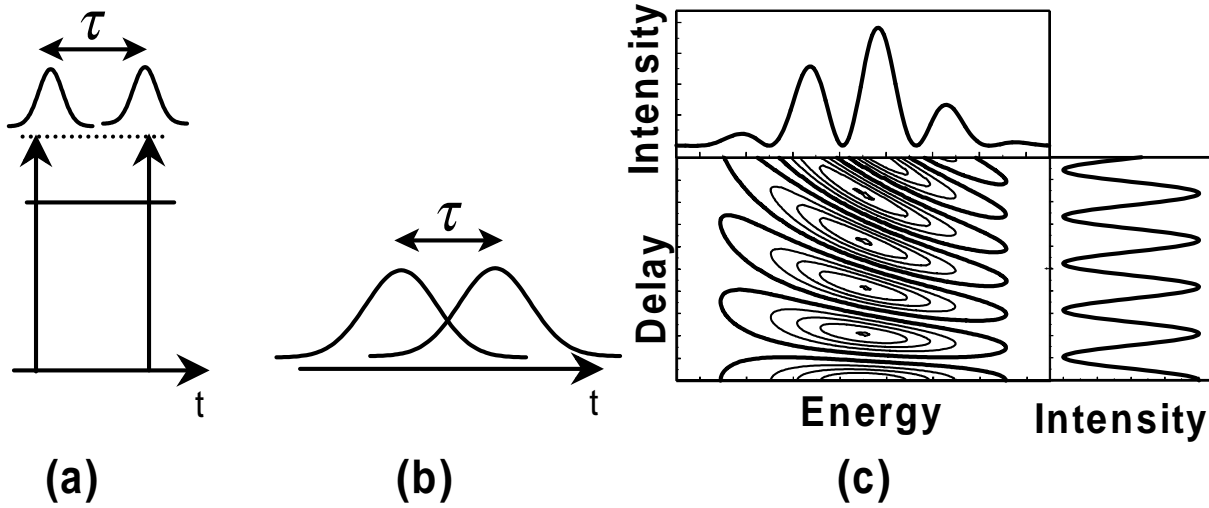


FIG. II.19 – Principle of the experiment. a) creation of two electron wavepackets by a two-pulse sequence. b) free evolution of the wavepackets which start to spread leading to overlap of the wavepackets. c) contour plot of the electron distribution as a function of their kinetic energy and time delays. The upper panel represents a cut at a time delay $\tau_0 \neq 0$. The right hand panel is a cut at a given energy E_0 .

to interferences which will be monitored by the photoelectron detector. Effectively, one can show [83] that as soon as $t \gg \tau$, the two amplitudes are related by

$$a_2(E_k, t) = a_1(E_k, t) e^{i\omega_{ki}\tau} \quad (\text{II.41})$$

The interference phase is thus given by $\phi(E_k, \tau) = \omega_{ki}\tau$. The phase depends on both the excitation energy $E_{exc} = \hbar\omega_{ki}$ and the time delay τ . This dephasing results from the parallel evolution of the system in a coherent superposition of the initial and final states during the time interval between the two laser pulses. Hence, varying the temporal delay between the pair of ionizing laser pulses changes the interference pattern. By recording the energetically resolved photoelectron signal as a function of the time delay, a bending structure similar to the calculated one of Fig. II.19c should show up. This bending structure is a direct consequence of two facts. On the one hand for a fixed time delay the interference phase varies rapidly with the excitation energy leading to a modulated structure of the photoelectron spectrum. On the other hand, varying the time delay also affects the phase which results in a “scrolling” of the spectral fringes. Finally, the decrease of the fringe spacing with increasing electron energy produces the tilting of the ellipses.

Wavepackets can only interfere if they overlap in the phase space. In bound state interferometry this condition can be easily fulfilled since the wavepackets oscillate periodically. In contrast, the evolution of free electron wavepackets is irreversible, i.e., the wavepacket never comes back to its original position. In the case of two temporally well separated free electron wavepackets the total population of the continuum part of the wavepacket is independent of the time delay. Therefore, interferences can only be observed by measuring a partial (energy-resolved) population

$$P(E_{\text{kin}}) = P_0(E_{\text{kin}}) \cdot (1 + \cos \phi(E_{\text{kin}})). \quad (\text{II.42})$$

Here $P_0(E_{\text{kin}})$ is the photoelectron spectrum of one single wavepacket. The interference pattern, however, can only be observed if the energy resolution of the detector ΔE_{res} is compatible with the variations of the interference phase. Ideally, the following condition should be fulfilled :

$$\Delta E_{\text{res}} \ll h/\tau \ll \hbar\Delta\omega_L, \quad (\text{II.43})$$

where $\Delta\omega_L$ is the spectral width of the laser. This inequality reflects the experimental difficulty to observe such interferences. Consequently, the time delay τ has to be chosen accordingly. Otherwise, the interferences vanish because of averaging over the broad distribution of final continuum states.

The experiments were carried out in a high vacuum chamber where a supersonic beam of atomic potassium K (4s) intersects perpendicularly with the femtosecond laser beams provided by a regeneratively amplified 1 kHz Ti :Sapphire laser system (1 mJ, 80 fs at 810 nm). The released photoelectrons are detected employing a magnetic bottle type electron spectrometer with an energy resolution of 20 meV for electrons with a kinetic energy around 1 eV. The arrival time of the released electrons at the detector is directly

related to the kinetic energy of the photoelectrons. The laser beam at the fundamental wavelength is split into two beams. One beam is frequency doubled to provide 405 nm photons which are used to prepare the K (5p) states as the initial state in our experiment (see Fig. II.20). The other beam is delayed by a few nanoseconds and then coupled into a Mach-Zehnder type interferometer to generate a sequence of two identical laser pulses with a well defined temporal spacing. Furthermore, the polarization of one beam within the interferometer can be rotated by 90° employing a half wave plate thus providing a pair of orthogonally polarized laser beams. Consequently, optical interferences can be suppressed in the latter scheme.

In a first experimental realization threshold electrons are formed in a one-photon transition using K(5p) as initial state employing two time-delayed laser beams with parallel polarization. The energy spectrum of the released photoelectrons is monitored as a function of the delay time between the two 810 nm laser pulses. Fig. II.21 shows three subsets according to different intervals for the time delay. The tilting of the ellipses in the photoelectron signal – as discussed above – is clearly visible. Additionally, the total photoelectron signal is modulated with a period of 2.7 fs which corresponds to the fundamental laser frequency.

This experimental scheme is totally analogous to time-resolved spectral interferometry [87]. The role of the dispersive grating is taken over by the free propagation in the vacuum, the role of the laser pulse is taken over by the electron wavepackets and the spectrum analyzer is replaced by the photoelectron detector. However, in this one-photon ionization the results can be interpreted in different ways. On the one hand the temporal separation of the pair of infrared laser pulses is not sufficient to avoid overlap. Therefore, optical interferences result from this overlap. They introduce a periodic intensity modulation at the laser frequency with varying time delay, resulting in the structures displayed in Fig.II.21. On the other hand, even when the laser pulses are well separated in time so that

no optical interferences can occur, the observed tilting might also be explained in terms of spectral interferences projected onto the ionic continuum.

We performed an additional experiment employing ionizing laser pulses with crossed polarizations. In this case no interference occur, neither in the spectral nor in the temporal domain. Due to the transition selection rules ($\Delta M = 0$ for the first pulse, $\Delta M = \pm 1$ for the second), these laser pulses create threshold electrons in orthogonal quantum states so that quantum interferences in these states are cancelled out. However, in a nonlinear two-photon transition, the selection rules ($\Delta M = 0$ and $\Delta M = 0, \pm 2$ for the first and second pulse respectively [89]) are such that ATI electrons can be produced in the same quantum state. Only quantum interferences of the free ATI electron wavepackets are thus expected. The excitation energy is now twice the laser frequency ($2 \times 12350 \text{ cm}^{-1}$, i.e., 3 eV), and consequently, the modulation period should be 1.35 fs, that is half of the optical period of 2.7 fs. Fig. II.22a displays the ATI photoelectron signal recorded as a function of the delay time on top of a strong but time-independent background signal produced partly by two-photon ionization with the blue 405 nm preparation laser and by the $\Delta M = \pm 2$ channels which do not interfere. In the ATI case, the energy resolution required to map the bending of the ellipses is twice the one required for the threshold electrons. Therefore the tilted ellipses are not observed here due to the limited electron energy resolution. The Fourier transform of the ATI signal (see Fig. II.22b) exhibits a strong peak around 24700 cm^{-1} which is twice the laser frequency. This peak reflects clearly the quantum interferences of the free electrons. As in bound state interferometry, the nonlinearity of the 2-photon transition removes the spectral interpretation [82, 88]. In case of perfect overlap of the pulses, the oscillations can be associated to a total polarisation oscillating between linear and circular at the frequency $2\omega_L$. As the time delay is increased and becomes comparable to a fraction of the pulse duration, the relative contribution of the wavepacket interference which cannot be attributed to polarisation oscillations increases correspondingly.

The presented experiments have demonstrated the possibility of transferring the coherence of light pulses to free electron wavepackets, extending thus experiments previously performed in bound states. The limitations of the current experimental set-up, in terms of temporal resolution of the laser pulses and spectral resolution of the electron spectrometer are such that the quantum interferences occur simultaneously with the creation of the free electron, instead of after some evolution time. These parameters can certainly be improved and it would thus be possible to prove that the coherence is preserved on a much longer time scale. In the same way as shaped femtosecond laser pulses have been used to create optimal wavepackets in bound states to achieve evolution towards a predefined target [26, 90, 91], it should also be possible to create shaped free electron wavepackets with a predefined evolution. Thus focusing of an electron wavepacket on a specified target is feasible in the near future.

This work has been performed within the French - German cooperation program PROCOPE 99-119.

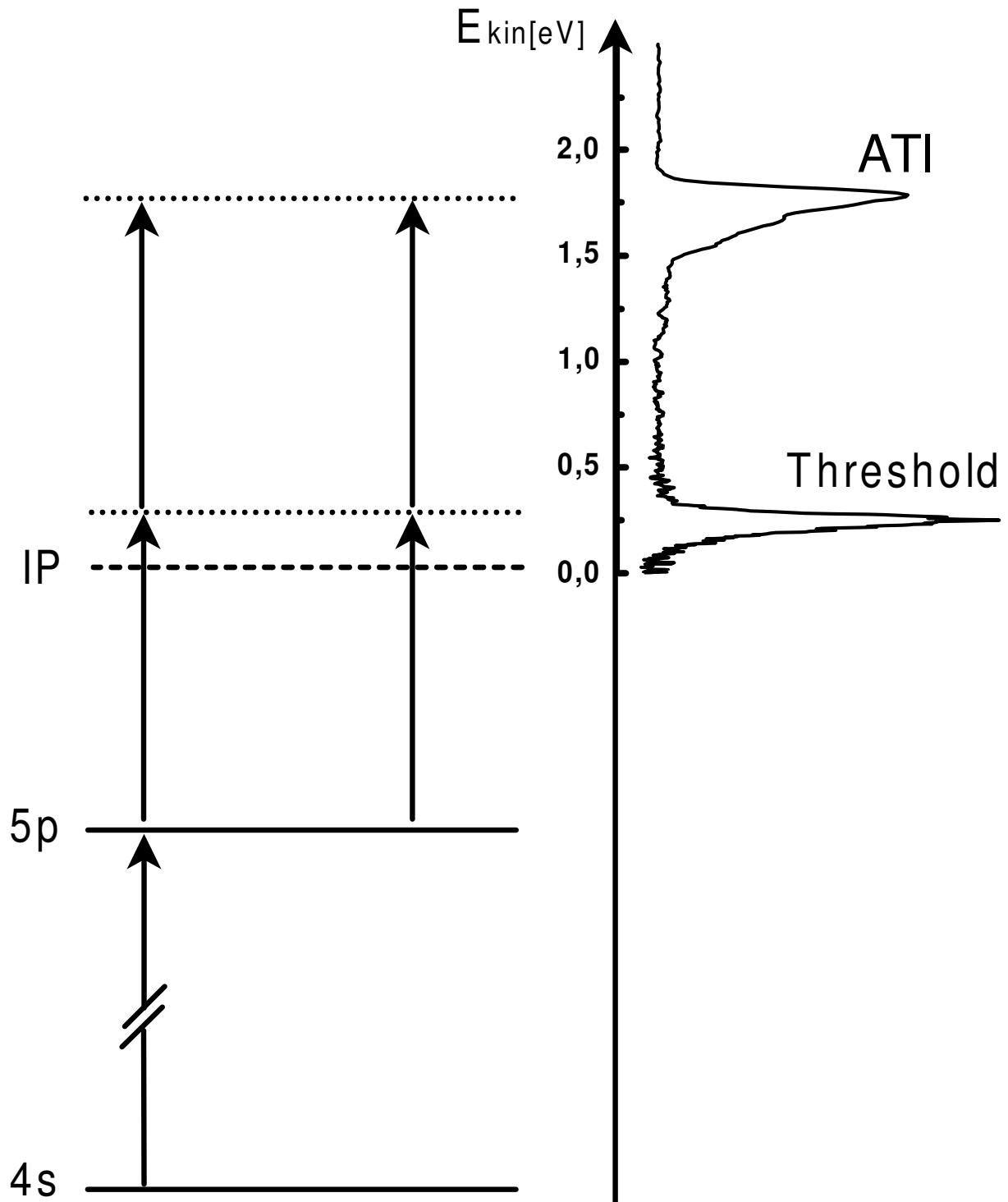


FIG. II.20 – Excitation scheme in potassium atoms. With a 405 nm femtosecond laser pulse the atom is prepared in its 5p state. After a delay of a few nanoseconds, the sequence of two identical pulses creates the electron wavepackets. The experimental photoelectron spectrum shows the threshold electrons and the first ATI peak produced by the 810 nm femtosecond laser pulse. The ATI peak overlaps with a strong contribution from the photoionization of the 5p state by the 405 nm pulse.

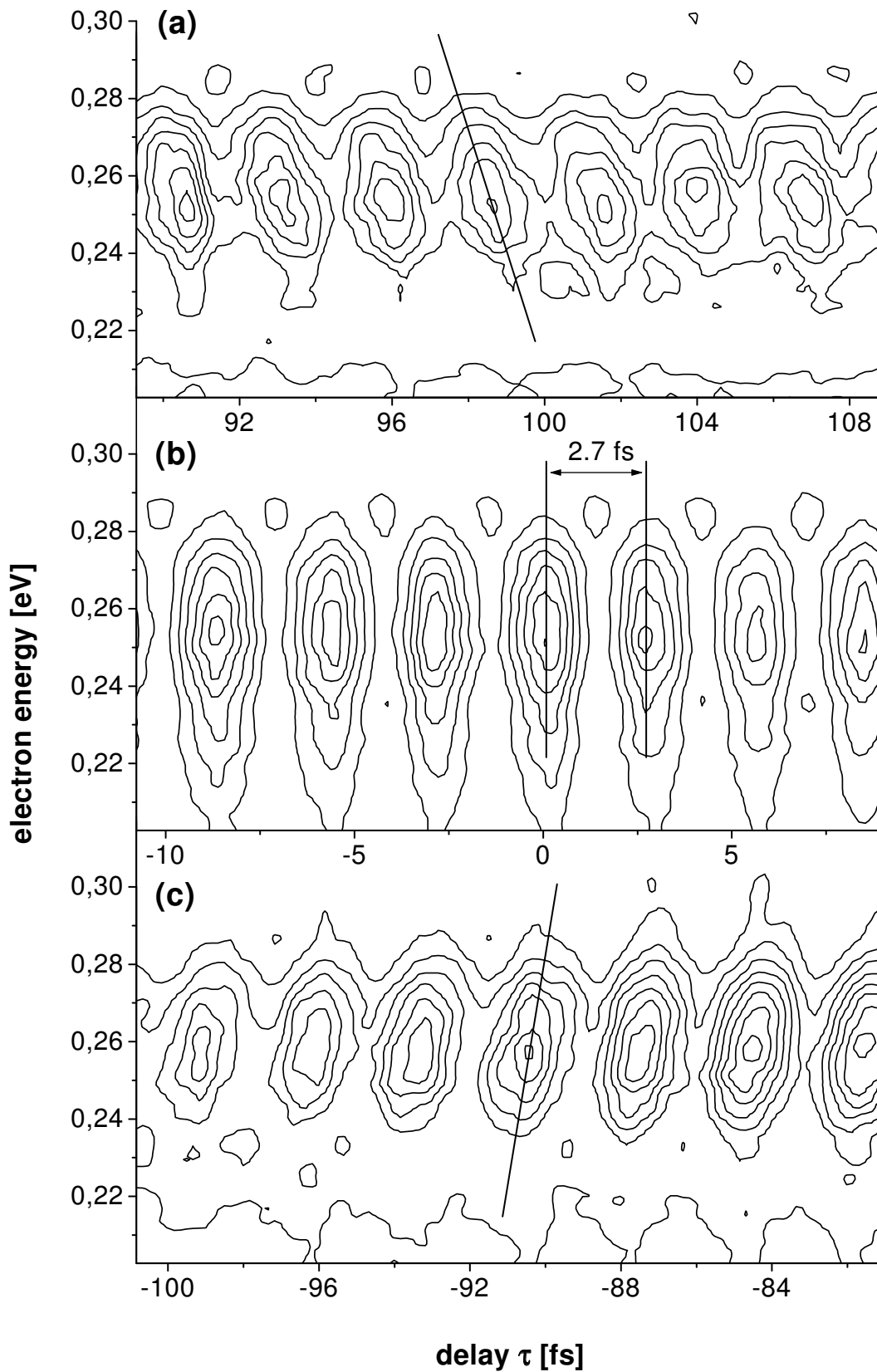


FIG. II.21 – Results for threshold electrons with parallel polarizations, for positive (a), zero (b) and negative (c) delays. The vertical ellipses for zero delay bend in opposite direction for positive and negative delays, in agreement with the energy dependence of the interference period.

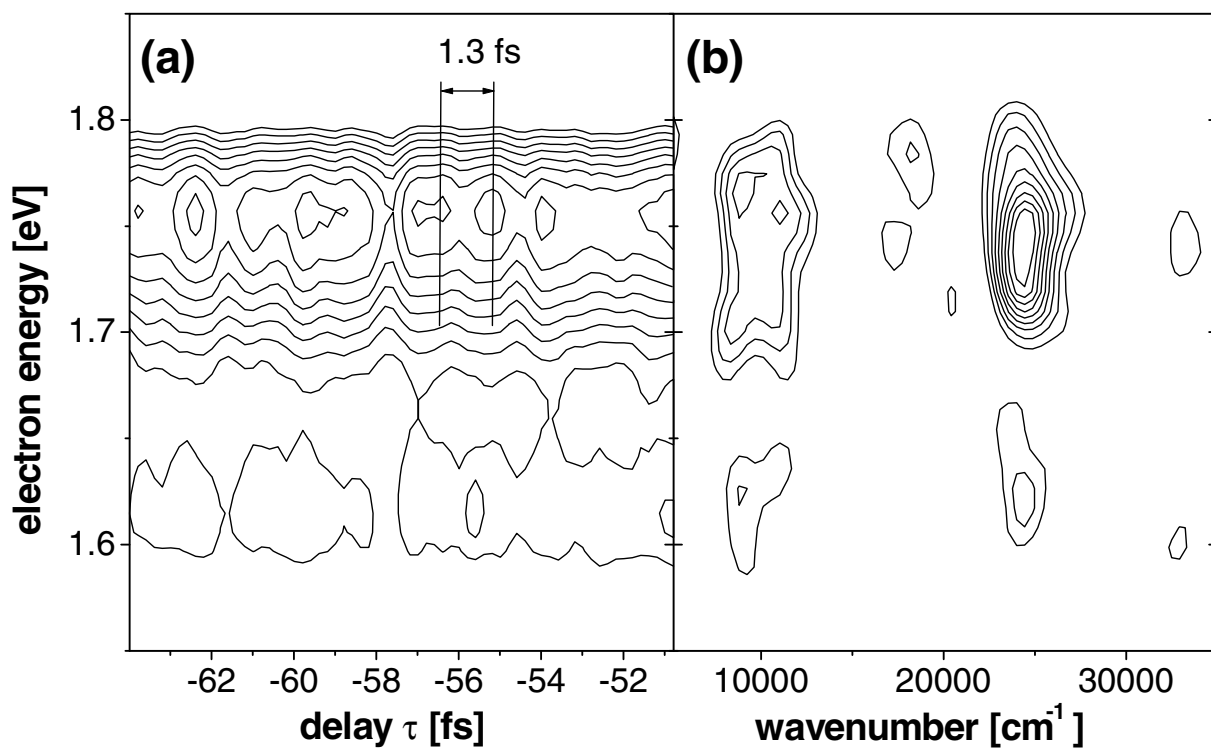


FIG. II.22 – Results for the ATI electrons (2-photon ionization) with orthogonal laser polarizations. Depicted is (a) the total electron yield as a function of time delay, and (b) the Fourier transform of (a) showing a dominant contribution at 24700 cm^{-1} corresponding to an oscillation at the second harmonic of the optical carrier frequency.

II.4 TRANSITOIRES COHÉRENTS

4.1 Introduction

De nombreuses études expérimentales et théoriques concernent l'excitation de systèmes atomiques ou moléculaires par des impulsions laser à des fins de contrôle ou de transfert efficace de population. Une des voies explorées à ces fins est l'utilisation d'impulsions dont la forme temporelle est mise en forme. Cette mise en forme est réalisée en faisant varier la phase et/ou l'amplitude spectrale des impulsions.

Dans le contrôle optimal la forme des impulsions est manipulée et optimisée pour atteindre par exemple un état final particulier [92] sans avoir besoin de connaissances préalables sur le système. Par ce biais on peut optimiser la génération de seconde harmonique [93] d'une impulsion laser ou favoriser une voie de dissociation par rapport à une autre [26].

L'introduction de saut de phase dans le spectre des impulsions permet de contrôler des transitions multiphotoniques dans des atomes et d'en réduire [94] ou augmenter très significativement [95] la probabilité.

La façon la plus immédiate pour modifier la forme temporelle des impulsions est d'introduire une dérive de fréquence : la fréquence instantanée des impulsions varie avec le temps. Dans le cas le plus simple, la fréquence varie linéairement avec le temps. Lorsque l'intensité des impulsions et la dérive de fréquence sont suffisamment grandes, on peut effectuer un transfert adiabatique total de population. Ceci a été réalisé en "grimant des échelles" de niveaux [96–101] ou en utilisant la méthode STIRAP (Stimulated Rapid Adiabatic Passage) [102]. Dans ces études, l'attention est portée sur le taux de transfert de population, et pas sur la manière dont ce transfert est effectué. Cependant des études théoriques ont montré que lorsque le critère d'adiabaticité n'est pas rempli, le transfert de population n'a pas lieu de façon monotone mais s'accompagne de transitoires cohérents. Cette dynamique a été étudiée en profondeur théoriquement [103] et nous donnons ici la réalisation expérimentale.

Les impulsions ultracourtes sont un outil privilégié pour l'étude des dynamiques dans des systèmes variés (atome, molécules, solide ...). Cependant pour extraire correctement cette dynamique (par exemple dans les études pompe-sonde) il est indispensable de bien caractériser les possibles dérives de fréquences, les durées etc... des impulsions. Ceci n'est pas toujours évident, notamment lorsque les longueurs d'onde utilisées appartiennent au domaine UV ou VUV. La présence de dérives de fréquence peut induire des transitoires cohérents dont il faut alors tenir compte dans l'analyse des signaux pompe-sonde.

Nous proposons ici d'étudier expérimentalement dans un cas simple (un système à deux niveaux) de quelle façon l'état excité est peuplé en suivant sa dynamique par la technique pompe-sonde. On montrera ensuite théoriquement comment une dérive de fréquence peut influencer la détermination de la durée de vie d'un état dans une étude pompe-sonde, lorsque la durée de vie à déterminer est du même ordre de grandeur que les durées des impulsions.

Nous nous consacrerons dans un premier temps au cas du régime perturbatif. Nous dérivons des expressions analytiques par la théorie de perturbations pour la population de

l'état excité et le signal pompe-sonde. Le principe de l'expérience sera alors exposé.

Dans le régime perturbatif deux situations seront envisagées : La première concernera le cas où la sonde est courte et peut être considérée limitée par TF. Cette situation permet de regarder en détail l'effet de la dérive de fréquence de la pompe et de l'écart à résonance. Ceci sera illustré expérimentalement. Dans le cas où la durée de vie de l'état intermédiaire est courte nous regarderons théoriquement comment une dérive de fréquence de la pompe peut affecter la détermination de la durée de vie de cet état. Nous nous attacherons ensuite à décrire théoriquement les effets de la durée de la sonde et de sa dérive de fréquence et des implications pour la mesure de dérive de fréquence d'une impulsion.

Dans le régime non perturbatif, les expériences seront analysées à l'aide d'une résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Nous donnerons finalement une analogie des transitoires cohérents avec la diffraction de Fresnel et nous proposerons de réaliser l'équivalent de lentilles à zone de Fresnel dans le domaine temporel afin de modifier et optimiser la réponse temporelle du système.

4.2 Régime perturbatif

4.2.1 Présentation générale

4.2.1.1 Théorie

Pour étudier l'influence de la dérive de fréquence d'impulsions lasers ultracourtes lors d'une expérience pompe-sonde, considérons dans un premier temps un système à trois niveaux discrets d'énergies propres $\hbar\omega_g = 0$, $\hbar\omega_e$ et $\hbar\omega_f$ ($\hbar\omega_e < \hbar\omega_f$). Au temps $t = 0$ l'impulsion laser pompe excite le système de l'état fondamental $|g\rangle$ vers le premier état excité $|e\rangle$. L'impulsion sonde quant à elle couple l'état $|e\rangle$ à l'état final $|f\rangle$ dont on peut détecter la fluorescence en fonction du délai entre pompe et sonde qui constituera alors le signal pompe-sonde.

Dans ce cas, on peut dériver une expression analytique pour la population de l'état excité par la pompe et pour le signal pompe-sonde (la population du troisième niveau). Ces expressions permettront de discuter les différents cas : dérive de fréquence positive ou négative, écart à la résonance, influence de la dérive de fréquence de la sonde.

La fonction d'onde du système à trois niveaux considéré s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = g(t)e^{-i\omega_g t} |g\rangle + e(t)e^{-i\omega_e t} |e\rangle + f(t)e^{-i\omega_f t} |f\rangle \quad (\text{II.44})$$

Le champ total auquel est soumis le système est

$$E_p(t) + E_s(t - \tau) = E_{0p}(t)\cos(\omega_{Lp}t + \alpha_p t^2) + E_{0s}(t - \tau)\cos(\omega_{Ls}(t - \tau) + \alpha_s(t - \tau)^2) \quad (\text{II.45})$$

avec l'enveloppe temporelle $E_{0j}(t) = \varepsilon_{0j}e^{-(t/\tau_{Lj})^2}$ ($j = p, s$) et τ le décalage entre les deux impulsions. Les indices p et s correspondent respectivement à l'impulsion pompe et à l'impulsion sonde. Le paramètre α_j est associé à une dérive de fréquence linéaire, il est relié à $\phi'' = \frac{d^2\phi}{d\omega^2}$ par :

$$\alpha_j = \frac{2\phi_j''}{\tau_{0j}^4 + 4\phi_j''^2} \quad (\text{II.46})$$

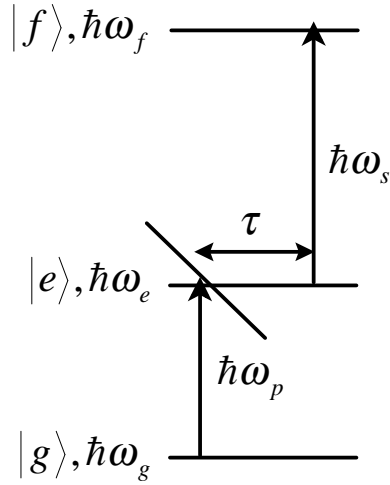


FIG. II.23 – *Système à trois niveaux considéré. L'impulsion pompe est une impulsion à dérive de fréquence. L'impulsion sonde est décalée d'un délai variable τ par rapport à la pompe.*

où τ_{0j} est la durée de l'impulsion limitée par transformée de Fourier. La dérive de fréquence a pour premier effet de rallonger la durée de l'impulsion :

$$\tau_{Lj} = \tau_{0j} \sqrt{1 + \frac{4\phi_j''^2}{\tau_{0j}^4}} \quad (\text{II.47})$$

La durée τ_{Lj} est reliée à la durée Δt_j FWHM sur l'intensité par $\Delta t_j = \sqrt{2 \ln 2} \tau_{Lj}$. Dans tout ce qui suit les valeurs numériques des durées seront toujours celles de Δt_j .

La transformée de Fourier du champ est

$$\tilde{E}_j(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt E_j(t) e^{-i\omega t} = \frac{\sqrt{\pi} \varepsilon_{0j}}{2\sqrt{1/\tau_{Lj}^2 - i\alpha_j}} e^{-2 \ln 2 \frac{(\omega - \omega_{Lj})^2}{\Delta\omega_j^2} - 2i\phi_j''(\omega - \omega_{Lj})^2} \quad (\text{II.48})$$

et en utilisant $|1/\tau_{Lj}^2 - i\alpha_j| = (\tau_{0j}\tau_{Lj})^{-1}$, on obtient :

$$|\tilde{E}_j(\omega)|^2 = \frac{\pi \tau_{0j} \tau_{Lj} \varepsilon_{0j}^2}{4} e^{-4 \ln 2 (\omega - \omega_{Lj})^2 / \Delta\omega_j^2} \quad (\text{II.49})$$

avec la relation :

$$\Delta\omega_j \Delta t_{0j} = 4 \ln 2 \quad (\text{II.50})$$

On supposera enfin que les deux transitions sont situées dans deux gammes spectrales différentes de manière à ce que l'impulsion pompe n'induisse que la transition $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ et l'impulsion sonde uniquement la transition $|e\rangle \rightarrow |f\rangle$. L'équation de Schrödinger s'écrit pour ce système en régime perturbatif (*i.e.* $g(t) = 1$) et en utilisant l'approximation de l'onde tournante :

$$\begin{cases} i\hbar \frac{de}{dt} = -\mu_{ge} \frac{E_{0p}(t)}{2} e^{-i(\omega_{Lp} - \omega_{eg})t - i\alpha_p t^2} \\ i\hbar \frac{df}{dt} = -\mu_{ef} \frac{E_{0s}(t - \tau)}{2} e^{-i(\omega_{Ls} - \omega_{fe})(t - \tau) - i\alpha_s (t - \tau)^2} e(t) \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

où μ_{ge} et μ_{ef} sont les moment dipolaires de transition et $\omega_{eg} = \omega_e - \omega_g$, $\omega_{fe} = \omega_f - \omega_e$.

4.2.1.1.1 Population de l'état excité

L'amplitude de probabilité de l'état $|e\rangle$ s'obtient alors sous forme intégrale :

$$e(t) = \frac{i\mu_{ge}}{2\hbar} \int_{-\infty}^t dt' E_{0p}(t') e^{-i(\omega_{Lp}-\omega_{eg})t' - i\alpha_p t'^2} \quad (\text{II.52})$$

et en faisant le changement de variable $t' \rightarrow t - t'$ on a :

$$e(t) = \frac{i\mu_{ge}}{2\hbar} \int_0^{+\infty} dt' E_{0p}(t - t') e^{-i(\omega_{Lp}-\omega_{eg})(t-t') - i\alpha_p(t-t')^2} \quad (\text{II.53})$$

On pose $\beta_p = \frac{1}{\tau_{Lp}^2} + i\alpha_p$ et $\delta_p = \omega_{Lp} - \omega_{eg}$ l'écart à la résonance et en remplaçant dans l'équation II.53.

$$\begin{aligned} e(t) &= \frac{i\mu_{ge}\varepsilon_{op}}{2\hbar} \int_0^{+\infty} dt' e^{-\beta_p(t-t')^2 - i\delta_p(t-t')} \\ &= \frac{i\mu_{ge}\varepsilon_{op}}{2\hbar} e^{-\beta_p t^2 - i\delta_p t} \int_0^{+\infty} dt' e^{-\beta_p t'^2 + i\delta_p t' + 2\beta_p t t'} \end{aligned} \quad (\text{II.54})$$

Cette dernière équation peut s'intégrer en utilisant [104]

$$\int_0^{\infty} dt e^{-\beta t^2 - \gamma t} = \frac{\sqrt{\pi} e^{\frac{\gamma^2}{4\beta}}}{2\sqrt{\beta}} \left[1 - \phi\left(\frac{\gamma}{2\sqrt{\beta}}\right) \right], \quad \text{Re } \beta > 0 \quad (\text{II.55})$$

où $\phi(z)$ est la fonction erreur définie par $\phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z dt e^{-t^2}$ [104]. En posant

$$\begin{aligned} \beta &= \beta_p \\ \gamma &= -i\delta_p - 2\beta_p t \end{aligned} \quad (\text{II.56})$$

L'amplitude de l'état excité $|e\rangle$ est donnée par :

$$e(t) = \frac{i\sqrt{\pi}\mu_{ge}\varepsilon_{op} e^{-\frac{\delta_p^2}{4\beta_p}}}{4\sqrt{\beta_p}\hbar} \left[1 - \phi\left(\frac{\gamma}{2\sqrt{\beta_p}}\right) \right] \quad (\text{II.57})$$

Sachant que $|\beta_p| = (\tau_{0p}\tau_{Lp})^{-1}$ on obtient la population de l'état excité en fonction du temps :

$$|e(t)|^2 = \frac{\pi\tau_{0p}\tau_{Lp}\mu_{ge}^2\varepsilon_{op}^2 e^{-\frac{\delta_p^2\tau_{0p}^2}{2}}}{16\hbar^2} \left| 1 - \phi\left(\frac{\gamma}{2\sqrt{\beta_p}}\right) \right|^2 \quad (\text{II.58})$$

Lorsque on regarde la population aux temps longs on a $\phi(-\infty) = -1$, soit :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} (|e(t)|^2) = \frac{\pi\tau_{0p}\tau_{Lp}\mu_{ge}^2\varepsilon_{op}^2 e^{-\frac{\delta_p^2\tau_{0p}^2}{2}}}{4\hbar^2} = \frac{\mu_{ge}^2 |\tilde{E}_p(\omega_{eg})|^2}{\hbar^2} \quad (\text{II.59})$$

où on reconnaît le spectre de l'impulsion en $\omega = \omega_{eg}$. On voit donc qu'aux temps longs la dérive de fréquence n'a aucun effet sur l'efficacité du transfert de population et que conformément aux résultats en régime perturbatif, la population finale est proportionnelle au spectre de l'impulsion à la fréquence de la transition.

En reprenant l'équation II.52 :

$$e(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/\tau_{Lp})^2 - i\alpha_p t'^2 - i\delta_p t'} \quad (\text{II.60})$$

l'approximation de la phase stationnaire permet de prévoir qualitativement le comportement de l'amplitude de probabilité de l'état excité. La dérivée de la phase $\dot{\phi}(t) = 2\alpha_p t + \delta_p$ s'annule pour $t_0 = \frac{-\delta_p}{2\alpha_p}$. Cette valeur de t correspond au passage de la fréquence instantanée du laser par la résonance. La contribution principale à l'amplitude de probabilité $e(t)$ provient donc du temps $t = t_0$ sur un intervalle $[t_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}, t_0 + \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}]$ pour lequel la phase varie entre 0 et 1. La population de l'état excité augmente alors rapidement au moment du passage par la résonance.

La population de l'état excité donnée par l'équation II.58 est tracée sur la figure II.24. Ce cas correspond à une impulsion pompe caractérisée par $\phi_p'' = -3,58 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$ et $\tau_{0p} = 100 \text{ fs}$, soit $\tau_{Lp} = 1 \text{ ps}$ et une fréquence centrale $\omega_{Lp} = \omega_{eg}$ (cas résonnant). Les lignes verticales délimitent l'intervalle $[t_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}, t_0 + \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}]$.

La population de l'état excité croît au début très lentement. Puis autour de $t=t_0$, on observe une forte augmentation correspondant au passage par la résonance prévu par l'approximation de la phase stationnaire. Ensuite la population présente de fortes oscillations, pour finalement atteindre la population finale : ce sont les transitoires cohérents. La fréquence de ces oscillations augmente avec le temps.

Pour mieux comprendre ce comportement on peut tracer l'amplitude de probabilité dans le plan complexe. C'est ce qui est fait figure II.25 en traçant $\text{Im}(e(t))$ en fonction de $\text{Re}(e(t))$. On obtient alors une double spirale, analogue des spirales de Cornu, utilisées notamment pour expliquer la diffraction de Fresnel. On peut alors décrire l'évolution de la population en suivant la spirale depuis les temps négatifs, c'est-à-dire le point (0,0) du plan complexe vers la population finale. La population est proportionnelle à $|OM|^2$. La première spirale (celle qui s'enroule autour de (0,0)), correspond à la région I sur la figure II.24. En suivant cette spirale depuis (0,0), la distance à l'origine augmente doucement et de façon continue. Le fait que cette augmentation se fasse en spiralant est due à la variation de phase rapide en dehors de l'intervalle défini par l'approximation de la phase stationnaire. Dans la région II on a alors une augmentation très rapide de la population qui se traduit dans le plan complexe par une courbe qui décrit une ligne droite, correspondant à une phase stationnaire.

Les transitoires cohérents apparaissent ensuite dans la région III. Ces transitoires correspondent dans le plan complexe à une seconde spirale qui s'enroule autour de la valeur asymptotique de la population. Cette spirale est identique à celle s'entourant autour de l'origine et résulte elle aussi de la variation rapide de la phase. Cependant cette spirale produit les oscillations de la population dans la région III. En effet contrairement à la ré-

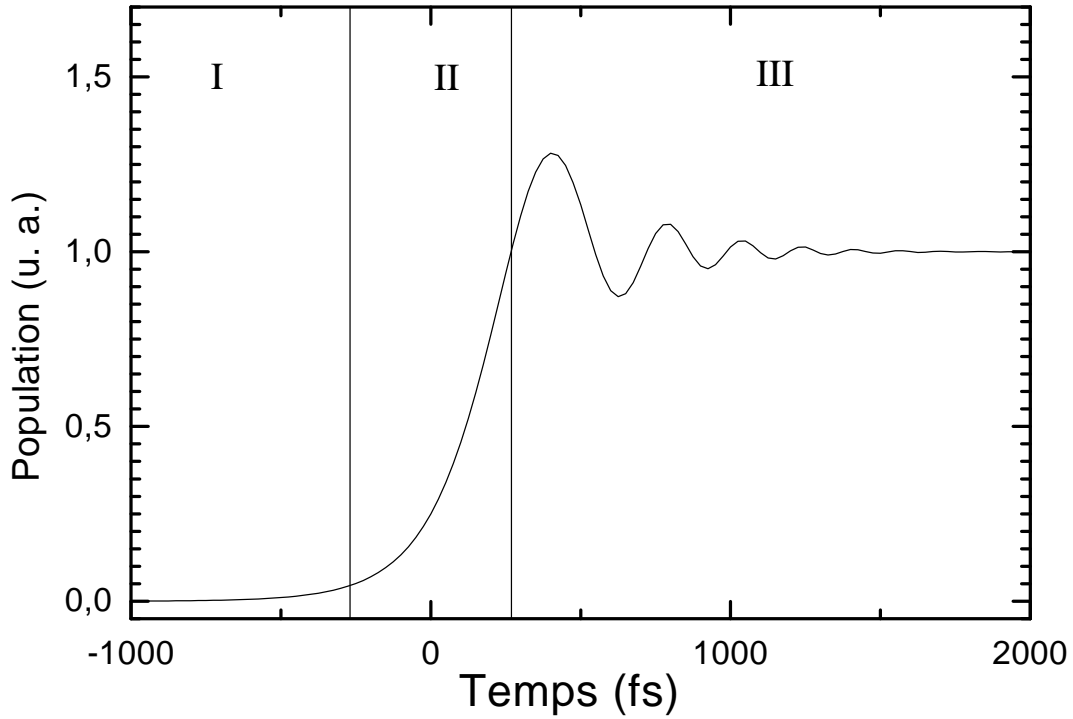


FIG. II.24 – Population de l'état excité créée par une impulsion pompe de durée $\tau_{Lp} = 1$ ps ($\phi_p'' = -3,58 \cdot 10^4$ fs² ($\alpha_p = -1,38 \cdot 10^{-5}$ fs⁻²), $\tau_{op} = 100$ fs) et de fréquence centrale $\omega_{Lp} = \omega_{eg}$.

gion I, la courbe s'enroule ici autour d'une valeur non nulle. En suivant la courbe, le rayon décrit par cette spirale augmente et diminue et ces variations s'atténuent progressivement. Le point d'inflexion correspond au passage par la résonance ($t = t_0$). Dans le cas résonnant ($\omega_{Lp} = \omega_{eg}$), ce point est centre de symétrie de la figure et correspond à $e(t_0) = \frac{1}{2}e(+\infty)$. Avant et après le passage par la résonance, de l'amplitude de probabilité est transférée vers l'état excité. Cette amplitude de probabilité a une phase qui évolue quadratiquement avec le temps. Ainsi, une fois la résonance passée, c'est-à-dire une fois que de la population a été transférée de façon efficace, les amplitudes de probabilité transférées de manière non résonnante vont interférer avec les amplitudes de probabilité transférées de façon résonnante, conduisant aux oscillations.

Ceci peut être vu de façon plus évidente si on considère l'amplitude de probabilité comme étant le fruit de trois contributions :

pour $t \in [-\infty, t_1 = t_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}]$,

$$e(t) = e_1(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/\tau_{Lp})^2 - i\alpha_p t'^2 - i\delta_p t'} \quad (\text{II.61})$$

$t \in [t_1 = t_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}, t_2 = t_0 + \frac{1}{\sqrt{\alpha_p}}]$,

$$e(t) = e_1(t_1) + e_2(t), \quad e_2(t) \propto \int_{t_1}^t dt' e^{-(t'/\tau_{Lp})^2 - i\alpha_p t'^2 - i\delta_p t'} \quad (\text{II.62})$$

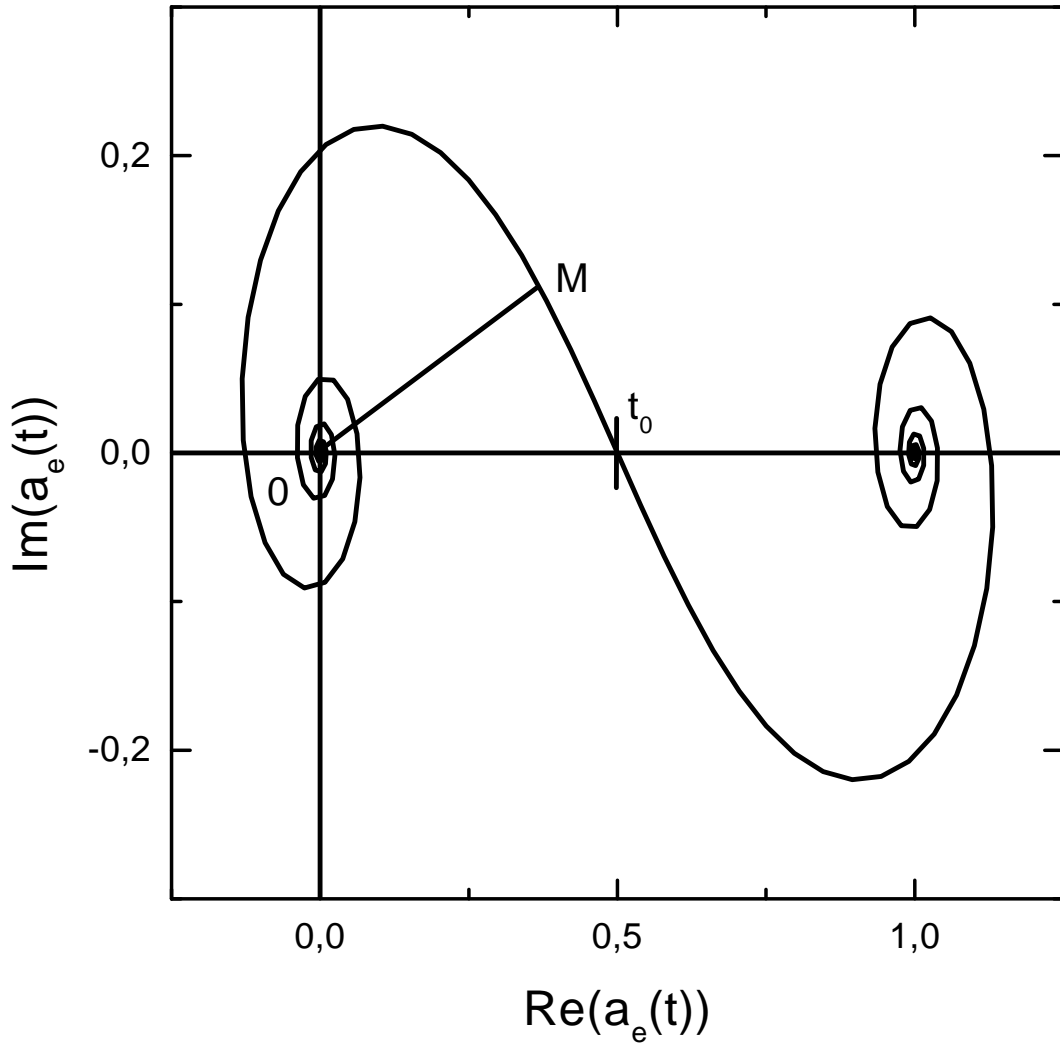


FIG. II.25 – Amplitude de probabilité de l'état excité tracée dans le plan complexe. L'amplitude de probabilité est créée par une impulsion pompe de durée $\tau_{Lp} = 1$ ps ($\phi_p'' = -3,58 \cdot 10^4$ fs² ($\alpha_p = -1,38 \cdot 10^{-5}$ fs⁻²), $\tau_{0p} = 100$ fs) et de fréquence centrale $\omega_{Lp} = \omega_e$.

$t > t_2$,

$$e(t) = e_1(t_1) + e_2(t_2) + e_3(t), \quad e_3(t) \propto \int_{t_2}^t dt' e^{-(t'/\tau_{Lp})^2 - i\alpha_p t'^2 - i\delta_p t'} \quad (\text{II.63})$$

Pour $t \in [-\infty, t_1]$, $e_1(t)$ décrit la première spirale et correspond à une très faible population. Lorsque $t \in [t_1, t_2]$, la population est la somme de deux contributions. La première est, comme on l'a vu, négligeable et indépendante du temps, il s'agit de $e_1(t_1)$. Par contre, la deuxième contribution dépend du temps. Elle est la contribution principale à la population car elle est associée à la phase stationnaire. La population est alors donnée par : $|e_1(t_1) + e_2(t)|^2 \sim |e_2(t)|^2$. Pour le troisième intervalle de temps, l'amplitude de probabilité est la somme de trois contributions : $e_1(t_1)$ et $e_2(t_2)$ que l'on a déjà

vues, et $e_3(t)$ qui décrit la seconde spirale. $e_3(t)$ contient toute la dépendance temporelle. Encore une fois, on peut négliger $e_1(t_1)$ devant $e_2(t_2)$ et la population est donnée par $|e_2(t_2) + e_3(t)|^2 \sim |e_2(t_2)|^2 + 2 \operatorname{Re}(e_2(t_2)e_3(t))$. Cette dernière expression de la population fait explicitement apparaître le terme d'interférence $2 \operatorname{Re}(e_2(t_2)e_3(t))$ responsable des oscillations.

Nous avons considéré jusque-là le cas où le passage par la résonance a lieu en $t=0$ ($\delta_p = 0$). Si on prend $\delta_p > 0$ et $\alpha > 0$, le passage par la résonance a lieu pour des temps négatifs^c, au début de l'impulsion. Dans ce cas, les contributions non résonantes sont les plus importantes après la résonance ($e_3(t)$ est plus importante). Ceci se traduit par un plus grand contraste des oscillations comme on peut l'observer sur la figure II.26. Le cas $\delta_p < 0$ et $\alpha < 0$, donne la même population de l'état excité.

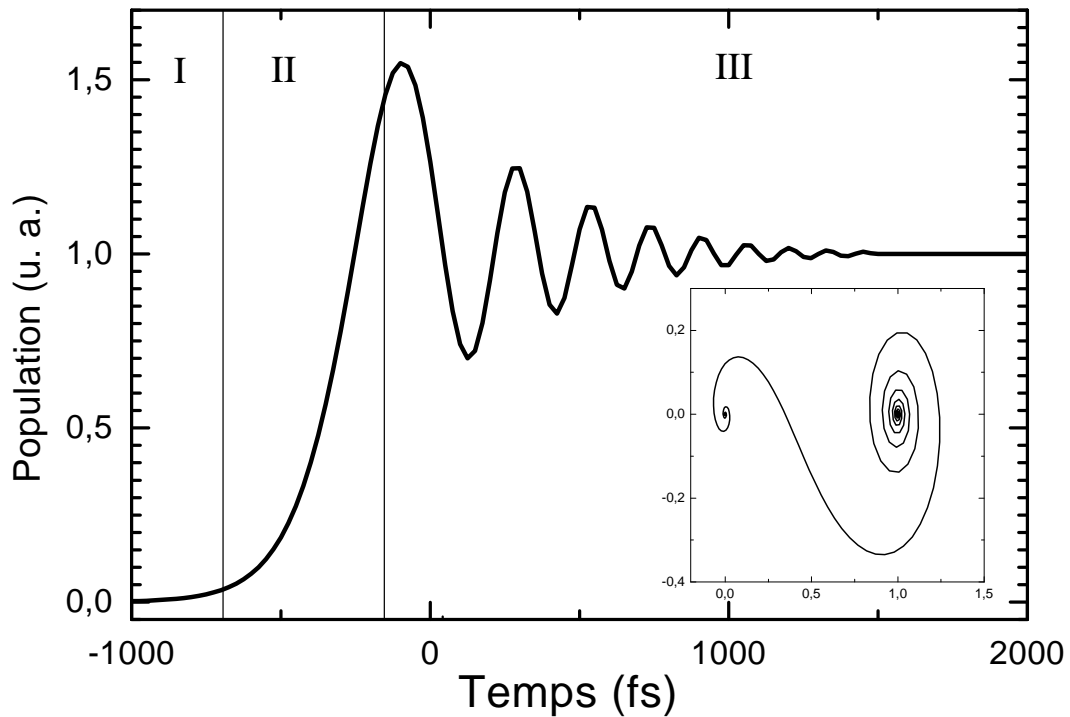


FIG. II.26 – Population de l'état excité créée par un impulsion pompe de durée $\tau_{LP} = 1000$ fs ($\phi_p'' = -3,58.10^4$ fs²), $\tau_{0p} = 100$ fs. l'écart à la résonance est $\delta_p = -\frac{\Delta\omega_p}{2}$. Dans l'encart est tracé la partie réelle de l'amplitude de probabilité en fonction de la partie imaginaire. Les traits verticaux délimitent l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$.

Si on considère maintenant au contraire le cas $\delta_p > 0$ (< 0) et $\alpha < 0$ (> 0), on aura beaucoup moins de contraste dans les oscillations (fig. II.27). En effet dans ces cas la résonance a lieu en fin d'impulsion. L'amplitude de probabilité transférée de façon résonante

^cEn effet dans ce cas la fréquence laser est plus grande que la fréquence de résonance, et la dérive de fréquence est positive. Une dérive de fréquence positive signifie que les fréquences les plus basses arrivent les premières dans l'impulsion.

$e_2(t_2)$ interfère avec l'amplitude de probabilité transférée de façon non résonante $e_3(t)$. Or la résonance a lieu à la fin de l'impulsion, la contribution $e_3(t)$ est alors bien moindre que dans le cas où la résonance a lieu en début ou milieu d'impulsion.

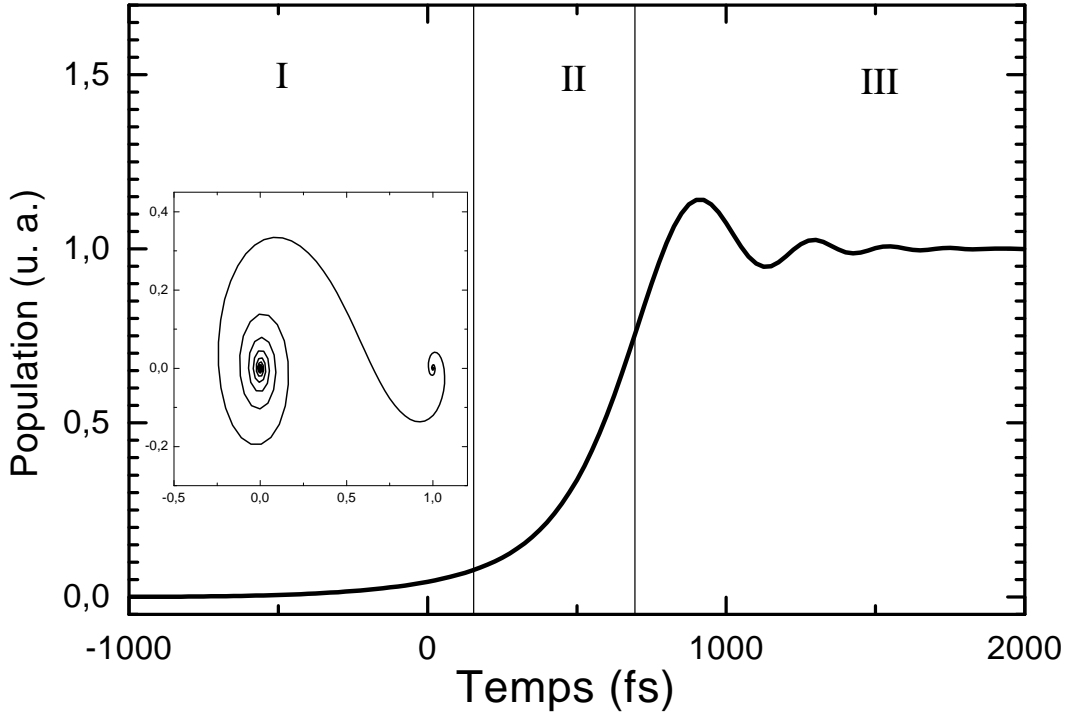


FIG. II.27 – Population de l'état excité créée par une impulsion pompe de durée $\tau_{Lp} = 1000$ fs ($\phi_p'' = -3.58.10^4$ fs²), $\tau_{0p} = 100$ fs. l'écart à la résonance est $\delta_p = \frac{\Delta\omega_p}{2}$. Dans l'encart est tracé la partie réelle de l'amplitude de probabilité en fonction de la partie imaginaire. Les traits verticaux délimitent l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$.

4.2.1.1.2 Signal pompe-sonde

Cette première étude théorique a permis de montrer qu'une simple excitation par une impulsion à dérive de fréquence permettait de mettre en évidence l'existence de transitoires cohérents. Ces derniers sont la signature d'interférences entre les amplitudes de probabilité transférées à différents moments de l'impulsion. Ceux-ci ne peuvent être observés qu'à l'aide d'une seconde impulsion laser, très courte si possible. Nous allons maintenant étendre cette étude au calcul du signal pompe-sonde en donnant une expression analytique de la population de l'état final $|f\rangle$.

L'amplitude de probabilité de l'état final $f(\tau)$, (τ est le délai entre les impulsions pompe et sonde) est donnée par :

$$f(\tau) = -\frac{\mu_{ge}\mu_{ef}}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} dt' E_p(t-t') e^{-i(\omega_{Lp}-\omega_{eg})(t-t')-i\alpha_p(t-t')^2} \quad (\text{II.64})$$

$$\times E_s(t - \tau) e^{-i(\omega_{L_s} - \omega_{f_e})(t - \tau) - i\alpha_s(t - \tau)^2}$$

qui s'écrit aussi en commutant les signes somme :

$$f(\tau) = -\frac{\mu_{ge}\varepsilon_{op}\mu_{ef}\varepsilon_{os}}{4\hbar^2} \int_0^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta_p(t-t')^2} e^{-i\delta_p(t-t')} e^{-\beta_s(t-\tau)^2} e^{-i\delta_s(t-\tau)} \quad (\text{II.65})$$

avec :

$$\begin{cases} \beta_j = \frac{1}{\tau_{L_j}^2} + i\alpha_j, \quad j = p, s \\ \delta_p = \omega_{L_p} - \omega_{eg} \\ \delta_s = \omega_{L_s} - \omega_{fe} \end{cases} \quad (\text{II.66})$$

En développant et en regroupant les termes en t dans l'intégrale, l'équation (II.65) devient :

$$f(\tau) = -\frac{\mu_{ge}\varepsilon_{op}\mu_{ef}\varepsilon_{os}}{4\hbar^2} \int_0^{+\infty} dt' e^{-\beta_p t'^2 + i\delta_p t' - \beta_s \tau^2 + i\delta_s \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-(\beta_p + \beta_s)t^2 - t(-2\beta_p t' - 2\beta_s \tau + i(\delta_p + \delta_s))} \quad (\text{II.67})$$

En calculant d'abord l'intégrale sur t comme la simple intégrale d'une gaussienne^d et en utilisant l'intégrale II.55 en posant

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\beta_p \beta_s}{\beta_p + \beta_s} \\ \gamma &= \frac{i\beta_p \delta_s - i\beta_s \delta_p - 2\beta_p \beta_s \tau}{\beta_s + \beta_p} \end{aligned} \quad (\text{II.68})$$

on trouve finalement en simplifiant :

$$f(\tau) = \frac{\pi \mu_{ge} \varepsilon_{op} \mu_{ef} \varepsilon_{os} e^{-\frac{\delta_s^2}{4\beta_s}} e^{-\frac{\delta_p^2}{4\beta_p}}}{8\hbar^2 \sqrt{\beta_s \beta_p}} \left(1 - \phi\left(\frac{\gamma \sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s \beta_p}}\right) \right) \quad (\text{II.69})$$

d'où le signal pompe-sonde :

$$|f(\tau)|^2 = \frac{\mu_{ge}^2 |\tilde{E}_p(\omega_{eg})|^2 |\tilde{E}_s(\omega_{fe})|^2}{4\hbar^2} \left| 1 - \phi\left(\frac{\gamma \sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s \beta_p}}\right) \right|^2 \quad (\text{II.70})$$

Si on suppose l'impulsion sonde sans dérive de fréquence et très courte devant l'impulsion pompe, on a $\beta_s \gg \beta_p$ d'où

$$\begin{aligned} \beta &\sim \frac{1}{2\sqrt{\beta_p}} \\ \gamma &\sim -(2\beta_p \tau + i\delta_p) \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

^d $\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-a^2 t^2 + 2bt} = \frac{\sqrt{\pi}}{a} e^{(b/a)^2}$

L'équation II.69 devient alors :

$$f(\tau) = \frac{\pi\mu_{ge}\varepsilon_{op}\mu_{ef}\varepsilon_{os}e^{-\frac{\delta_s^2}{4\beta_s}}e^{-\frac{\delta_p^2}{4\beta_p}}}{4\sqrt{\beta_s\beta_p}\hbar} \left[1 - \phi\left(\frac{-(2\beta_p\tau + i\delta_p)}{2\sqrt{\beta_p}}\right) \right] \quad (\text{II.72})$$

L'équation II.72 est alors complètement équivalente à l'expression de la population de l'état $|e\rangle$ (équation II.57). Ce qui signifie que si la sonde est suffisamment courte on sera capable de reproduire la population de l'état excité par la technique pompe-sonde.

4.2.1.2 Principe de l'expérience

Afin d'observer expérimentalement ces transitoires cohérents, nous avons décidé de mener les expériences sur l'atome de Rubidium qui est un alcalin aux moments dipolaires de transitions élevés ($\sim 10^{-30}$ C.m). Les deux niveaux considérés sont l'état fondamental et le niveau de structure fine $5p^2P_{\frac{1}{2}}^e$.

Le principe de l'expérience est schématisé figure (II.28). Dans un premier temps, l'impulsion pompe étirée excite la transition $5p^2P_{\frac{1}{2}} \leftarrow 5s^2S_{\frac{1}{2}}$. Après un délai τ variable, l'impulsion sonde permet d'exciter une partie de la population de l'état $5p^2P_{\frac{1}{2}}$ vers les états (8s-10s, 6d-8d). La durée de l'impulsion sonde étant beaucoup plus courte que la pompe (30 fs pour quelques ps), en variant le délai entre pompe et sonde, on peut réellement suivre l'évolution de la population de l'état $5p^2P_{\frac{1}{2}}$ pendant l'impulsion pompe.

La série d'états (8s-10s, 6d-8d) fluoresce par cascade radiative vers l'état $6p$ dont la fluorescence $6p \rightarrow 5s$ à 420 nm est collectée à l'aide d'un photomultiplicateur. Elle est proportionnelle à la population de l'état excité. En faisant varier le délai entre les impulsions pompe et sonde, on a ainsi accès à l'évolution temporelle de la population de l'état $5p^2P_{\frac{1}{2}}$. La longueur d'onde de la sonde est choisie de façon à avoir le maximum de probabilité de transition vers les états finals, mais il faut aussi que ces états fluorescent de manière importante vers l'état $6p$ à partir duquel la fluorescence est détectée. Le tableau II.10 rassemble les valeurs calculées des moments dipolaires de transition vers les différents états impliqués ainsi que leurs énergies. Pour les états finals est aussi indiquée la fraction de fluorescence vers l'état $6p$.

Le système laser est celui décrit au chapitre I. Le dispositif expérimental utilisé ici est représenté Fig. II.29. L'oscillateur Ti :Sa est utilisé à 795 nm (cas à résonance) ou 800 nm (cas hors résonance) pour injecter l'amplificateur régénératif. En sortie de ce dernier, nous disposons d'impulsions de 800 μ J, 130 fs. Une fraction du faisceau amplifié provenant de l'amplificateur passe par une ligne à retard afin de pouvoir varier le délai entre pompe et sonde. Elle est ensuite envoyée vers une paire de réseaux pour étirer l'impulsion dont le principe est le suivant : Le premier réseau disperse spatialement les différentes longueurs d'onde de l'impulsion. Celles-ci parcourent alors des distances différentes, ce qui a pour effet d'allonger la durée de l'impulsion puisque chaque longueur d'onde arrive maintenant à des temps différents. Le deuxième élément dispersif permet d'avoir toutes les longueurs d'onde se propageant parallèlement. Le faisceau arrive alors sur le miroir de renvoi. A cet

^eL'état $5p^2P_{\frac{3}{2}}$ situé à 780 nm n'est pas accessible du fait de la largeur spectrale du laser.

États	Énergie (cm^{-1})	Longueur d'onde de transition (nm)	moment dipolaire de transition (en C.m)	Taux de fluorescence vers l'état 6p (%)
5p $^2P_{1/2}$	12578,96	794,98	$1,467 \cdot 10^{-29}$	
6d $^2D_{3/2}$	28687,15	620,08	$-3,511 \cdot 10^{-30}$	6
8s $^2S_{1/2}$	29046,84	607,24	$-1,604 \cdot 10^{-30}$	26
7d $^2D_{3/2}$	30280,18	564,93	$-2,570 \cdot 10^{-30}$	12
9s $^2S_{1/2}$	30499,06	558,03	$-1,054 \cdot 10^{-30}$	23
8d $^2D_{3/2}$	31221,47	536,41	$-1,962 \cdot 10^{-30}$	14

TAB. II.10 – Énergies et moments dipolaires de transition des niveaux impliqués. Les longueurs d'onde sont celles des transitions. La dernière colonne rassemble les taux de fluorescence vers l'état 6p.

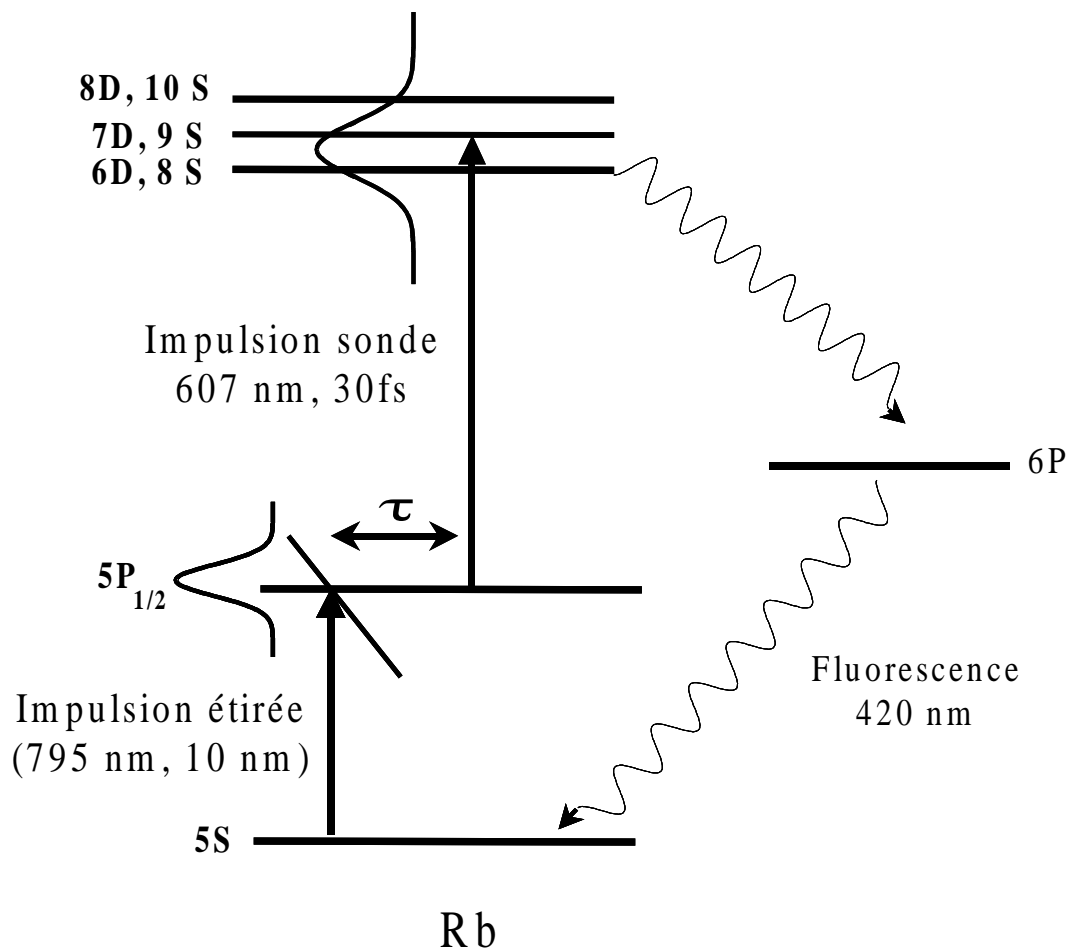


FIG. II.28 – Principe de l'expérience

endroit les longueurs d'ondes sont étalées spatialement. Afin de superposer de nouveau toutes les longueurs d'onde, on fait parcourir au faisceau le chemin inverse et ainsi la dispersion spatiale est compensée, mais pas la dispersion temporelle (qui est alors doublée). La dispersion introduite par ce dispositif, dit paire de réseaux en double passage, est donnée par :

$$\phi'' = \frac{-l\lambda^3}{\pi cd^3 \cos(\theta_i)^3} \quad (\text{II.73})$$

avec, dans notre cas, $\theta_i = 55^\circ$, $\frac{1}{d} = 1800$ traits par millimètre et l la distance entre les réseaux.

Le signe de la dispersion introduite est négatif. Ce qui veut dire que les longueurs d'onde les plus courtes arrivent les premières dans l'impulsion. Les réseaux étant très dispersifs, ils sont difficiles à utiliser pour obtenir de faibles valeurs de ϕ'' (pour obtenir un étirement de 100 fs à 1 ps, cela signifie un $\phi'' = 3,6 \cdot 10^4 \text{ fs}^2$, soit une distance entre réseaux de 3 mm. Une alternative consiste à utiliser une paire de prismes.). L'autre partie du faisceau amplifié est utilisée pour générer l'impulsion sonde à l'aide de l'amplificateur paramétrique optique non colinéaire (NOPA) [31] qui fournit des impulsions à 600 nm d'une durée de 30 fs et d'une énergie par impulsion de quelques micro-Joules.

Les impulsions pompe et sonde sont finalement recombinaées à l'aide d'une lame semi-réfléchissante et envoyées dans la cellule de Rubidium.

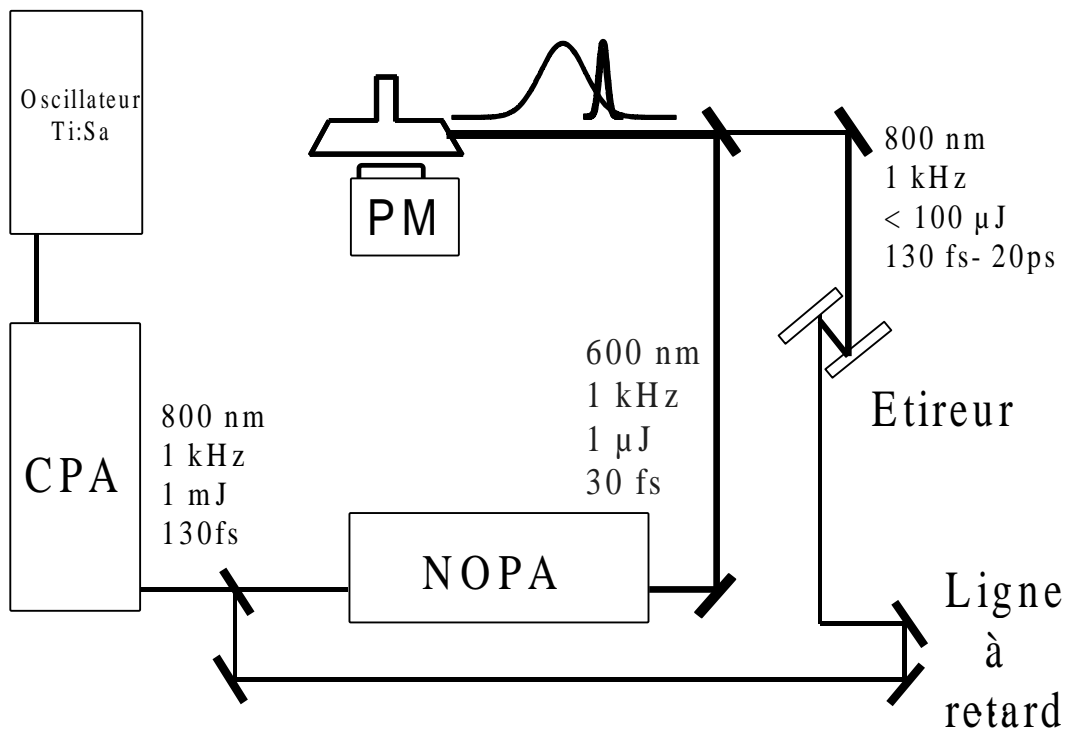


FIG. II.29 – *Dispositif expérimental*

Celle-ci, en silice, est composée de deux parties principales : le queusot, contenant le rubidium solide, et le corps de la cellule dans lequel le rubidium est sous forme de vapeur.

La pression de vapeur dans la cellule est contrôlée par la température du queusot (55°C , ce qui correspond à une pression de 4.10^{-5} mbar). Le corps de la cellule est maintenu à une température supérieure (75°C) pour éviter les dépôts de rubidium sur les parois de la cellule. Les fenêtres sont taillées à l'angle de Brewster et ont une épaisseur de 3 mm.

La fluorescence à 420 nm est collectée par deux lentilles de grande ouverture et filtrée spectralement par un verre coloré. La fluorescence est détectée par un photomultiplicateur type RCA IP28, alimenté par une tension de 800 V.

Deux principales séries d'expériences ont été menées, à 800 nm et à 795 nm. Une troisième étude possible aurait consisté à utiliser soit une dérive de fréquence positive avec une longueur d'onde supérieure à 795 nm, soit une dérive de fréquence négative avec une longueur d'onde inférieure à 795 nm. Ces deux cas auraient permis d'observer la diminution du nombre d'oscillations et de leur contraste. Les principales limites sont qu'il est d'une part difficile de réaliser une dérive de fréquence positive à partir de réseaux et d'autre part une excitation au dessus de la résonance nous met dans le cas de l'expérience sur le potassium où l'on crée une superposition des états de structure fine conduisant à des oscillations (ici avec une période de 140 fs correspondant à l'écart des niveaux). Pour chacune de ces séries plusieurs valeurs de la dérive de fréquence ont été explorées.

4.2.2 Sonde courte et limitée par TF

4.2.2.1 Effet de la dérive de fréquence de la pompe

Cette première série d'expériences a été réalisée à résonance. L'impulsion pompe a ici pour caractéristiques une longueur d'onde de 794,35 nm, une largeur spectrale de 9 nm, soit une durée de 100 fs, si on suppose une impulsion gaussienne limitée par TF ou une forme non gaussienne. L'autocorrélation donne elle une durée de 135 fs, les impulsions pompe ont donc un léger écart à la limite par transformation de Fourier. Les impulsions sonde ont une durée mesurée par autocorrélation de 30 fs à une longueur d'onde autour de 600 nm avec un spectre d'environ 50 nm de large. Des séries de mesures ont été réalisées pour des dérives de fréquence de $-4,08 \cdot 10^5$ et $-8,39 \cdot 10^5$ fs^2 et une autre sans réseaux. Ces dérives de fréquence sont déduites des distances entre réseaux de 3,4 cm et 7 cm par la formule II.73.

A résonance, l'énergie disponible pour l'impulsion pompe est largement suffisante pour ne pas avoir besoin de focaliser les faisceaux pompe et sonde. Il est même nécessaire d'atténuer le faisceau pompe pour rester en régime perturbatif. Les énergies typiques étaient au maximum de 10 μJ pour des faisceaux d'environ 5 mm de rayon. Cependant, le fait d'exciter la transition $5p \leftarrow 5s$ de façon résonnante nous assure un bon rapport signal sur bruit. Afin de vérifier que nous nous trouvons bien dans la limite perturbative, plusieurs courbes ont été enregistrées pour différentes énergies du faisceau pompe, et cela pour les deux distances entre réseaux. L'énergie des impulsions pompe est diminuée par l'introduction de densités optiques sur le trajet du faisceau. La figure (II.30) nous montre ces différents résultats obtenus pour des impulsions à dérive de fréquence.

Les densités optiques introduites sur le trajet des faisceaux ayant des épaisseurs différentes, elles introduisent un décalage du zéro des courbes. Ce décalage a été corrigé pour avoir les maxima qui coïncident. La partie gauche de la figure (II.30) concerne les résultats

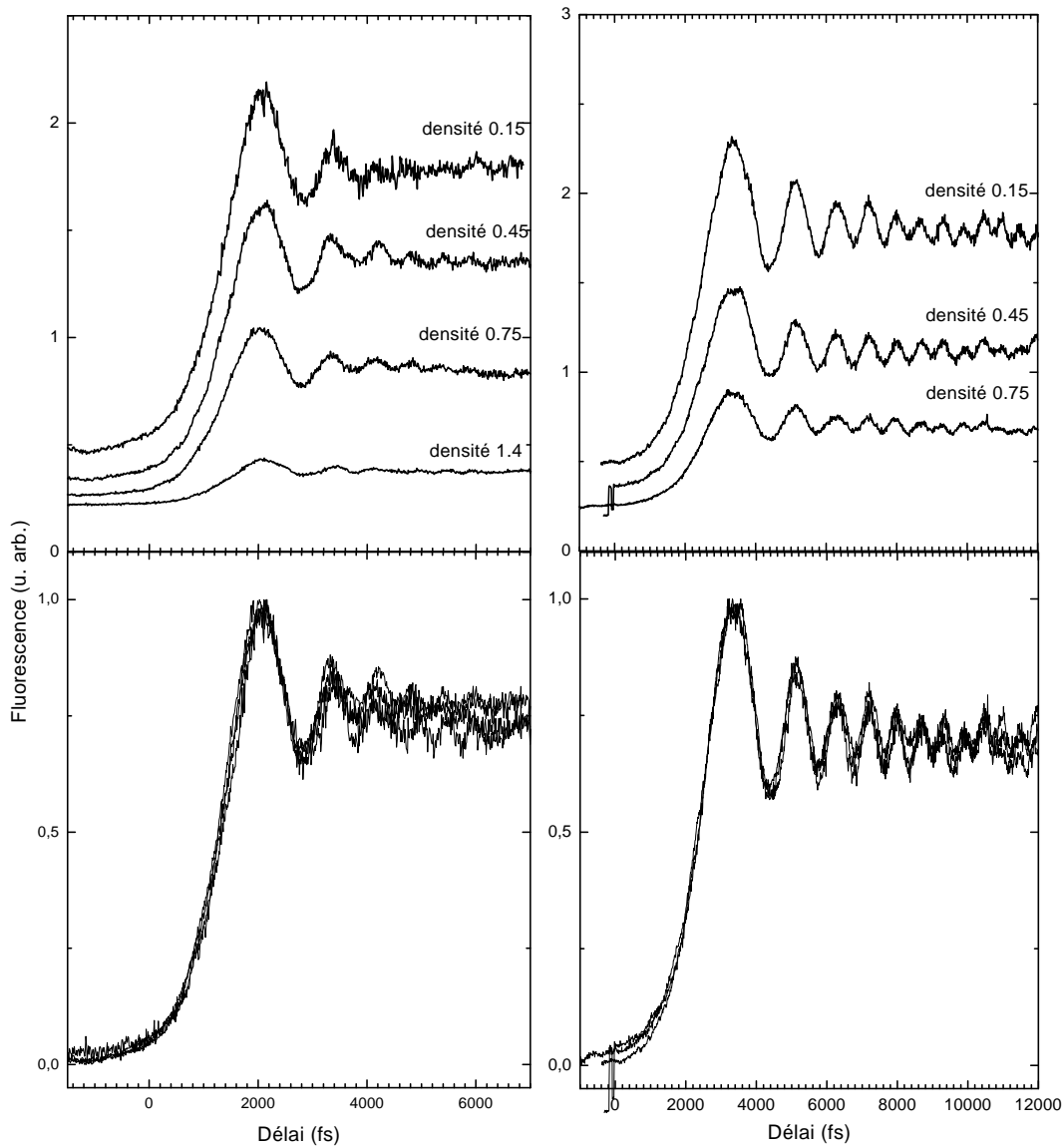


FIG. II.30 – Courbes expérimentales obtenues pour la longueur d'onde d'excitation $\lambda_p = 794,35$ nm. En haut sont tracées les courbes obtenues pour différentes puissances. En bas ces mêmes courbes sont retracées après normalisation par rapport au maximum. La partie droite de la figure correspond à une durée d'impulsion de 21 ps, tandis que la partie gauche rassemble les courbes obtenues avec une impulsion pompe de 11 ps. Les valeurs théoriques de ϕ_p'' utilisées sont $-4 \cdot 10^5$ fs² (à gauche) et $-7,7 \cdot 10^5$ fs² (à droite).

obtenus pour $\phi_p'' = -4,08 \cdot 10^5$ fs² ($l = 3,4$ cm), ce qui conduit à une durée d'impulsion de 11 ps en partant d'impulsions de 100 fs. L'énergie varie de 9 μ J à 0,5 μ J. Pour les densités les plus fortes, l'appareil de mesure n'est pas assez sensible pour mesurer l'énergie et l'énergie est déduite de la valeur des densités optiques D par $E = 10^{-D} E_{max}$. La partie droite présente une étude équivalente pour une dérive de fréquence plus grande $\phi_p'' = -8,39 \cdot 10^5$ fs²

($l=7$ cm), correspondant à une durée d'impulsion de 23,3 ps. Ici l'énergie varie de $17 \mu\text{J}$ à $4 \mu\text{J}$.

La partie haute nous montre les courbes obtenues pour les différentes densités. Dans la partie basse, nous voyons ces mêmes courbes normalisées, une fois le fond continu retranché. Nous voyons alors qu'elles se superposent très bien, nous indiquant que nous nous trouvons bien dans le régime perturbatif.

La figure II.31 représente le cas où aucune dérive de fréquence n'est introduite. On observe clairement des oscillations avec une période de 140 fs, correspondant à l'écart d'énergie entre les niveaux de structure fine. Ce que l'on observe ici est l'oscillation d'un paquet d'onde entre les états brillant et noir (cf. pompe-sonde dans le potassium II.1). Ceci est assez surprenant car a priori on ne s'attend pas du tout à pouvoir exciter les deux niveaux de structure fine. En effet la largeur spectrale de la pompe n'est que de 9 nm et les niveaux de structure fine ont séparés de 15 nm. La courbe en trait plein de la figure est obtenue par intégration numérique de l'équation de Schrödinger. La forme distordue du flanc de montée est due à la dérive de fréquence résiduelle de l'impulsion pompe sortant de l'amplificateur régénératif. La simulation reproduit bien le contraste des oscillations, ce qui indique que le bord du spectre est apparemment suffisant pour exciter la deuxième transition.

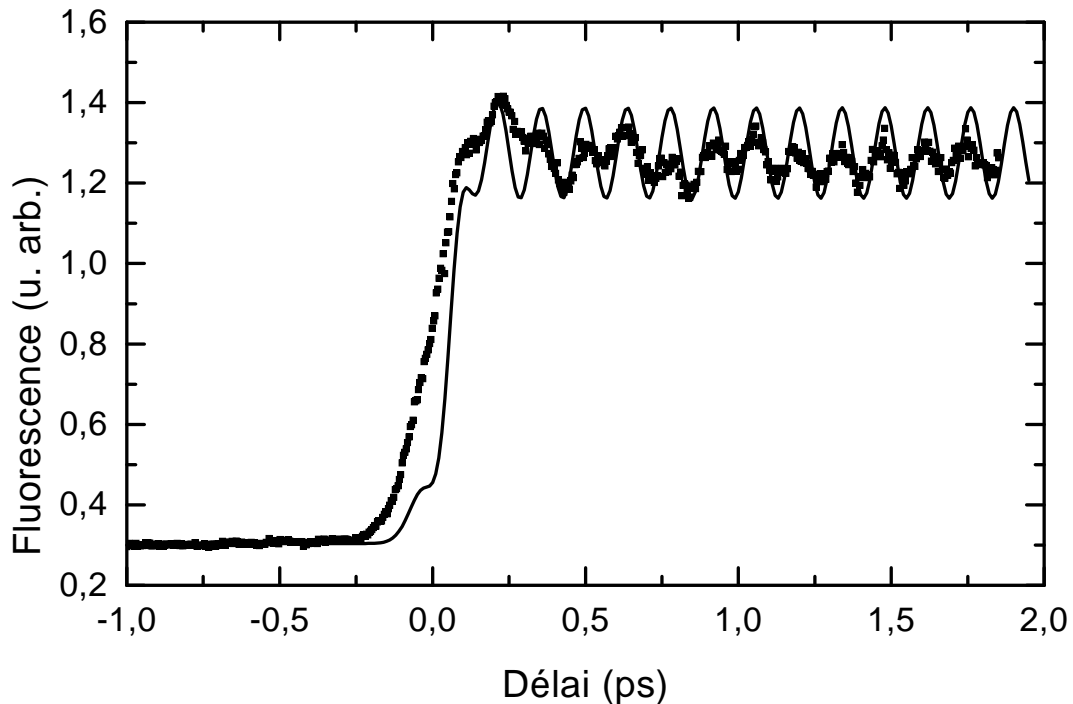


FIG. II.31 – Courbe expérimentale (carrés) et théorique (trait plein). L'impulsion pompe n'est pas étirée par les réseaux. Son énergie est de $5 \mu\text{J}$. Les oscillations ont une période de 140 fs correspondant à l'écart d'énergie entre les niveaux de structure fine. Les oscillations sont dues à l'oscillation d'un paquet d'onde entre les états brillant et noir décrite dans la partie II.1

Si on considère à nouveau la figure II.30, on peut déjà qualitativement constater que les résultats expérimentaux sont conformes à ce que l'on attendait d'après les considérations théoriques : pour les délais pompe-sonde négatifs nous avons une augmentation lente du signal correspondant à la première spirale. Puis le passage par la résonance, a lieu ici autour de $\tau = 0$ puisque nous sommes dans le cas résonnant. Nous observons ensuite les transitoires cohérents qui se traduisent par les oscillations. Il faut aussi noter que nous avons bien un nombre d'oscillations observées plus grands lorsque la dérive de fréquence est plus grande. Le fond continu présent sur toutes les courbes est dû au bruit thermique, à des processus multiphotoniques, et sans doute à de la lumière diffusée éclairant directement le photomultiplicateur. Sur la figure II.30, on peut voir pour la courbe correspondant à la plus grande dérive de fréquence et une densité de 0,45 les contributions dues au bruit thermique et aux processus multiphotoniques. Pour les délais négatifs, les faisceaux pompe et sonde ont été bloqués, conduisant aux décrochements observés sur la courbe. Lorsque les faisceaux pompe et sonde sont absents, le fond continu est seulement dû au bruit thermique et sa valeur est de 200 mV. Lorsque le faisceau sonde est seul on passe à un fond de 230 mV, et le fond est de 360 mV lorsque les faisceaux pompe et sonde sont tous les deux présents (à titre de comparaison, pour la courbe à plus forte énergie et dérive de fréquence, la valeur maximale du signal est de 2,3 V et la valeur asymptotique du signal est de 1,8 V).

Nous pouvons alors comparer ces courbes avec la théorie à l'aide de l'expression du signal pompe-sonde (II.69). La valeur de la dérive de fréquence est ajustée pour reproduire l'expérience. Nous obtenons alors un très bon accord (cf. figure II.32), notamment pour la dérive de fréquence la plus grande. Cependant ce dernier accord est obtenu pour une dérive de fréquence $\phi_p'' = -7,7 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ au lieu des $-8,39 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ déduits de la distance mesurée (7 cm) entre réseaux. La dérive de fréquence $\phi_p'' = -7,7 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ correspond quant à elle à une distance entre réseaux de 6,4 cm. Cet écart entre les valeurs théoriques et expérimentales provient sans doute d'une erreur de mesure de la distance entre les réseaux. En effet pour les deux expériences les conditions étaient les mêmes, hormis bien sûr la distance entre réseaux. Les valeurs théorique et expérimentale sont en très bon accord pour la plus petite dérive de fréquence et l'évolution de la période des oscillations est très bien reproduite. Cependant le contraste des oscillations l'est beaucoup moins, nous en ignorons la raison.

Pour obtenir ces courbes théoriques, les paramètres utilisés sont ceux déduits de l'expérience (longueur d'onde de l'impulsion pompe, dérive de fréquence résiduelle de la sonde). Cependant, l'expression (II.69) ne tient pas compte du fait qu'il y a plusieurs états finals. De plus l'étape sonde a été choisie résonnante. Mais nous verrons dans la partie 4.2.3 que pour les petites valeurs de dérive de fréquence de la sonde ($\phi'' = 100 \text{ fs}^2$) l'effet de l'écart à résonance est ici négligeable. Le délai pompe-sonde de la courbe expérimentale est translaté pour obtenir le délai nul entre pompe et sonde. La courbe théorique est normalisée à la courbe expérimentale par rapport à la population asymptotique.

Le fait que nous puissions reproduire les résultats expérimentaux à l'aide de l'expression (II.69) indique que qualitativement et quantitativement les phénomènes observés sont bien décrits et expliqués par la théorie développée dans la partie 4.2.1.1

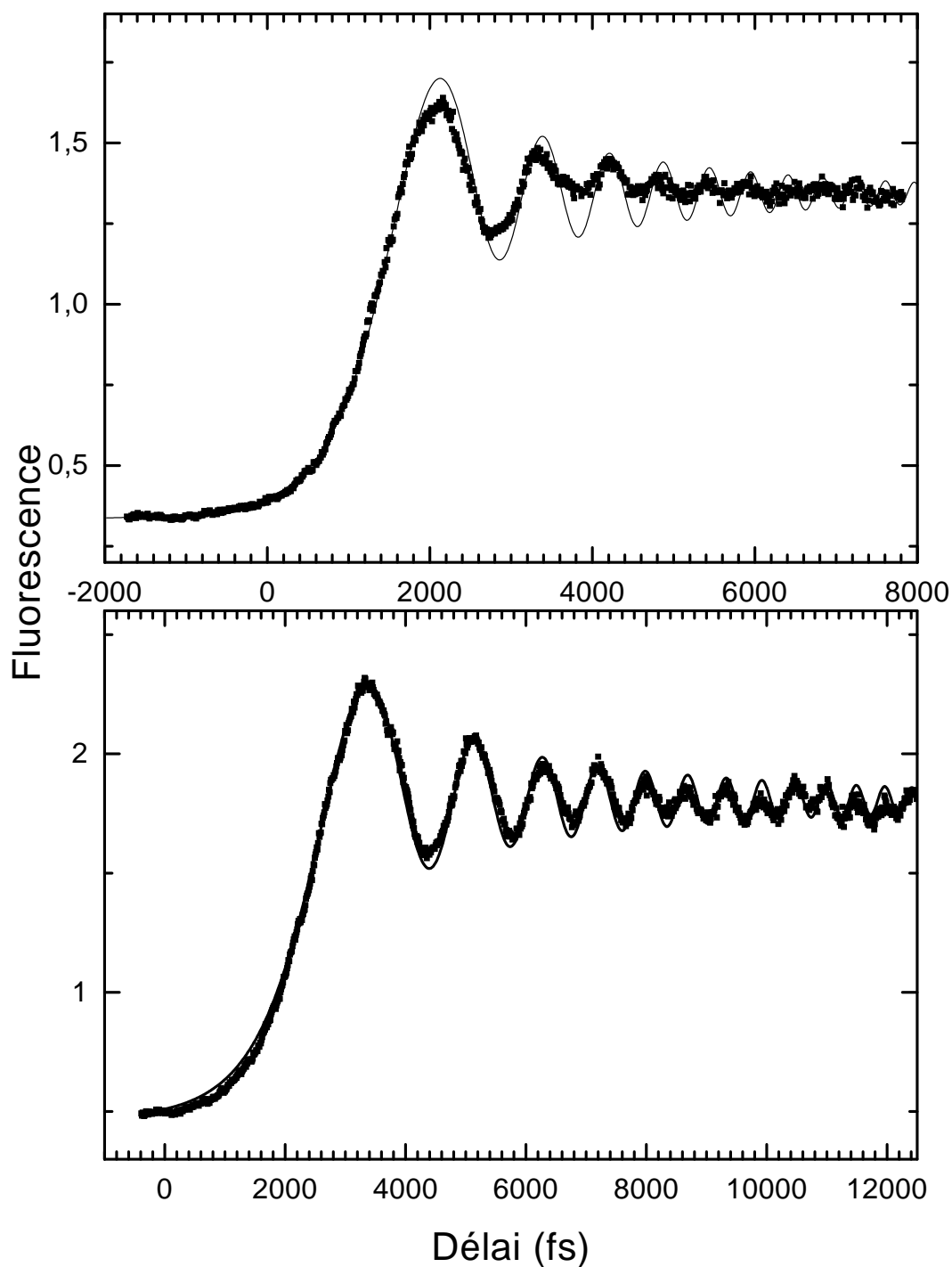


FIG. II.32 – Courbes expérimentales (carrés) et théoriques (trait plein) à résonance. La partie haute de la figure correspond à une durée d'impulsion de 11 ps et la partie basse de 21 ps. La position légèrement décentrée du délai nul est due à une longueur d'onde d'excitation légèrement décalée par rapport à la résonance ($\lambda_p = 794,5$ nm, $\lambda_{5s-5p} = 794,98$ nm).

4.2.2.2 Effet de l'écart à la résonance

Pour le cas non-résonnant, on s'attend à obtenir un plus grand nombre d'oscillations et un plus grand contraste pour une même dérive de fréquence que dans le cas résonnant. Ceci est vrai à condition d'associer le bon signe pour l'écart à résonance et pour la dérive de fréquence. Nous avons choisi de travailler sous la résonance, ce qui permet d'optimiser les conditions expérimentales. En effet, pour augmenter le contraste en travaillant sous la résonance, le passage par la résonance doit avoir lieu au début de l'impulsion, ce qui nécessite une dérive de fréquence négative qui est précisément celle introduite par les réseaux. D'autre part la chaîne laser est particulièrement stable et optimisée autour de 800 nm.

Bien que, a priori les conditions expérimentales soient optimales, le fait de travailler hors résonance diminue l'efficacité d'excitation et donc les signaux observés. En effet, pour avoir un signal significatif, il est nécessaire d'augmenter la densité de puissance dans la cellule, en focalisant les faisceaux pompe et sonde à l'aide d'une lentille de focale relativement longue ($f=500$ mm). La lentille était placée de telle sorte que le point focal se trouvait quelques centimètres après la cellule.

Dans la figure II.33 est présenté un résultat obtenu pour $\lambda_p = 801$ nm. La dérive de fréquence est introduite par la paire de réseaux séparés de 3,4 cm, ce qui correspond à $\phi_p'' = -4,08 \cdot 10^5$ fs². L'énergie des impulsions pompe est de 14 μ J. Sur la même figure est tracée la courbe théorique correspondant à un $\phi_p'' = -4 \cdot 10^5$ fs² et une durée de 11,7 ps.

On constate que comme prévu le contraste des oscillations est plus grand que pour le résultat équivalent obtenu à résonance. En prenant comme définition du contraste :

$$C = \frac{P_{max} - P_{\infty}}{P_{\infty} - P_{-\infty}} \quad (\text{II.74})$$

on obtient $C = 0,4$ pour le cas hors résonance et $C = 0,3$ pour le cas résonnant avec une dérive de fréquence équivalente ($\phi_p'' = -4 \cdot 10^5$ fs²). Le nombre d'oscillations observées est aussi beaucoup plus grand. On montre bien ici que lorsque le passage par la résonance a lieu au début de l'impulsion, le contraste des interférences s'améliore par augmentation de la contribution des chemins hors résonance.

La focalisation des faisceaux dans la cellule augmente grandement la densité de puissance. On se trouve ainsi très vite hors du régime perturbatif exploré jusqu'à présent. Nous verrons dans la partie 4.3 quels sont les effets de puissance sur le signal pompe-sonde et dans quelle mesure ils affectent les transitoires cohérents.

4.2.2.3 Effet de la durée de vie du niveau intermédiaire : Implication pour la détermination de la durée de vie dans une étude pompe-sonde

Très souvent, dans les molécules, de nombreux processus liés au mouvement des noyaux (prédissociation, couplages vibroniques, conversion interne...) conduisent à des états de durée de vie beaucoup plus courte que la simple durée de vie radiative. Cela peut aller de la centaine de picosecondes à la dizaine de femtosecondes. De plus l'absorption de ces états a souvent lieu dans le domaine UV-VUV. Or la génération de ces fréquences implique fréquemment la présence de dérives de fréquence difficilement contrôlable et/ou mesurable.

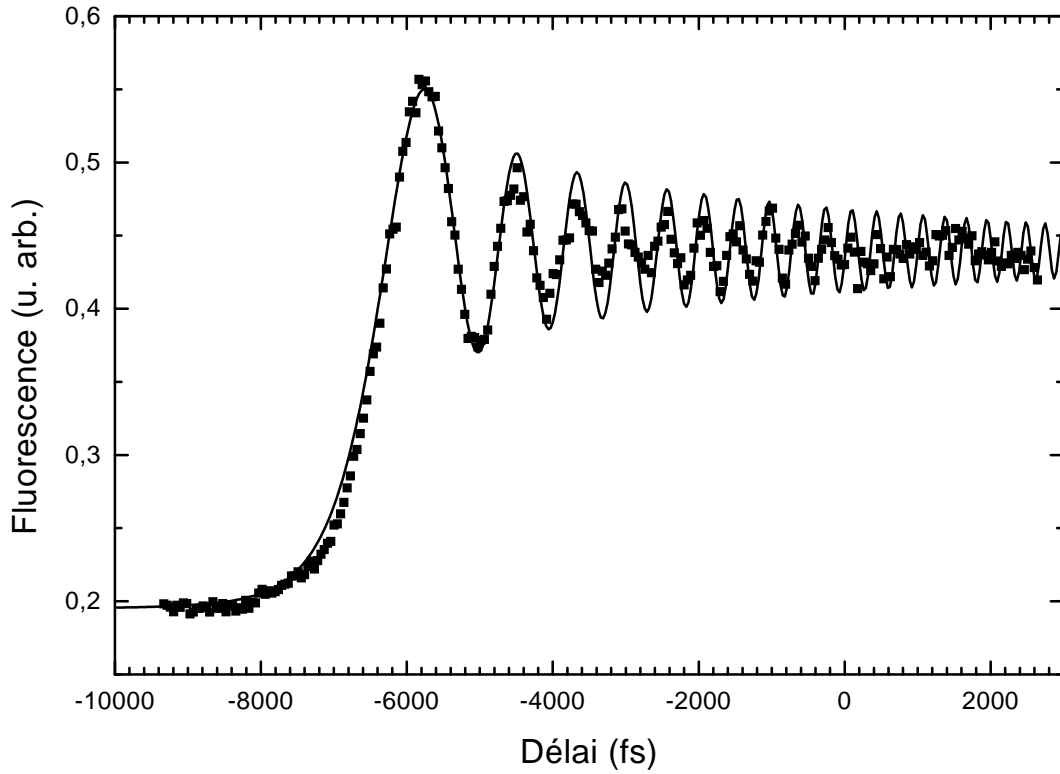


FIG. II.33 – Courbe expérimentale (carrés) et théorique (trait plein). La durée de l’impulsion pompe est 11,4 ps. La courbe théorique correspond au cas perturbatif.

Cette situation a typiquement été rencontrée dans les expériences effectuées sur l’acétylène (cf. Chap. III).

Nous proposons ici de reprendre l’expression II.69 en introduisant une durée de vie τ_e pour l’état excité. Celle-ci correspond à une décroissance incohérente et ne prétend pas prendre en compte l’évolution cohérente d’un paquet d’onde. Le but de ce modèle est d’attirer l’attention sur les conséquences de la dérive de fréquence dans les déterminations de durée de vie, et ce dans le cadre des modèles les plus simples fréquemment utilisés. En reprenant l’équation II.65 et en introduisant la durée de vie τ_e :

$$f(\tau) = -\frac{\mu_{ge}\varepsilon_{op}\mu_{ef}\varepsilon_{os}}{4\hbar^2} \int_0^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta_p(t-t')^2} e^{-i\delta_p(t-t')} e^{-\beta_s(t-\tau)^2} e^{-i\delta_s(t-\tau)} e^{-t'/2\tau_e} \quad (\text{II.75})$$

que l’on peut réécrire :

$$f(\tau) = -\frac{\mu_{ge}\varepsilon_{op}\mu_{ef}\varepsilon_{os}}{4\hbar^2} \int_0^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta_p(t-t')^2} e^{-i\delta_p(t-t')} e^{-\beta_s(t-\tau)^2} e^{-i\delta_s(t-\tau)} \quad (\text{II.76}) \\ \times e^{(t-t')/2\tau_e - (t-\tau)/2\tau_e} e^{-\tau/2\tau_e}$$

En posant :

$$\delta'_p = \delta_p + \frac{i}{2\tau_e}$$

$$\delta'_s = \delta_s - \frac{i}{2\tau_e} \quad (\text{II.77})$$

on retrouve l'intégrale II.65 et après intégration et simplification on obtient :

$$f(\tau) = \frac{\pi \mu_{ge} \varepsilon_{op} \mu_{ef} \varepsilon_{os} e^{-\frac{\delta_s^2}{4\beta_s}} e^{-\frac{\delta_p^2}{4\beta_p}} e^{-\tau/2\tau_e} e^{\frac{\beta_s + \beta_p + 4i\tau_e(\delta_s\beta_p - \delta_p\beta_s)}{16\beta_s\beta_p\tau_e^2}}}{8\hbar^2 \sqrt{\beta_s\beta_p}} \left(1 - \phi\left(\frac{\gamma\sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s\beta_p}}\right) \right) \quad (\text{II.78})$$

avec $\gamma = \frac{i\beta_p\delta_s - i\beta_s\delta_p - 2\beta_p\beta_s\tau}{\beta_s + \beta_p} + 1/2\tau_e$. Le signal pompe-sonde est dans ce cas :

$$|f(\tau)|^2 = \frac{\mu_{ge}^2 \mu_{ef}^2 |\tilde{E}_p(\omega_{eg})|^2 |\tilde{E}_s(\omega_{fe})|^2 e^{-\tau/\tau_e} e^{\frac{\tau_{0p}^2 + \tau_{0s}^2}{8\tau_e^2}} e^{\frac{\delta_s\alpha_s\tau_{0s}^2\tau_{Ls}^2 - \delta_p\alpha_p\tau_{0p}^2\tau_{Lp}^2}{2\tau_e}}}{4\hbar^2} \left| 1 - \phi\left(\frac{\gamma\sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s\beta_p}}\right) \right|^2 \quad (\text{II.79})$$

Nous pouvons alors tracer le signal pompe-sonde pour voir l'effet de la dérive de fréquence sur la forme du signal. Cela a été fait pour les valeurs suivantes : $\tau_e = 200$ fs, $\tau_{0p} = 100$ fs, $\tau_{Lp} = 200$ fs et $\phi_p'' = -6,24 \cdot 10^3$ fs². La sonde a été choisie avec une durée de 100 fs et limitée par TF. Les trois cas tracés correspondent à trois valeurs de désaccord à la résonance, $\delta_p = 0, \pm \frac{\Delta\omega_p}{2}$. Sur la figure II.34 pour chaque désaccord trois courbes sont tracées. La courbe en trait plein correspond au cas avec dérive de fréquence tandis que le cas de l'impulsion pompe limitée par TF est tracé en pointillé. Les courbes avec des carrés plein sont le résultat d'un ajustement des courbes en trait plein à l'aide d'un modèle d'équation au population.

On remarque bien que suivant les cas, le signal pompe-sonde est fortement déformé. Les cas hors résonance sont particulièrement critiques. En effet, les courbes en pointillé (impulsion pompe limitée par TF) correspondant aux deux cas hors résonance sont les mêmes tandis qu'elles sont très différentes lorsqu'une dérive de fréquence est présente (courbe en trait plein). L'effet de la dérive de fréquence est ici de briser la symétrie entre les cas de désaccord à la résonance positif et négatif. Bien sûr, si la durée de vie de l'état est plus grande, les oscillations dues aux transitoires cohérents vont apparaître, jusqu'à atteindre le cas limite étudié dans le Rubidium.

Comme on le voit dans un cas réaliste, le problème de la détermination d'une durée de vie à partir de signaux pompe-sonde n'est absolument pas trivial si la dérive de fréquence et l'écart à résonance ne sont pas parfaitement caractérisés. Pour illustrer ceci, les courbes théoriques avec dérive de fréquence (courbes en trait plein de la figure II.34) ont été ajustées à l'aide d'un modèle simple d'équation aux populations couramment utilisé dans ce genre d'ajustement. Dans ce modèle, les variations de population de l'état excité P_e et de l'état final P_f sont données par :

$$\begin{aligned} \frac{dP_e}{dt} &= I_p(t) - \frac{P_e}{\tau_e} \\ \frac{dP_f}{dt} &= I_s(t - \tau)P_e(t) \end{aligned} \quad (\text{II.80})$$

où $I_j(t) = |E_j(t)|^2 = \varepsilon_{0j}^2 e^{-2(t/\tau_j)^2}$, ($j = p, s$) est l'intensité des impulsions pompe et sonde.

Le signal pompe sonde est alors le résultat d'une double intégrale :

$$P_f(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} I_p(t-t')I_s(t-\tau)e^{-t'/\tau_e} \quad (\text{II.81})$$

qui se calcule en intégrant d'abord sur t et en utilisant II.55 pour l'intégrale sur t' :

$$P_f(\tau) = \frac{\pi\tau_{L_s}\tau_{L_p}e^{\frac{\tau_{L_s}^2+\tau_{L_p}^2}{8\tau_e^2}}}{4} e^{-\tau/\tau_e} \left[1 - \phi \left(\frac{\sqrt{\tau_{L_s}^2 + \tau_{L_p}^2}}{2\sqrt{2}\tau_e} - \frac{\sqrt{2}\tau}{\sqrt{\tau_{L_s}^2 + \tau_{L_p}^2}} \right) \right] \quad (\text{II.82})$$

Les paramètres ajustés sont la durée de vie τ_e et un décalage temporel τ_0 . La largeur de crosscorrélation $\sqrt{\tau_{L_s}^2 + \tau_{L_p}^2}$ a été choisie égale à celle utilisée pour tracer les courbes en trait plein. Le tableau II.11 donne les paramètres déduits de l'ajustement pour les trois cas avec dérive de fréquence (courbes en trait plein de la figure II.34). Les meilleurs ajustements sont tracés en carré plein sur la figure II.34.

δ_p	τ_e (fs)	τ_0 (fs)
$\frac{\Delta\omega_p}{2}$	190	110
0	170	60
$-\frac{\Delta\omega_p}{2}$	130	-10

TAB. II.11 – Paramètres issus de l'ajustement des courbes en trait plein de la figure II.34 à l'aide du modèle d'équation aux populations. La durée de vie "réelle" de l'état excité est $\tau_e=200$ fs.

Les durées de vie obtenues varient de 130 fs à 190 fs. Cet exemple montre clairement l'importance de la caractérisation des dérives résiduelles de fréquence et des écarts à résonance dans ce type de détermination de durée de vie. Un complément de cette étude est donné sous forme d'article dans l'Annexe B (à paraître dans les proceedings de la conférence Femtochemistry).

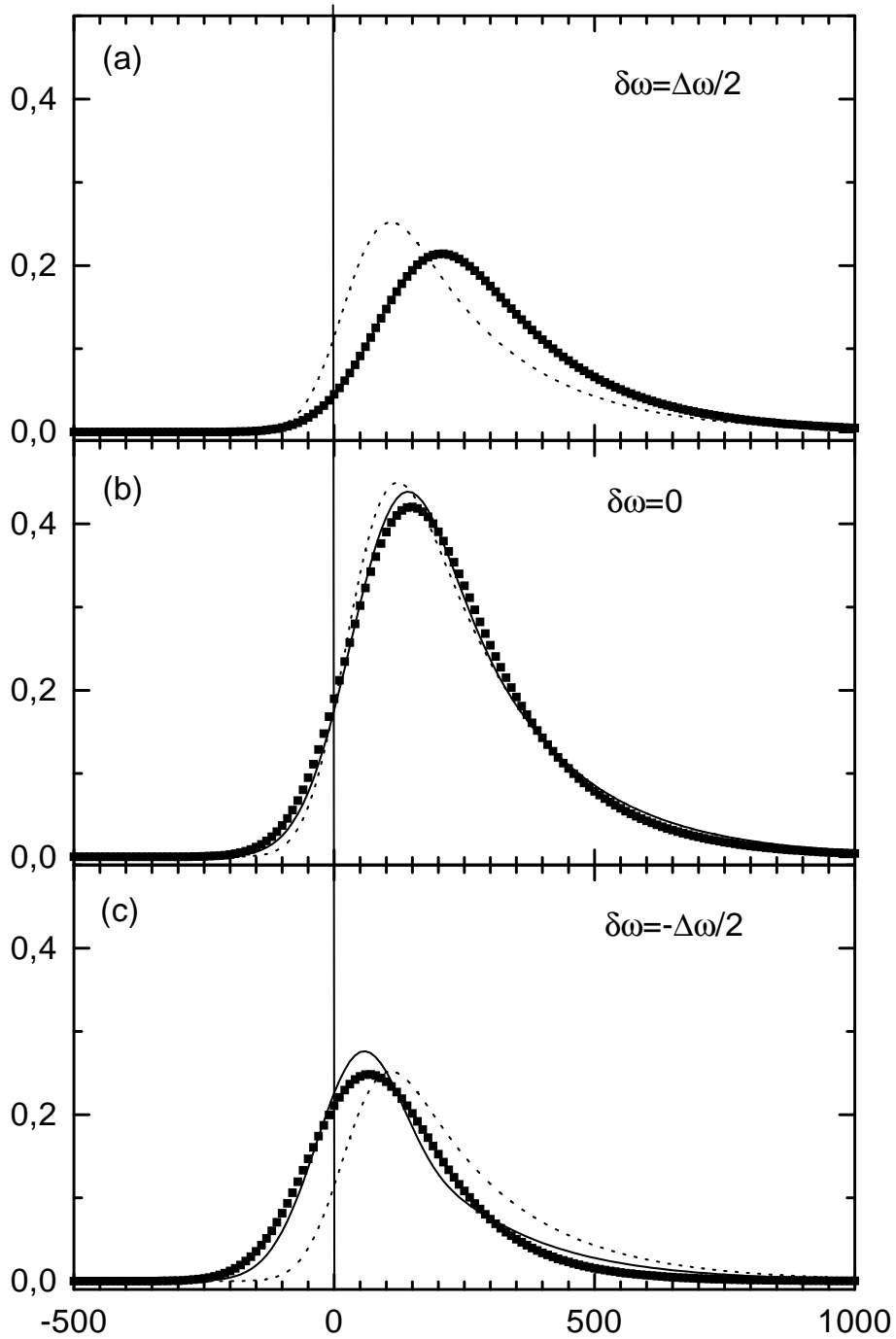


FIG. II.34 – Courbes théoriques pour le signal pompe-sonde avec un état de courte durée de vie ($\tau_e = 200$ fs). Les courbes en trait plein correspondent à une impulsion pompe étirée de 100 fs à 200 fs et celles en pointillé au cas limité par TF.

(a) pour $\delta\omega_p = \frac{\Delta\omega_p}{2}$

(b) pour $\delta\omega_p = 0$

(c) pour $\delta\omega_p = -\frac{\Delta\omega_p}{2}$.

4.2.3 Effet de la durée et de la dérive de fréquence de la sonde

A l'aide de l'expression II.69 on peut aisément tracer le signal pompe-sonde pour différentes durées de la sonde et cela pour plusieurs cas : une impulsion sonde limitée par transformée de Fourier ou avec une dérive de fréquence (positive ou négative) et en résonance ou hors résonance.

Nous illustrerons ces différents cas pour une pompe étirée de 100 fs à 1 ps (avec $\phi'' < 0$) et pour un écart à résonance de la pompe $\delta\omega_p = -\frac{\Delta\omega_p}{2}$. Dans un premier temps regardons l'effet de la durée dans le cas où la sonde est limitée par TF.

4.2.3.1 Effet de la durée

La figure (II.35) nous montre l'effet de la durée de la sonde dans le cas où celle-ci est limitée par TF. Les trois courbes tracées correspondent à des durées de l'impulsion sonde de 10, 30 et 100 fs FWHM pour une impulsion pompe étirée de 100 fs à 1 ps. Comme on le voit, en l'absence de dérive de fréquence, l'effet de la durée de la sonde est une diminution du contraste des oscillations : plus la sonde est longue et plus la population de l'état excité sondée a le temps d'évoluer durant celle-ci. Pour un délai donné, la population transférée par la sonde est donc une moyenne temporelle sur la durée de la sonde de la population de l'état excité. Le signal pompe-sonde est ici le module carré d'un simple produit de convolution entre l'amplitude de probabilité de l'état excité et la forme gaussienne de l'impulsion sonde.

Les courbes tracées sur la figure II.35 correspondent au cas où la sonde est résonante. Lorsque la fréquence centrale de la sonde est en dehors de la résonance, nous avons exactement les mêmes courbes pondérées par la valeur du spectre de la sonde à la fréquence de transition.

4.2.3.2 Effet de la dérive de fréquence de la sonde

Tout d'abord considérons l'effet de la sonde lorsque sa dérive de fréquence est faible comme cela est le cas dans les expériences. La figure II.36 montre trois courbes tracées pour une durée de la sonde limitée par TF de 10 fs étirées à des durées de 10, 30 et 100 fs correspondant à des valeurs de ϕ'' de 0, 102 et 359 fs² respectivement. L'effet sur le signal pompe-sonde est une dilatation des courbes. Dans l'encart de la figure, cette dilatation est de 10 fs entre les deux cas les plus extrêmes pour $\tau=1,1$ ps, ce qui correspond à 10% de la période à cet endroit. Pour le premier maximum, cet écart est seulement de 3 fs. L'effet d'une petite dérive de fréquence de la sonde est donc négligeable. Si la sonde est hors résonance ($\delta_s = \frac{\Delta\omega}{2}$), on observe simplement une translation de la courbe d'environ 4 fs lorsque la durée de la sonde passe de 10 fs à 100 fs. La courbe est translatée vers les délais négatifs (positifs) si $\phi'' > 0$ et $\delta_s > 0$ (< 0).

Afin de considérer les effets de forte dérive de fréquence de la sonde revenons à présent à l'expression II.69 :

$$f(\tau) = \frac{\pi e^{-\frac{\delta_s^2}{4\beta_s}} e^{-\frac{\delta_p^2}{4\beta_p}}}{4\hbar^2 \sqrt{\beta_s \beta_p}} \left(1 - \phi\left(\frac{\gamma \sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s \beta_p}}\right) \right)$$

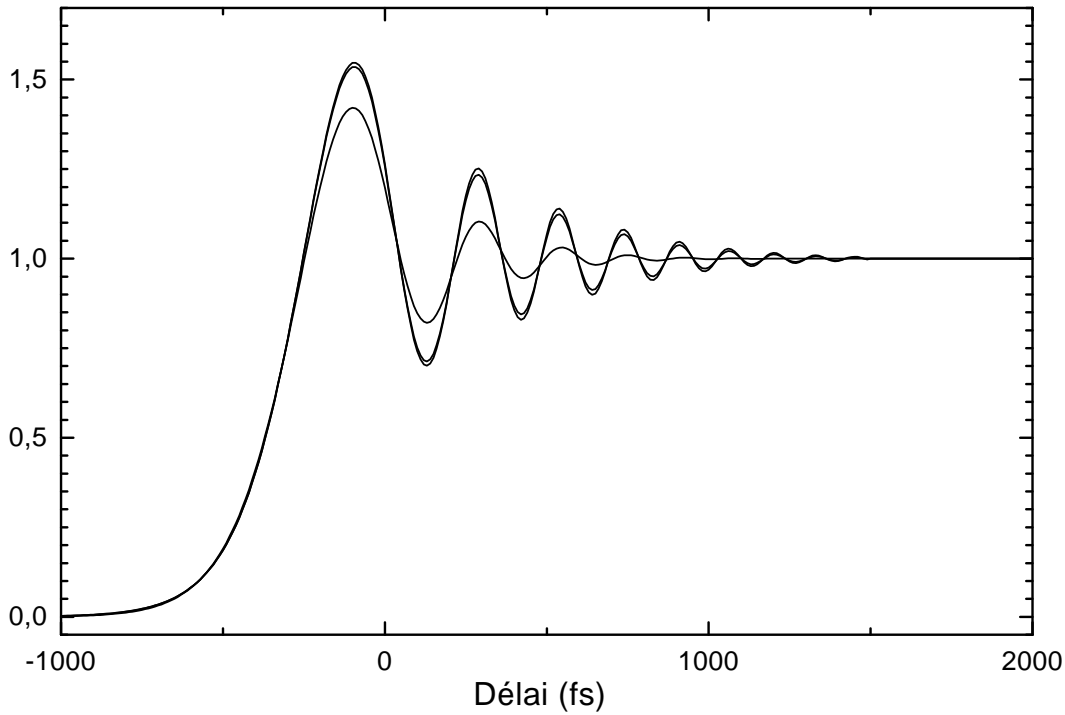


FIG. II.35 – *Effet de la durée de la sonde sur le signal pompe-sonde dans le cas où la sonde est limitée par transformée de Fourier. Trois cas sont tracés à partir de l'expression II.69 correspondant à des durées de la sonde de 10, 30 et 100 fs. La pompe est quant à elle une impulsion de 100 fs étirée à 1 ps.*

avec $\gamma = \frac{i\beta_p\delta_s - i\beta_s\delta_p - 2\beta_p\beta_s\tau}{\beta_s + \beta_p}$. Dans le cas où les impulsions pompe et sonde sont résonantes, cette expression devient :

$$f(\tau) = \frac{\pi}{4\hbar^2\sqrt{\beta_s\beta_p}} \left(1 - \phi\left(-\frac{\sqrt{\beta_s\beta_p}}{\sqrt{\beta_s + \beta_p}}\tau\right) \right)$$

On voit alors que les impulsions pompe et sonde jouent le même rôle et peuvent être échangées. Les deux schémas d'excitation de la figure II.37 donnent alors le même signal pompe-sonde.

On a alors un résultat contre-intuitif : si l'excitation du niveau $|e\rangle$ est réalisée par une impulsion pompe courte et limitée par TF, alors que la transition de l'état $|e\rangle$ vers l'état $|f\rangle$ est faite par une impulsion sonde avec une grande dérive de fréquence, on observe les mêmes transitoires cohérents. Ceci peut paraître paradoxal au premier abord, puisqu'on entend en général pouvoir détecter une dynamique induite par une impulsion pompe à l'aide d'une impulsion sonde alors qu'ici, c'est l'impulsion sonde qui semble induire la dynamique. Mais bien sûr, il n'est possible de suivre une dynamique par la technique pompe-sonde que si justement l'impulsion sonde est suffisamment courte pour saisir l'état du système à un

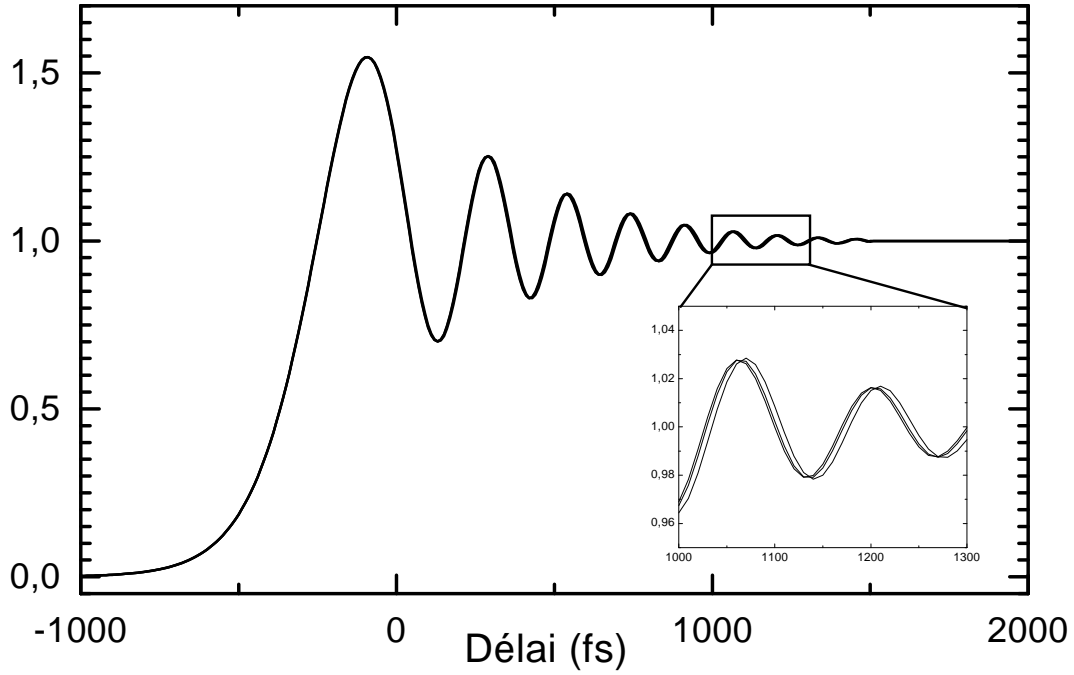


FIG. II.36 – *Effet de la durée de la sonde sur le signal pompe-sonde dans le cas où la sonde est étirée par une dérive de fréquence linéaire . Trois cas sont tracés à partir de l'expression II.69 correspondant à des durées de la sonde de 10, 30 et 100 fs obtenues à partir d'impulsion limitée par TF de 10 fs et une dérive de fréquence négative. La pompe est quant à elle une impulsion de 100 fs étirée à 1 ps. Les impulsions pompe et sonde sont à résonance.*

moment bien précis. Si on suppose l'impulsion pompe ultracourte^f l'équation II.65 devient :

$$f(\tau) \propto \int_{-\tau}^{+\infty} dt e^{-\beta_s t^2} e^{-i\delta_s t}$$

et le délai entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde donne en fait l'origine des temps à partir de laquelle l'intégrale commence. En changeant t en $-t$, on obtient :

$$f(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\tau} dt e^{-\beta_s t^2} e^{+i\delta_s t}$$

qui est l'expression de la population obtenue en II.52 et qui décrit les transitoires cohérents. Il faut noter ici que l'écart à la résonance δ_s a changé de signe. On voit donc que lorsque l'impulsion sonde aura une dérive de fréquence grande devant celle de l'impulsion pompe, les transitoires cohérents seront toujours présents, mais dus à la transition opérée par la sonde. Les conclusions faites dans le cas où la pompe avait la dérive de fréquence se transposent de la même façon ici.

^fL'impulsion pompe est une fonction δ de Dirac

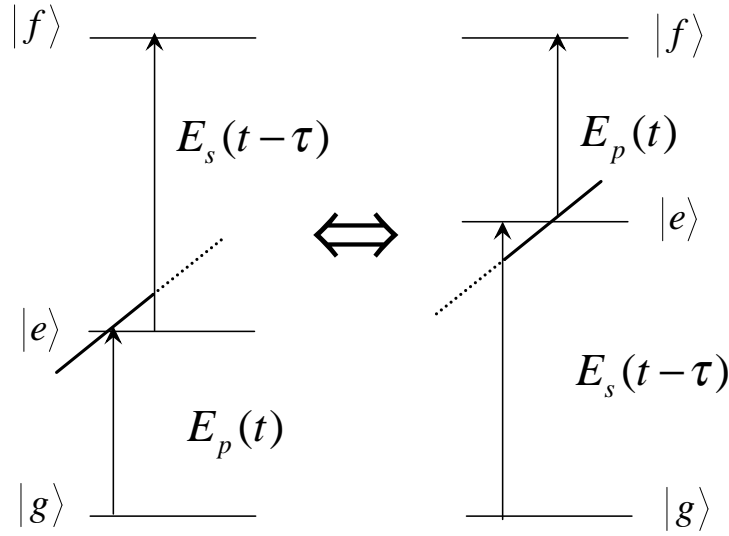


FIG. II.37 – Équivalence entre les deux schémas d'excitation dans le cas d'impulsions pompe et sonde résonantes.

Considérons maintenant le cas d'impulsions pompe et sonde toutes deux fortement étirées. La situation la plus simple est celle où $\beta_p = \beta_s^*$, c'est-à-dire où les deux impulsions ont la même durée mais avec une dérive de fréquence de signe opposé. Si de plus $\delta_p = \delta_s = 0$, l'expression du signal pompe-sonde devient :

$$f(\tau) = \frac{\pi}{4\hbar^2|\beta_p|} \left(1 - \phi\left(\frac{\tau}{\sqrt{2}\tau_{op}}\right) \right) \quad (\text{II.83})$$

où l'on voit qu'il n'y a plus aucune dépendance du signal pompe-sonde par rapport à la dérive de fréquence. De plus le temps de montée $\sqrt{2}\tau_{op}$ est directement relié à la durée de l'impulsion limitée par TF. Ce signal pompe-sonde est alors équivalent à l'excitation par deux impulsions limitées par TF et ne donne plus lieu à aucun transitoire cohérent, il est tracé sur la figure II.38 en trait plein. Ce qui implique qu'en faisant varier la dérive de fréquence d'une des deux impulsions afin de faire disparaître les transitoires cohérents et d'obtenir le flanc de montée le plus raide, on effectue une mesure de la dérive de fréquence de l'autre impulsion. On peut ainsi annuler les effets de la dérive de fréquence d'une impulsion, non pas en travaillant sur celle-ci, mais en induisant une dérive de fréquence équivalente sur la deuxième impulsion. Cette méthode pourrait être utilisée pour caractériser une impulsion étirée dans une gamme spectrale (VUV par exemple) où les techniques traditionnelles de caractérisation sont peu efficaces ou inopérantes. De la même façon les transitoires cohérents peuvent être amplifiés en utilisant des impulsions avec des dérivées de fréquence de même signe, comme on peut le voir sur la figure II.38. Pour la courbe tracée avec des carrés pleins, la pompe est étirée de 100 fs à 1 ps, et la durée de la sonde est 10 fs limitée par TF. Celle tracée en ronds ouverts correspond à une pompe et une sonde étirées de 100 fs à 1 ps avec le même signe de la dérive de fréquence.

Que se passe-t-il maintenant si on prend deux impulsions ayant des durées limitées par TF différentes mais des dérivées de fréquence égales et de signe opposé? Pour cela

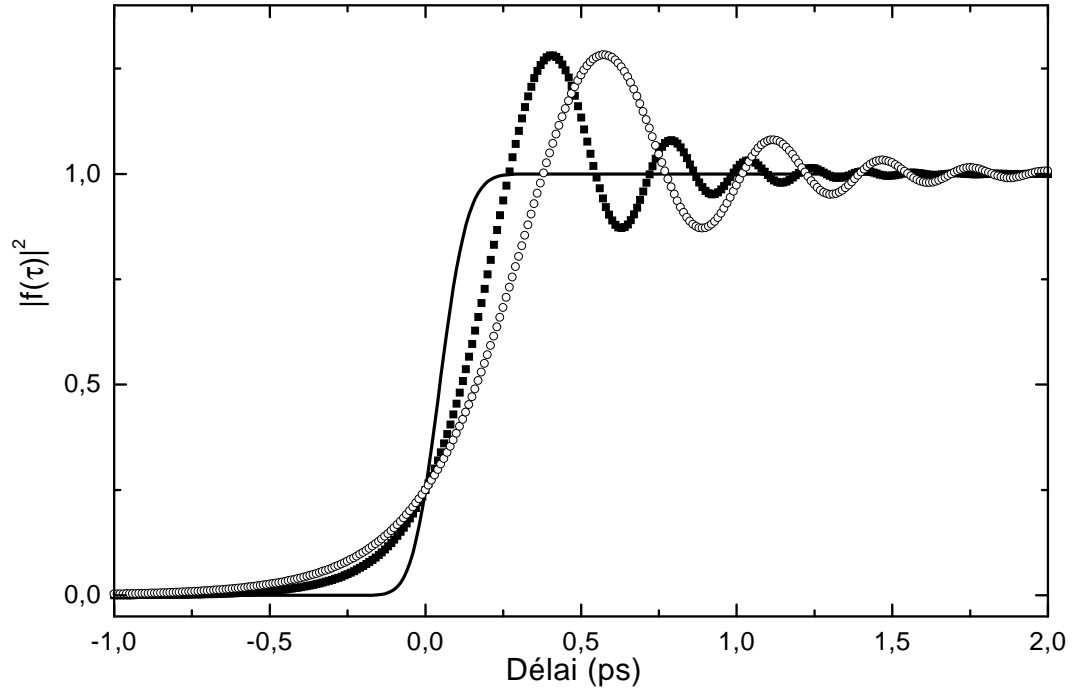


FIG. II.38 – *Illustration de l'effet de la dérive de fréquence de la sonde. Pour les trois courbes, les impulsions pompe et sonde sont en résonance. L'impulsion pompe est étirée de 100 fs à 1 ps avec une dérive de fréquence négative ($\phi_p'' = -3,58.10^4 \text{ fs}^2$).
 En trait plein : Sonde étirée de 100 fs à 1 ps, $\phi_s'' = +3,58.10^4 \text{ fs}^2$,
 En ronds ouverts : Sonde étirée de 100 fs à 1 ps, $\phi_s'' = -3,58.10^4 \text{ fs}^2$,
 En carrés fermés : Sonde limitée par TF de 10 fs, $\phi_s'' = 0$.*

considérons, dans le cas où les deux impulsions sont résonantes, la quantité $\sqrt{\frac{\beta_s \beta_p}{\beta_s + \beta_p}}$ qui gouverne l'évolution du signal pompe-sonde en fonction du délai. En choisissant $\phi_p'' = -\phi_s''$, elle devient $\frac{1}{\sqrt{\tau_{op}^2 + \tau_{os}^2}}$. Encore une fois le signal pompe-sonde devient une simple fonction saut dont la largeur est déterminée par la cross-corrélation des deux impulsions limitées par TF associées : $\sqrt{\tau_{op}^2 + \tau_{os}^2}$ ⁹.

Nous avons pu dans cette partie établir des expressions analytiques, dans le régime perturbatif, pour la population de l'état excité et pour le signal pompe-sonde. Ces expressions nous ont permis de comprendre l'origine physique des transitoires cohérents en terme d'interférence. Dans un second temps nous avons pu discuter les effets de l'écart à résonance de la pompe, de la dérive de fréquence de la sonde etc... Nous avons ainsi vu qu'il était possible d'annuler ou d'amplifier les transitoires cohérents avec une sonde possédant une dérive de fréquence ou encore d'obtenir des transitoires cohérents avec une dérive de fréquence sur la sonde seule.

Lorsque la pompe se trouve être hors résonance, il est nécessaire de fortement aug-

⁹et ce quelque soit la durée limitée par TF des impulsions

menter la densité de puissance afin d'avoir un signal non négligeable. On se trouve alors en dehors du régime perturbatif exploré jusqu'à présent.

4.3 Régime non perturbatif

4.3.1 Expérience

La figure II.39 rassemble deux courbes obtenues pour différentes dérives de fréquence et pour différentes puissances.

La première courbe (a) correspond à une distance entre réseaux de 4,2 cm, soit $\phi'' = 5,03 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$. La longueur d'onde centrale de la pompe est $\lambda_p = 801,4 \text{ nm}$, pour une largeur de spectre de $\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$. La durée des impulsions que l'on attend après étirement est d'environ 14 ps. L'énergie par impulsion devant la cellule est de $50 \mu\text{J}$.

Les conditions expérimentales de la deuxième courbe (b) sont $\lambda_p = 800 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 9 \text{ nm}$, une distance entre réseaux de 7 cm, soit une durée de l'impulsion de 23 ps et $\phi'' = 8,39 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$. L'énergie par impulsion est $66 \mu\text{J}$.

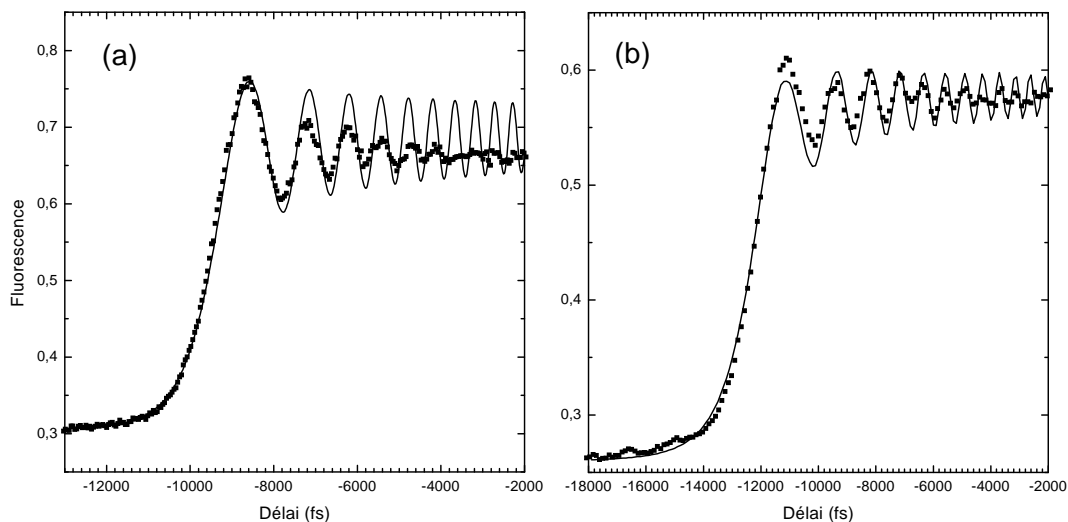


FIG. II.39 – *Signal pompe-sonde expérimental (carrés) obtenu pour les paramètres suivants : (a) La durée de l'impulsion pompe est 14 ps pour une puissance moyenne $E=50 \mu\text{J}$, $\lambda_p = 801,4 \text{ nm}$.*

(b) durée de 23 ps, $E=66 \mu\text{J}$ et $\lambda_p = 800 \text{ nm}$.

Les courbes théoriques (trait plein) sont obtenues par intégration numérique de l'équation de Schrödinger, sans tenir compte des effets de moyenne spatiale.

Tout d'abord la courbe correspondant à une durée de la pompe de 23 ps (b) a un contraste bien moindre que celle correspondant à une durée de 14 ps (a). Or, ayant la plus grande dérive de fréquence, on s'attend au contraire comme on l'a vu d'après la théorie perturbative, à avoir un grand nombre d'oscillations avec un grand contraste. Mais c'est aussi pour cette expérience que la puissance utilisée a été la plus grande ($E=66 \mu\text{J}$). Il est donc fort probable que cette baisse de contraste soit due à des effets de puissance et

que la théorie des perturbations ne soit plus valable ici pour expliquer quantitativement les résultats expérimentaux. Afin de voir si c'est effectivement le cas, il est nécessaire de comparer les courbes expérimentales avec la théorie en résolvant numériquement l'équation exacte de Schrödinger.

On obtient alors les courbes théoriques en trait plein présentées dans la figure II.39. On constate que l'accord n'est pas encore parfait. Il reste cependant meilleur que si l'on tente un ajustement à l'aide de courbes obtenues par la théorie des perturbations. Les paramètres utilisés pour effectuer la simulation numérique sont déduits de l'expérience. Certains paramètres sont cependant difficiles à extraire et notamment la densité de puissance vue par les atomes dans la cellule qui est directement reliée à la dimension des faisceaux dans la cellule. D'autre part, la moyenne sur le profil spatial des faisceaux laser complique l'étude des effets de puissance et leur interprétation. Les atomes situés à différentes distances de l'axe du faisceau laser (et du point de focalisation) "voient" des intensités lumineuses différentes. Cet effet de moyenne spatiale, sans conséquence en régime linéaire, peut conduire à des effets notables en régime de saturation. Afin de rendre compte de ces effets théoriquement, il faut donc simuler cet effet de moyenne spatiale, nous discuterons ceci dans la prochaine partie. En plus de cette moyenne spatiale, on peut aussi craindre des effets de dérive de fréquence spatiale dus à une mauvaise recompression par les réseaux. Pour tester ceci nous avons enregistré deux signaux pompe-sonde en masquant à chaque fois une moitié de faisceaux et aucun effet n'a pu être mis en évidence.

Finalement, les simulations ont été réalisées avec une demi-largeur à mi-hauteur des faisceaux de 2 mm qui sont une estimation de la valeur expérimentale. Les puissances moyennes sont celles mesurées expérimentalement, ainsi que les longueurs d'onde et les largeurs spectrales. Les valeurs des dérives de fréquence qui permettent le meilleur accord sont $\phi_p'' = -5,15 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ (au lieu de $-5,03 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$) et $\phi_p'' = -8,27 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ (au lieu de $-8,39 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$). Ces valeurs diffèrent par moins de 3% des valeurs obtenues à partir de la distance introduite entre les réseaux. On peut donc considérer que malgré toutes les incertitudes exposées ci-dessus, l'essentiel des effets physiques est bien pris en compte dans la simulation.

Ayant à présent des courbes théoriques pour la population de l'état excité, il est facile de vérifier qu'effectivement nous nous trouvons dans un régime de saturation. Nous pouvons aussi tracer les spirales correspondant à ces populations (Fig. II.40). Le cercle de rayon 1 dans le plan complexe nous donne la valeur maximale que peut atteindre la population. On voit effectivement que dans les deux cas, pour reproduire le contraste des oscillations observées expérimentalement, les populations asymptotiques atteintes sont très proches de 1. Les spirales obtenues ici sont très différentes de celles correspondant au cas perturbatif. On retrouve cependant toujours le même schéma, avec avant le passage par la résonance, une spirale se déroulant à partir de (0,0), puis une évolution en quasi ligne droite correspondant au passage par la résonance. A ce point, dans la figure II.40, on voit que le maximum de la première oscillation correspond à un transfert total de population. Ensuite, on continue à reconnaître une spirale déformée, mais celle-ci ne s'enroule plus autour de la valeur asymptotique. L'interprétation en terme d'interférences est difficilement applicable à ces cas. En effet, à la fin du passage par la résonance, toute la population se retrouvant dans l'état excité, on ne peut plus transférer de façon non résonante de la population de

l'état fondamental vers l'état excité, et de ce fait on ne peut plus avoir interférence entre ces deux chemins. Ce que l'on observe ici se rapproche de plus en plus d'un transfert adiabatique de population. Dans la limite des fortes puissances, on a alors bien sûr un transfert adiabatique total de population sans plus aucune oscillation.

Après la première décroissance, la population est à nouveau transférée vers l'état excité de façon quasi totale, puis suit une nouvelle décroissance, etc...

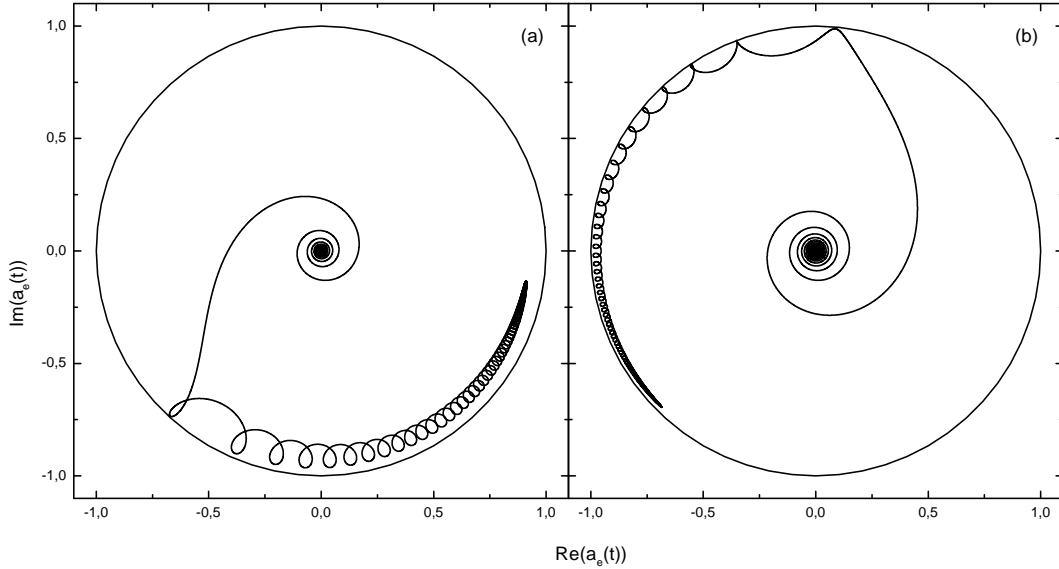


FIG. II.40 – Courbes théoriques montrant l'évolution temporelle de la population de l'état excité dans le plan complexe (pour des atomes situés sur l'axe du faisceau laser) :

(a) pour $\phi_p'' = -5,15 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$, $P = 50 \text{ mW}$

(b) pour $\phi_p'' = -8,27 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$, $P = 66 \text{ mW}$.

Pour des régimes de saturation intermédiaire, l'interprétation en terme d'interférences reste valable pourvu que, une fois passé par la résonance, une partie de la population reste dans l'état fondamental. Dans ce cas, on a toujours les interférences destructives, mais la partie constructive est quant à elle limitée par la valeur maximale 1 que peut atteindre la population (la spirale "rebondit" sur le cercle unité). De ce fait le contraste des oscillations est diminué. De plus comme une grande partie de la population est dans l'état excité, les interférences faisant intervenir le peu de population restée dans l'état fondamental auront un effet moindre.

4.3.2 Effet de la moyenne spatiale

Afin de simuler les effets de moyenne spatiale, il faut considérer le signal pompe-sonde dépendant de la position dans le profil des faisceaux pompe et sonde. Suivant leur position dans le faisceau, les atomes verront une intensité $I(R)$ différente. Le signal pompe-sonde

est alors le résultat de l'intégration suivante (en supposant un faisceau laser cylindrique) :

$$S = \int_0^{\infty} S(I(R))2\pi R dR \quad (\text{II.84})$$

La quantité $I(R)$ étant le produit des intensités des faisceaux pompe et sonde : $I(R) = I_s I_p = I_{os} I_{op} e^{-(R/\rho_s)^2} e^{-(R/\rho_p)^2}$ pour des faisceaux gaussiens. On peut alors se ramener à une intégrale sur I :

$$S = \pi \rho^2 \int_0^{I_o} \frac{S(I)}{I} dI \quad (\text{II.85})$$

avec $I_o = I_{os} I_{op}$ et $1/\rho^2 = 1/\rho_s^2 + 1/\rho_p^2$. Cette dernière intégrale peut s'intégrer par la méthode des trapèzes. L'intégrale est réalisée en effectuant une boucle sur l'intensité pompe I_p . Pour chaque valeur de I_p on déduit la distance R correspondante : $R = \rho_p \sqrt{\ln I_{op}/I_p}$, d'où l'intensité de la sonde $I_s = I_{os} e^{-(\rho_p/\rho_s \sqrt{\ln I_{op}/I_p})^2}$. Pour chaque valeur de l'intensité, le signal pompe-sonde est calculé par intégration numérique de l'équation de Schrödinger. On obtient ainsi le signal total $S_{th}(\tau)$. Afin de déterminer les paramètres donnant le meilleur accord avec l'expérience, on calcule la fonction Err :

$$Err(\tau_0, \rho_p, \phi_p'', \alpha, \beta) = \sum_{k=1}^{n_\tau} (S_{exp}(\tau_k) - (\alpha S_{th}(\tau_k - \tau_0, R, \phi_p'') + \beta))^2 \quad (\text{II.86})$$

que l'on cherche à minimiser. Le rayon ρ_s est choisi égal à ρ_p . Les paramètres α et β sont déterminés par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Err(\tau_0, R, \phi_p'', \alpha, \beta)}{\partial \alpha} = 0 &\Rightarrow \alpha = \frac{\sum S_{th} S_{exp} - \frac{\sum S_{th} \sum S_{exp}}{n_\tau}}{\sum S_{th}^2 - \frac{(\sum S_{th})^2}{n_\tau}} \\ \frac{\partial Err(\tau_0, R, \phi_p'', \alpha, \beta)}{\partial \beta} = 0 &\Rightarrow \beta = \frac{\sum S_{exp} - \alpha \sum S_{th}}{n_\tau} \end{aligned} \quad (\text{II.87})$$

Le rayon ρ_p , le décalage temporel τ_0 et la dérive de fréquence ϕ_p'' qui minimisent Err sont obtenus à l'aide d'un algorithme de minimisation^h. La figure II.41 montre le résultat de l'ajustement pour les courbes expérimentales de la figure II.39.

Les paramètres obtenus sont pour la courbe (a) : $\rho_p = 1,3$ mm et $\phi_p'' = -5,12 \cdot 10^5$ fs² et $\rho_p = 1,6$ mm et $\phi_p'' = -8,23 \cdot 10^5$ fs² pour la courbe (b). Les valeurs de ϕ_p'' diffèrent par moins de 3% de celles déduites de la mesure de la distance entre les réseaux. Compte tenu de la difficulté à mesurer précisément les rayons, les valeurs obtenues par la procédure de minimisation restent correctes (la valeur estimée du rayon expérimental est de 2 mm). L'accord obtenu avec les courbes expérimentales est très bon. Les contrastes notamment, sont mieux reproduits que par les simulations de la figure II.39. Ceci se comprend facilement en regardant la figure II.42. Sur cette figure sont représentées les courbes correspondant à $\rho_p = 1,6$ mm et $\phi_p'' = 8,23 \cdot 10^5$ fs² pour les différentes énergies prises en compte pour la moyenne. Ces énergies vont de 12 à 66 μ J. Plus l'énergie est importante et plus le flanc de montée devient raide. Le premier maximum se décale ainsi peu à peu vers les délais

^hProgramme "Subplex" écrit par T. Rowan obtenu sur <http://www.netlib.org>. [105]

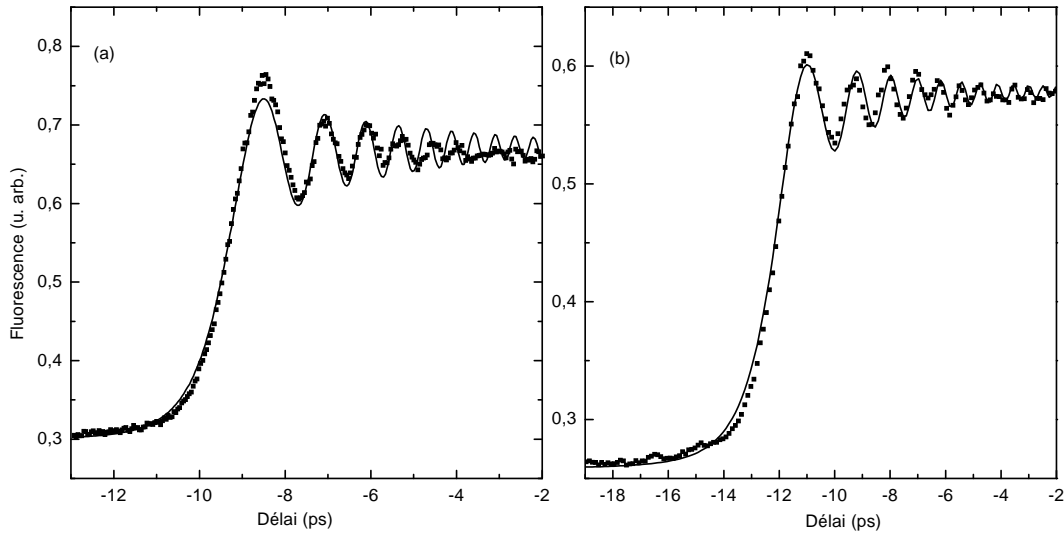


FIG. II.41 – *Signal pompe-sonde expérimental (carrés) obtenu pour les paramètres suivants : (a) La durée de l'impulsion pompe est 14 ps pour une puissance moyenne $E=50 \mu\text{J}$, $\lambda_p = 801,4 \text{ nm}$.*

(b) durée de 23 ps, $E=66 \mu\text{J}$ et $\lambda_p = 800 \text{ nm}$.

Les courbes théoriques (trait plein) sont obtenues par intégration numérique de l'équation de Schrödinger en prenant en compte la moyenne sur le profil spatial des faisceaux.

négatifs, ainsi que les maxima suivants. Cela implique que pour un délai donné, suivant l'énergie, les oscillations ne sont pas en phase. Lorsqu'on somme ces courbes on a donc une perte de contraste.

Le contraste plus faible a donc deux origines en régime non perturbatif. La première est due au dépeuplement important de l'état fondamental conduisant à des interférences moindres. La deuxième origine vient du fait que, à cause du profil en intensité des faisceaux, on somme les transitoires cohérents obtenus pour des énergies différentes.

4.4 Analogie avec l'optique : diffraction de Fresnel

4.4.1 Rappel et analogie

La diffraction d'une onde lumineuse par un diaphragme plan peut être décrite dans l'approximation de Fresnel. Dans cette approximation la distance d'observation est supposée grande devant la taille du diaphragme et l'angle sous lequel est fait l'observation petit. Lorsque le diaphragme est une ouverture rectangulaire, l'onde diffractée s'exprime à partir des intégrales de Fresnel $S(x) = \int_0^x dt \sin(\frac{\pi t^2}{2})$ et $C(x) = \int_0^x dt \cos(\frac{\pi t^2}{2})$. La représentation de S en fonction de C est une double spirale, la spirale de Cornu. La forme des spirales associées aux transitoires cohérents rappelle les spirales de Cornu associées à la diffraction de Fresnel (cf. Eq. II.52). En fait, la forme intégrale de l'amplitude de probabilité est analogue à l'intégrale décrivant la diffraction d'une onde monochromatique par un écran plan

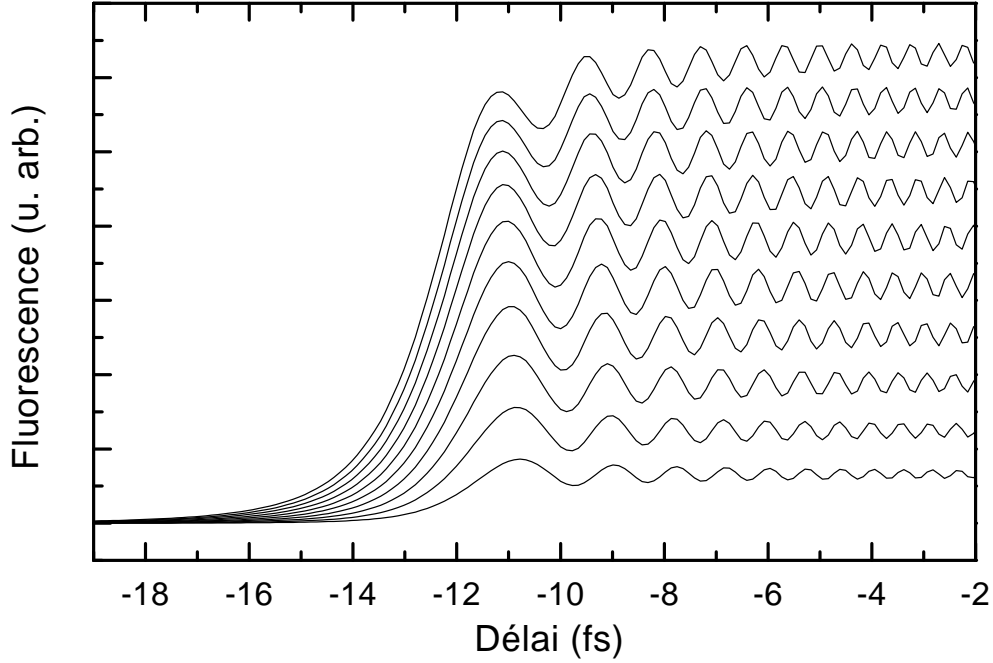


FIG. II.42 – *Signal pompe-sonde théorique obtenu par intégration numérique de l'équation de Schrödinger. Ces courbes correspondent aux différentes intensités utilisées pour effectuer la moyenne représentée sur la figure II.41.(b).*

dans l'approximation de Fresnel [106] :

$$I(R, \theta, x) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dx T(x) e^{-i\frac{k}{2R}x^2} e^{-ikx\sin\theta} \right|^2 \quad (\text{II.88})$$

avec le nombre d'onde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $T(x)$ la transmission de l'écran plan (ou la forme de l'onde dans ce plan). Le point d'observation de cette diffraction étant situé à une distance R formant un angle θ avec l'axe z . En réécrivant l'équation II.52 sous la forme :

$$e(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt' h(t-t') e^{-(t'/\tau_{Lp})^2 - i\alpha_p t'^2 - i\delta_p t'} \quad (\text{II.89})$$

avec $h(t-t') = 1$ si $t' < t$ et 0 sinon, l'analogie est donnée par :

$$\begin{aligned} x &\rightarrow t' \\ T(x) &\rightarrow h(t-t') e^{-(t'/\tau_{Lp})^2} \\ \alpha_p &\rightarrow \frac{k}{2R} \\ \delta_p &\rightarrow k\sin\theta \end{aligned} \quad (\text{II.90})$$

La transmission est alors l'équivalent d'un bord d'écran interceptant le waist d'un faisceau gaussien. L'observation de la figure de diffraction se fait en un point (R, θ) en fonction de

la position du bord de l'écran. Dans la limite où $\phi'' \rightarrow \infty$, on a $\alpha \sim (2\phi'')^{-1}$, la distance R d'observation est donc l'équivalent direct de ϕ'' (cf. figure II.43). L'angle θ d'observation détermine quant à lui si l'on se trouve à ou hors résonance. L'observation de l'intensité diffractée en fonction de la position du bord de l'écran reproduit alors la forme de la population de l'état excité.

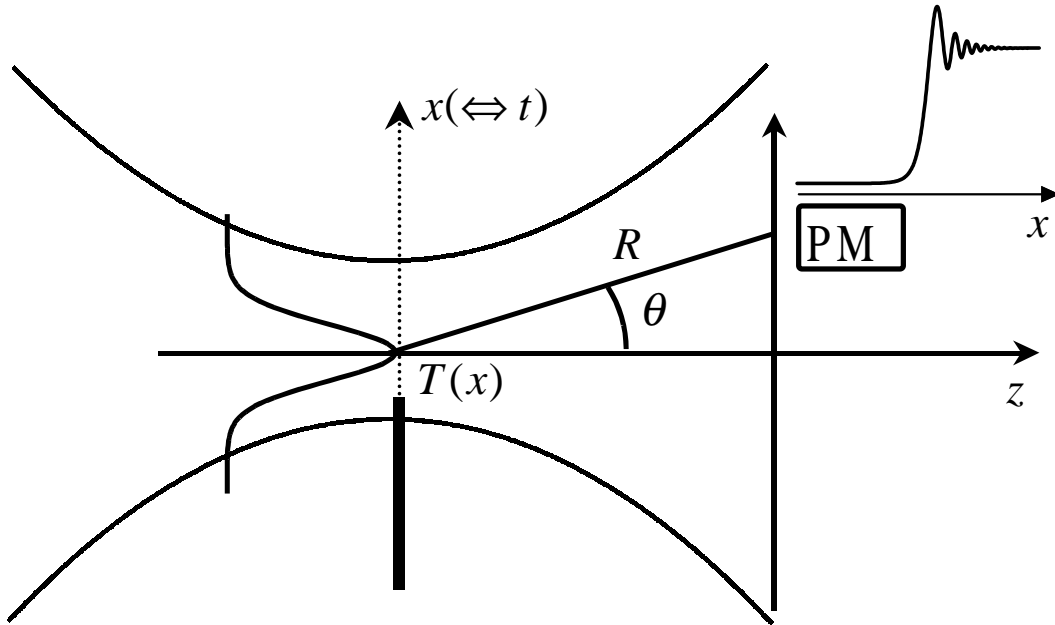


FIG. II.43 – Analogie des transitoires cohérents avec la diffraction de Fresnel

4.4.2 Zone de Fresnel et mise en forme d'impulsions

D'après le principe de Huygens-Fresnel, on peut considérer la lumière se propageant de proche en proche, chaque élément de surface atteint par la lumière se comportant comme une source secondaire qui émet des ondelettes sphériques dont l'amplitude est proportionnelle à l'élément de surface. L'amplitude complexe de l'onde lumineuse en un point est alors la somme de toutes les amplitudes secondaires. L'amplitude au point considéré est alors le résultat de l'interférence des sources secondaires. Sous forme intégrale, l'amplitude au point P est donnée par [106] :

$$A(P) = \int_{\Sigma} d\Sigma A_0(M) Q \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{II.91})$$

où M est un point de la surface Σ , $A_0(M)$ l'amplitude de l'onde au point M et Q un facteur d'inclinaison. Afin de calculer cette intégrale, Fresnel a proposé de séparer les différentes contributions de la surface en zones. Les zones sont définies par l'intersection de la surface avec des sphères de rayons OP , $OP + \frac{\lambda}{2}$, $OP + \frac{2\lambda}{2}$, ..., $OP + \frac{n\lambda}{2}$, ... (cercles en pointillés de la figure II.44). Lorsque l'onde initiale est une onde sphérique (*i.e.* la surface Σ est une

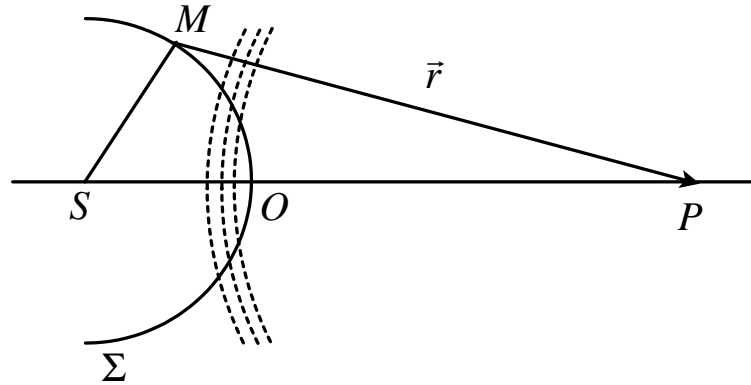


FIG. II.44 – Zones de Fresnel

sphère), l'amplitude au point P s'écrit [107] :

$$A(P) = \sum_n A_0 \frac{e^{ikSP}}{SP} (-1)^n b_n \quad (\text{II.92})$$

où b_n est un facteur d'inclinaison. Cette expression fait ressortir deux types de contributions ayant des vibrations en opposition de phase : pour n pair la phase vaut 0 tandis que pour n impair elle vaut π . De plus l'intensité issue de la première zone de Fresnel est quatre fois plus grande que l'intensité provenant de l'ensemble des zones. Partant de là on peut construire un réseaux zoné. Ce réseau peut être un simple masque, ayant la forme de l'onde au point où il est placé et constitué de cercles concentriques. Les rayons des cercles ont une épaisseur correspondant à la taille des zones de Fresnel correspondant au point P et sont opaques pour les zones paires. Seules les amplitudes provenant des zones impaires sont transmises et elles interfèrent constructivement au point P . Un tel "réseau zoné" focalise l'onde incidente au point P .

On peut de même "focaliser" l'amplitude de probabilité d'être dans l'état excité. Il suffit pour cela de construire l'équivalent d'un réseau zoné pour l'impulsion pompe. Ce réseau est réalisé en découpant l'impulsion pompe dans le domaine temporel afin de ne garder que les parties constructives des interférences des transitoires cohérents et ainsi avoir un transfert de population plus grand. Nous avons simulé cet effet pour une excitation résonante, une pompe avec une dérive de fréquence $\phi'' = -5 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$ et $\tau_{0p} = 100 \text{ fs}$. La population est obtenue par résolution numérique de l'équation de Schrödinger en s'assurant que l'on reste en régime perturbatif. Le champ de l'impulsion pompe est annulé à chaque fois que la population de l'état excité diminue. Le résultat est présenté figure II.45. Quatre situations sont tracées : champ pompe sans modification et avec 1, 3 et 7 trous. L'intensité de la pompe est tracée dans l'encart (b). Les courbes correspondantes de l'évolution temporelle de la population de l'état excité sont tracées en (d) et la représentation dans le plan complexe en (c). Tant que le champ n'est pas découpé, l'évolution temporelle de la population ne change pas. Par contre après le premier maximum, si le champ est annulé, alors la population ne varie plus. Lorsque à nouveau le champ est non nul, la population recommence à augmenter et ainsi de suite. Finalement, la population finale, lorsqu'on an-

nule le champ à chaque fois que les interférences sont destructives, est 2 fois plus grande que si le champ est gardé intact.

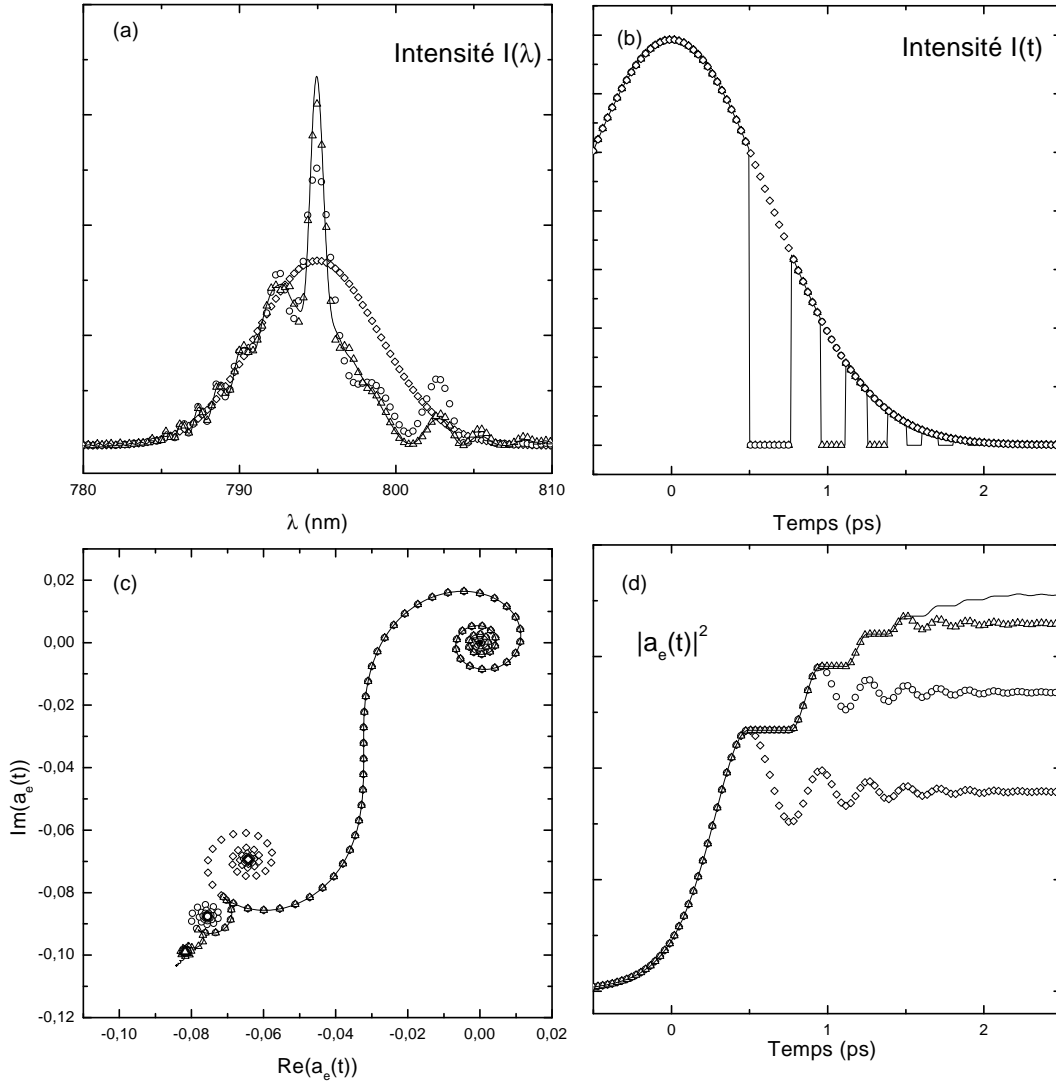


FIG. II.45 – *Equivalent des zones de Fresnel dans le domaine temporel appliqué aux transitions cohérentes. L'impulsion pompe a une dérive de fréquence $\phi'' = -5.10^5 \text{ fs}^2$ et une durée $\tau_{0p} = 100 \text{ fs}$. La population est obtenue par résolution numérique de l'équation de Schrödinger. Le champ de l'impulsion pompe est annulé à chaque fois que la population de l'état excité diminue.*

- (a) *Transformée de Fourier du champ de l'impulsion pompe*
- (b) *Intensité de l'impulsion pompe*
- (c) *Amplitude probabilité de l'état excité dans le plan complexe*
- (d) *Population de l'état excité en fonction du temps.*

Le fait que l'on parvienne à augmenter la population implique nécessairement un changement dans le spectre de l'impulsion. En effet, pour une transition à un photon et

dans le régime perturbatif, la population finale est proportionnelle à l'intensité spectrale à la fréquence de la transition. A l'augmentation de la population doit donc correspondre une augmentation de l'intensité spectrale à la fréquence de la transition. C'est effectivement ce qui est observé figure II.45 (a) où sont tracés les spectres en intensité correspondant aux différents champs.

Or les techniques de mise en forme d'impulsion agissent dans le domaine spectral en jouant sur les phases des différentes composantes spectrales. La démonstration expérimentale de cet effet demande donc soit un système actif permettant d'amplifier certaines fréquences, soit de réaliser l'expérience avec une impulsion découpée et ensuite de renormaliser.

4.5 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie comment s'effectue le transfert de population du niveau fondamental vers un niveau excité lors de l'excitation par une impulsion à dérive de fréquence. La population du niveau excité est sondée de proche en proche par une impulsion sonde beaucoup plus courte. Nous avons pu montrer expérimentalement que ce transfert de population est accompagné de transitoires cohérents : la population finale est atteinte après un régime transitoire caractérisé par de fortes oscillations.

Dans le régime perturbatif, ces oscillations s'interprètent en termes d'interférence entre des chemins d'excitation résonnants et non-résonnant. L'amplitude de probabilité transférée lors du passage par la résonance interfère avec les amplitudes de probabilité transférées après la résonance.

Lorsque la densité de puissance augmente, l'analyse des résultats expérimentaux requiert une prise en compte des effets de moyenne spatiale. Ces effets de moyenne spatiale sont d'une importance particulière dès lors que l'on atteint le régime de saturation.

On peut situer cette expérience par le tableau ci dessous :

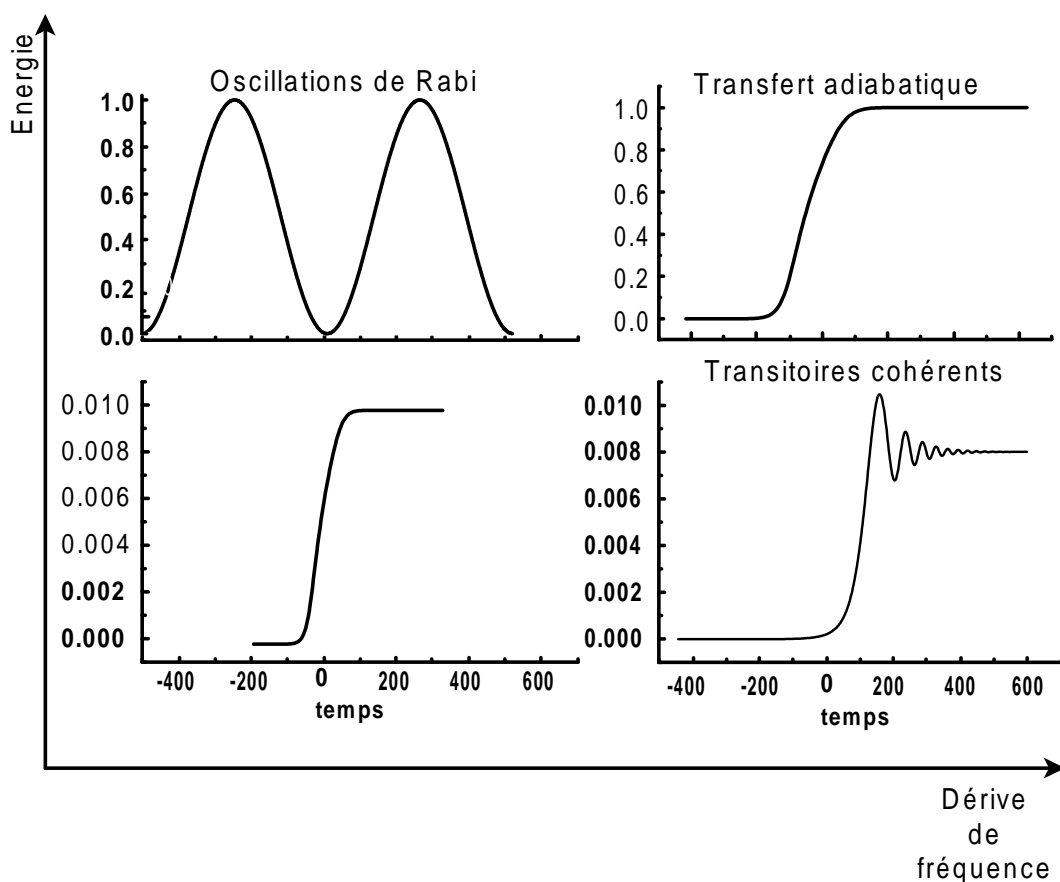


FIG. II.46 –

Suivant les gammes d'énergie et de dérive de fréquence, on peut distinguer quatre grandes familles. En régime de champs faible et sans dérive de fréquence, la population est

transférée de façon perturbative. Lorsque on augmente l'énergie de l'impulsion, la population oscille au cours du temps : ce sont les oscillations de Rabi. Le passage adiabatique fait intervenir des fortes dérives de fréquence associées à une forte intensité. Le régime des transitoires cohérents est intermédiaire entre le transfert adiabatique et le régime de champs faible en l'absence de dérive de fréquence.

Nous avons donné une analogie entre ces transitoires cohérents et la diffraction de Fresnel. Dans cette analogie, la variable spatiale dans la diffraction est l'équivalent de la variable temporelle. Cette analogie suggère la possibilité de réaliser un réseau zoné dans le domaine temporel afin de "focaliser" la population de l'état excité. La population finale atteinte reste la même (puisque'il s'agit d'une transition à un photon), mais elle est atteinte sans transitoires cohérents. On peut ainsi, à partir d'impulsions mises en forme, modifier le transfert de population.

Les expériences sur l'acétylène décrites dans le chapitre III sont à l'origine de cette étude de transfert de population par une impulsion à dérive de fréquence. Le but de ces expériences est l'exploration par la technique pompe-sonde de la dynamique d'états avec des durées de vie du même ordre de grandeur ou plus courte que les impulsions pompe et sonde. La question s'est alors posée de l'influence de la dérive de fréquence des impulsions pompe et sonde sur la forme des signaux obtenus. Nous avons montré dans cette partie que même si les oscillations caractéristiques des transitoires cohérents n'étaient plus visibles dès lors que la durée de vie est suffisamment courte, il n'en reste pas moins qu'une dérive de fréquence de l'impulsion pompe, même faible, peut influencer fortement la forme des signaux pompe-sonde. La détermination de durées de vie courtes (c'est à dire du même ordre de grandeur ou plus courtes que la durée de crosscorrélacion des impulsions pompe et sonde) nécessite, même en l'absence de dérive de fréquence, une déconvolution du signal pompe-sonde. Cette dernière doit être faite avec d'autant plus de prudence que les impulsions utilisées possèdent des dérives de fréquence (souvent difficilement caractérisées dans le domaine UV-VUV). Le modèle utilisé pour rendre compte de ces effets reste simple (pas de prise en compte d'éventuels effets de cohérence tels que la création et la propagation d'un paquet d'onde). Il permet cependant d'attirer l'attention sur l'importance de la caractérisation des impulsions afin de pouvoir tirer des informations quantitatives fiables de signaux pompe-sonde.

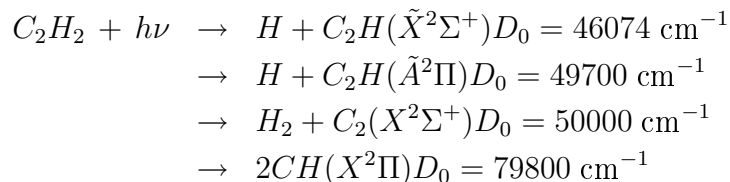
Chapitre III

PRÉDISSOCIATION DE L'ACÉTYLÈNE AUTOUR DE 9,3 EV

III.1 Introduction :

L'acétylène a été la première fois synthétisée en 1836 par Edmund Davy. Les premières études expérimentales de spectroscopie d'absorption de l'acétylène dans le domaine de l'ultraviolet datent de 1931 [108], suivies d'études dans le VUV en 1935 [109]. Ces dernières révèlent la présence de nombreuses bandes diffuses associées à la prédissociation de la molécule.

La forte prédissociation de l'acétylène dans le domaine VUV est d'une importance particulière pour la photochimie du milieu interstellaire. Elle est en effet la troisième molécule la plus abondante du milieu interstellaire après H_2 et CO . Sa dissociation par absorption d'un photon VUV est considérée comme une des premières étapes vers la formation de chaînes carbonées, candidates potentielles pour l'explication des bandes diffuses observées dans l'infrarouge. Un des principaux produits de dissociation est en effet le radical C_2H qui, dans les modèles de chimie interstellaire, est un des précurseurs à la formation de chaînes carbonées. Les différentes voies de dissociation de l'acétylène et leurs seuils énergétiques d'apparition sont [110] :



Il existe de plus un isomère stable [111], le vinylidène, dont la conformation d'équilibre est : $C \equiv C \begin{smallmatrix} /H \\ \backslash H \end{smallmatrix}$. L'état fondamental se trouve environ 2 eV plus haut que l'état fondamental de l'acétylène. La barrière d'isomérisation entre ces deux isomères dans l'état fondamental est estimée être faible, comprise entre 0 et 0,26 eV.

Une des motivations de l'étude de l'acétylène dans le domaine VUV est donc de comprendre et quantifier sa prédissociation afin de valider ou d'invalidier ces modèles. Mais l'acétylène est aussi une molécule modèle. Sa simplicité relative en fait en effet une candidate idéale pour l'étude des processus moléculaires, par exemple l'effet Renner-Teller.

Nous avons réalisé trois expériences pour tenter de mieux comprendre la prédissociation des états de l'acétylène dans la région VUV allant de 74500 à 75800 cm^{-1} et correspondant au supercomplexe $3d - 4s$.

Nous présenterons dans un premier temps les expériences réalisées en collaboration avec D. Gauyacq au LPPM à Orsay. Il s'agit d'expériences d'ionisation multiphotonique résonante (REMPI 3+1) réalisées avec un laser à colorant. Nous avons collecté les spectres de photoélectrons résultant de l'ionisation des états compris entre 74500 et 75800 cm^{-1} pour les molécules C_2H_2 et C_2D_2 . Ces états sont atteints par une transition à trois photons et ionisés par un quatrième photon (REMPI 3+1). Cette expérience nous a permis de mieux comprendre l'interaction entre les états de Rydberg et de valence dans cette région. Les spectres de photoélectrons obtenus, de par leur nature très différente, nous permettent aussi, pour les expériences pompe-sonde réalisées à Lund, d'identifier les états excités. Il est à noter que la principale difficulté d'analyse de ces spectres de photoélectrons est le couplage Renner-Teller qui caractérise l'état fondamental de l'ion

Au laboratoire à Toulouse, nous avons mené des expériences pompe-sonde, l'étape pompe étant réalisée par une transition à trois photons vers l'état de Rydberg $\tilde{F}0_0^0$. Seul le signal d'ion parent était collecté.

Enfin, au Lund Laser Center en Suède dans le groupe d'A. L'Huillier, nous avons réalisé des expériences pompe-sonde, l'étape pompe ne faisant intervenir cette fois qu'un seul photon dans le domaine VUV (autour de 132 nm). Le signal d'ion et le spectre de photoélectrons ont été collectés en fonction du délai entre les impulsions pompe et sonde pour les deux molécules C_2H_2 et C_2D_2 . De plus deux longueurs d'onde proches ont été utilisées, donnant lieu à des résultats très différents. Le fait d'avoir accès aux spectres de photoélectrons s'est révélé primordial dans cette étude.

Ces études résolues en temps ne permettent pas pour autant d'élucider tout le processus de prédissociation. Dans les expériences menées nous n'avons en effet accès qu'aux premiers temps de la dynamique. Dans la mesure où nous ne pouvions détecter que les ions parents ou les photoélectrons issus des ions parents^a, nous sommes incapables de dire si la molécule se dissocie ou si par un réarrangement intramoléculaire elle devient impossible à ioniser.

Dans ces études pompe-sonde, l'impulsion pompe prépare un état initial (ou encore état d'ordre zéro pour "zeroth order state"). L'information à laquelle nous avons accès par l'ionisation de l'ion parent est en fait le temps de sortie de l'amplitude de probabilité de la zone Franck-Condon d'ionisation, ou, à travers l'évolution du spectre de photoélectrons au changement de zone Franck-Condon.

D'autres équipes ont par contre étudié la prédissociation de l'acétylène en s'intéressant aux voies de sortie. Löffler *et al* [110, 112] ont réalisé la spectroscopie de l'acétylène en détectant le fragment H . Dans leurs expériences un laser nanoseconde VUV amène l'acétylène dans les états prédissociés par absorption d'un photon VUV. Un deuxième laser est centré sur la transition Lyman α de l'hydrogène à 121,6 nm. Finalement un laser UV (365 nm) permet d'amener les atomes d'hydrogène dans des états de Rydberg métastables. Ceux-ci volent alors librement jusqu'à une zone où l'application d'un champ électrique permet l'ionisation et la détection des fragments H . La distribution d'énergie cinétique

^aL'ionisation des fragments nécessite une deuxième impulsion VUV

du fragment H permet alors de remonter à la distribution d'énergie interne du fragment C_2H . Les auteurs, par des études en fonction de l'orientation de la polarisation du laser VUV par rapport à l'axe du détecteur, ont pu identifier, pour certains états, deux voies de dissociation menant aux fragments $C_2H + H$. L'une d'elle mène à des fragments C_2H avec une énergie interne localisée sur certains modes de vibration, et est très directive en angle de fragmentation. Pour l'autre par contre la fragmentation est isotrope et l'énergie interne est distribuée sur tous les modes. La première est associée à une prédissociation rapide, tandis que la seconde est interprétée comme une prédissociation lente après une redistribution statistique de l'énergie dans l'acétylène.

Notons que par une expérience récente le groupe de D. Gauyacq a montré que la voie de dissociation $H_2 + C_2$ présente une barrière de potentiel au delà de la limite d'ionisation [113]. Ceci nous ramène donc à seulement deux voies de dissociation, impliquant toutes deux la production du fragment C_2H .

Nous avons donc d'un côté les expériences pompe-sonde sur les ions parents qui permettent d'avoir accès aux tout premiers temps de la dynamique et d'un autre côté des expériences permettant de connaître la distribution énergétique finale des produits. Le problème est alors d'établir un scénario cohérent qui permette de concilier ces observations.

III.2 Spectroscopie :

L'acétylène C_2H_2 est une molécule linéaire dans son état fondamental $^1\Sigma_g^+$, elle possède 14 électrons répartis comme suit dans les orbitales moléculaires :

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^0 \quad (\text{III.1})$$

Les deux premières orbitales représentent le coeur de la molécule (elles correspondent aux orbitales $1s$ des atomes de carbone). La triple liaison $C \equiv C$ est formée par les orbitales $3\sigma_g$ et $1\pi_u$ tandis que la combinaison des orbitales $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$ est responsable des liaisons $C-H$. En ne considérant que les 10 électrons de valence, l'atome semi-unifié correspondant à l'acétylène est le Néon :

$$\begin{array}{l} Ne \quad (1s)^2(2s)^2 \quad (2p)^6 \\ C_2H_2 \quad \dots(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2 \quad (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4 \end{array}$$

La promotion d'électrons de valence vers la première orbitale moléculaire inoccupée définit les premiers états de valence excités :

$$\begin{array}{l} \dots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4 \rightarrow (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^1 \\ \dots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4 \rightarrow (3\sigma_g)^1(1\pi_u)^4(1\pi_g)^1 \\ \dots(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4 \rightarrow (3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2 \end{array}$$

Les états de valence ont en général une géométrie d'équilibre pliée *trans* ou *cis* : le premier état de valence \tilde{A}^1A_u a par exemple une géométrie d'équilibre pliée en *trans*. Le tableau III.1 donne les corrélations des représentations irréductibles pour les trois géométries *trans*, *cis* et linéaire. Cependant, la géométrie d'équilibre peut aussi être non-plane, comme l'ont

C_{2h} <i>trans</i>	$D_{\infty h}$	C_{2h} <i>cis</i>
A_g	Σ_g^+	A_1
B_g	Σ_g^-	B_1
B_u	Σ_u^+	B_2
A_u	Σ_u^-	A_2
$A_u + B_u$	Π_u	$A_1 + B_1$
$A_g + B_g$	Π_g	$A_2 + B_2$
$A_u + B_u$	Δ_u	$A_2 + B_2$
$A_g + B_g$	Δ_g	$A_1 + B_1$
$A_u + B_u$	Φ_u	$A_1 + B_1$

TAB. III.1 – Corrélations des représentations irréductibles dans les trois groupes de symétrie C_{2h} , $D_{\infty h}$ et C_{2h} d'après [114].

reporté Lundberg *et al* pour l'état de valence \tilde{E} dont la géométrie d'équilibre est pliée en *cis* avec les atomes d'hydrogène légèrement hors plan [115]. Ce dernier point sera discuté dans la partie III.3 (REMPI-Orsay), où nous remettons en cause les conclusions de Lundberg, nos observations convergeant plutôt vers une géométrie *trans* de l'état \tilde{E} .

Les états de Rydberg sont eux définis par la promotion d'un électron de valence vers une orbitale moléculaire non-liante très excitée, à laquelle on associe un caractère atomique, par analogie avec les états de Rydberg hydrogénoïdes. On considère en première approximation que l'électron de Rydberg étant sur une orbitale éloignée du coeur ionique, il n'est soumis qu'au potentiel coulombien central du coeur ionique. Les états de Rydberg sont donc construits à partir du coeur ionique $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^3$ plus une orbitale atomique (n, l, λ) (λ est la projection de l sur l'axe CC de la molécule). Ce modèle est amélioré en introduisant le défaut quantique $\delta_{l,\lambda}$, qui permet de tenir compte des collisions électron-coeur. Il correspond à un déphasage de la fonction d'onde radiale de l'électron de Rydberg. Dans ce modèle les énergies des états de Rydberg sont données par :

$$T_{n,l,\lambda} = T_{\infty} - \frac{Z^2 R_y}{(n - \delta_{l,\lambda})^2} \quad (\text{III.2})$$

où T_{∞} est la limite de convergence des états de Rydberg (c'est la limite d'ionisation pour les états qui nous intéressent), n est le nombre quantique principal et l le moment angulaire de l'électron. L'ion ayant une géométrie d'équilibre linéaire, et l'électron de Rydberg participant peu à la liaison $C \equiv C$, on s'attend à trouver une géométrie d'équilibre linéaire pour les états de Rydberg. Les états de Rydberg sont définis pour $n > n_0$ où n_0 est le nombre quantique principal des dernières orbitales de l'atome semi-unifié correspondant à l'acétylène. $n_0 = 2$ pour le néon, et les premiers états de Rydberg de l'acétylène commencent à partir de $n = 3$. L'excitation de l'électron vers des orbitales de Rydberg non-liantes conduit de plus à une élongation de la distance d'équilibre $C \equiv C$ dans les états de Rydberg.

Le groupe de symétrie de l'état fondamental est $D_{\infty h}$. Les douze degrés de liberté des noyaux se décomposent en trois degrés de liberté de translation, deux de rotation et sept de vibrations. Dans cette symétrie les modes normaux sont au nombre de cinq et

sont représentés sur la figure III.1 en reprenant les notations de Herman [116]. Les modes de pliage ν_4 et ν_5 sont dégénérés dans cette géométrie $D_{\infty h}$. En effet on ne peut pas distinguer ces vibrations dans les plans (xz) et (yz) (cf. figure III.1). Nous reprenons la

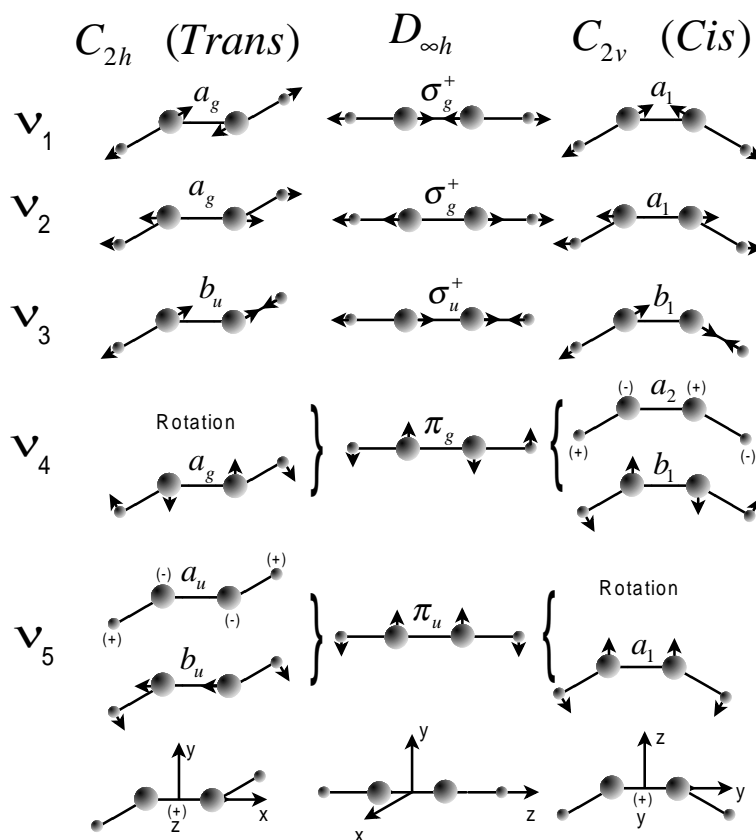


FIG. III.1 – Modes normaux de vibration de la molécule d'acétylène dans les trois géométries linéaire $D_{\infty h}$, *trans* (C_{2h}) et *cis* (C_{2v}) d'après [116] .

notation d'Herman pour la nomenclature des états et des modes de vibration. Les modes de vibrations excités sont notés $\nu_{n_i}^{n_f}$, où ν est le mode de vibration (*i.e.* 1, 2, 3...) n_i et n_f désignent le nombre de quanta excités dans ce mode respectivement dans l'état électronique de départ et dans l'état électronique excité. Ainsi, 4_0^2 signifie que l'on a deux quanta de vibration ν_4 dans l'état excité, et que cette transition est réalisée à partir du niveau vibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental. Dans nos études nous ne considérerons que les excitations depuis l'état électronique fondamental de l'ion dans son état vibrationnel le plus bas. En effet en supposant une température vibrationnelle de 300 K, la population du premier état vibrationnel excité n'est que de 5%^b en supposant une distribution de Boltzmann. Notons qu'en géométrie linéaire et *trans*, les modes anti-symétriques (*ungerade*) ν_3 et ν_5 ne peuvent être excités que par paire lors d'une excitation

^bL'énergie vibrationnelle la plus faible dans l'état électronique fondamental est de $E_{\nu_4}=609 \text{ cm}^{-1}$, ce qui nous donne une population du niveau $\nu_4=1$ égale à $e^{-E_{\nu_4}/k_B T} = 0,05$, avec $T=300 \text{ K}$ et k_B la constante de Boltzmann.

depuis l'état fondamental g pour respecter la règle de sélection $u \leftarrow g$ sur la fonction d'onde totale (vibrationnelle + électronique).

Un effet important dans la molécule d'acétylène est l'effet Renner-Teller. Il est dû au couplage entre les mouvements de pliage vibrationnels et électroniques. Lorsque la molécule s'écarte de la géométrie linéaire, le champ électrostatique des noyaux couple entre eux les mouvements vibrationnels de pliage et les mouvements des électrons. Cet effet se traduit par une levée de dégénérescence de l'état électronique dégénéré en configuration linéaire. On est alors au delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, les mouvements des noyaux et des électrons ne peuvent plus être traités indépendamment. Nous avons alors des états vibroniques caractérisés par un nouveau nombre quantique $K = |\pm \Lambda \pm l_\nu|$. Λ est la projection du moment cinétique électronique total sur l'axe de la molécule et l_ν est la projection du moment cinétique associé au mouvement de pliage, avec $l_\nu = \nu, (\nu - 2), (\nu - 4), \dots, 1$ ou 0 (ν est le nombre de quanta de vibration du mode excité ν_4 ou ν_5). Ainsi chaque niveau vibrationnel impliqué dans le couplage Renner-Teller apparaît sous forme de multiplet défini par les nombres quantiques K . La nomenclature des niveaux vibroniques est semblable à celle utilisée pour les molécules diatomiques, avec K qui remplace Λ .

L'effet Renner-Teller affecte notamment l'état fondamental de l'ion, ce qui complique l'étude des spectres de photoélectrons. Il a été étudié dans l'état fondamental de l'ion aussi bien expérimentalement [117–119] que théoriquement [120–125]. L'état fondamental de l'ion est un état de symétrie électronique ${}^2\Pi_u$ dégénéré ($\Lambda = \pm 1$). Pour les pliages relativement faibles, on peut considérer que le mouvement de vibration couple faiblement les mouvements des électrons à ceux des noyaux. Nous verrons dans la partie III.3 que l'effet Renner-Teller peut alors être traité comme une perturbation : en effet seuls les états vibrationnels de pliage les plus bas sont atteints dans l'ion (les facteurs Franck-Condon étant très défavorables pour exciter le pliage du fait de la géométrie linéaire de l'état fondamental de l'ion). Nous verrons aussi que seul le mode de pliage ν_4 (*trans*) exhibe un effet Renner-Teller notable.

La région énergétique que nous explorons s'étend de 74500 cm^{-1} à 76500 cm^{-1} , dans laquelle se situe le super-complexe de Rydberg $3d - 4s$ [126]. Dans cette gamme d'énergie trois états ont été observés : deux états de Rydberg $\tilde{D}^1\Pi_u 3d\sigma_g$ et $\tilde{F}^1\Sigma_u^+ 3d\pi_g$ et un état de valence \tilde{E} (cf. figure III.3). Ces trois états sont fortement prédissociés : leur observation aussi bien en absorption qu'en ionisation multiphotonique révèle des bandes diffuses. La figure III.2 illustre ceci à travers un spectre de fragment H obtenu par Löffler *et al* [110] et la figure III.3 par un signal REMPI (3+1) pour les deux isotopomères.

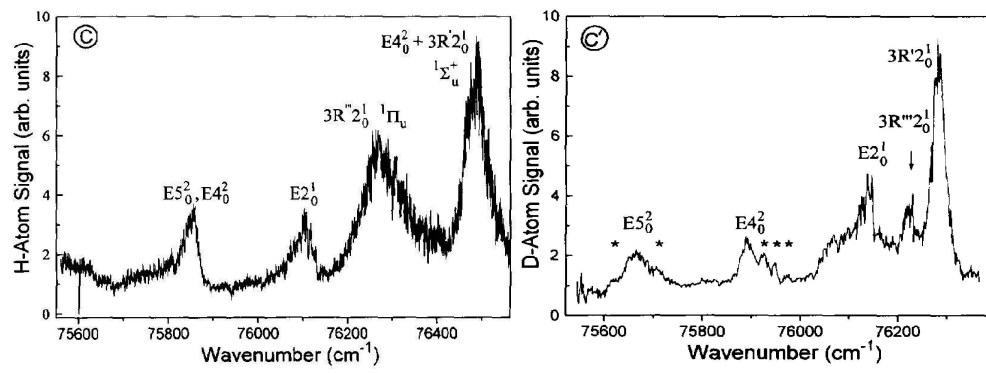
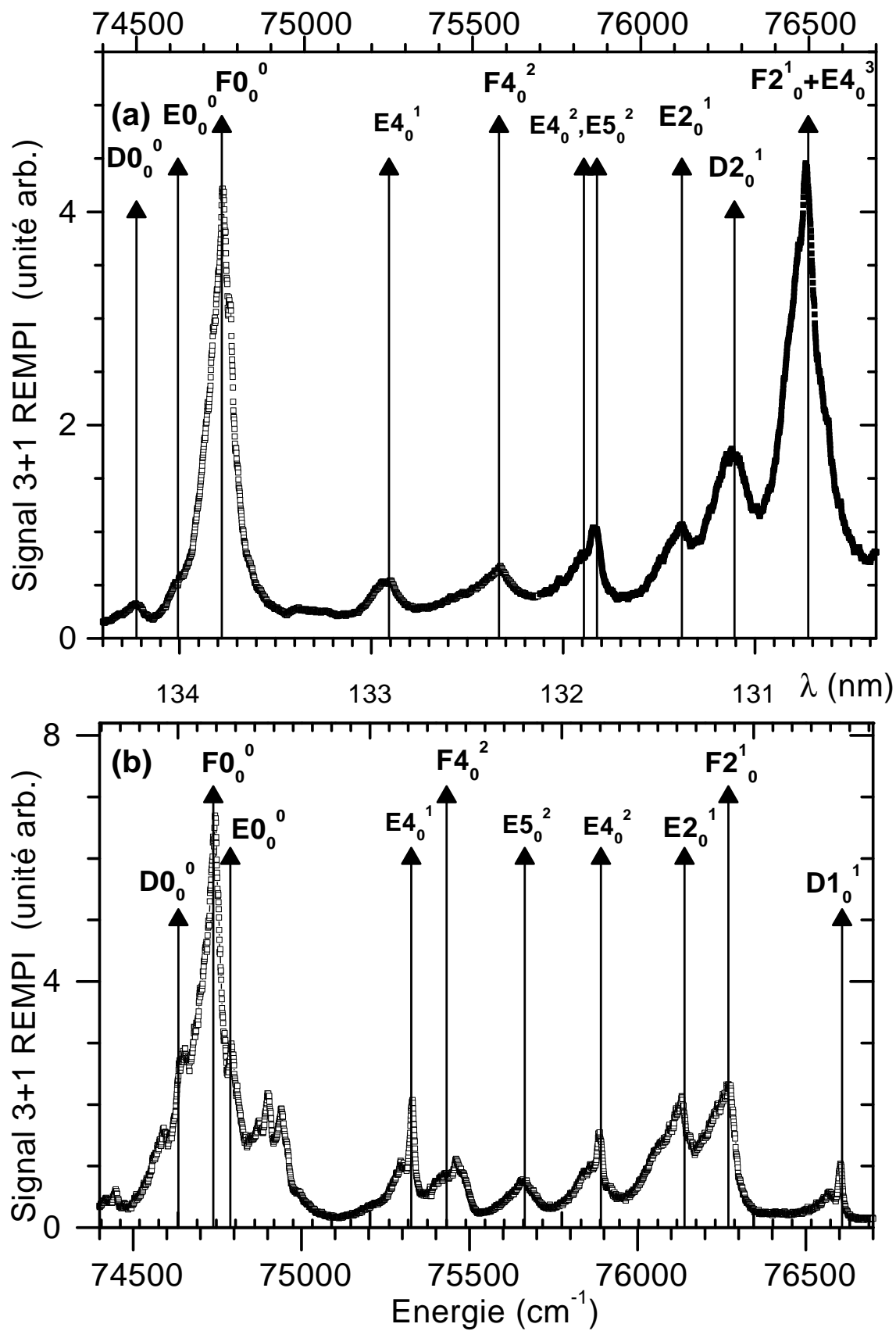


FIG. III.2 – Spectres de fragments H et D d'après [110].

FIG. III.3 – Signal (3+1) REMPI pour (a) C_2H_2 et (b) C_2D_2 (cf. partie III.3).

D'après les règles de Franck-Condon, l'état fondamental et les états de Rydberg étant linéaires, on ne s'attend à observer que des progressions vibrationnelles dans le mode ν_2 du fait de la légère augmentation de la distance d'équilibre. Aussi les états de Rydberg et l'état de valence sont-ils sans doute fortement mélangés, ce qui explique que l'on puisse exciter les modes de pliage des états de Rydberg (figure III.3) et ceux de l'ion lors de l'ionisation (cf. partie III.3).

Le tableau III.2 rassemble les états compris dans la gamme d'énergie entre 74500 cm^{-1} et 76500 cm^{-1} , avec leurs positions en énergie et leurs durées de vie déduites des largeurs des bandes mesurées par Löffler *et al* [110, 112] et de celles mesurées sur les spectres REMPI.

	État	Durée de vie	Position (cm^{-1})
C_2H_2	\tilde{X}	∞	
	$\tilde{D}0_0^0$		74500
	$\tilde{E}0_0^0$		74623
	$\tilde{F}0_0^0$	90 fs (b)	74754
	$\tilde{F}4_0^2$		75578
	$\tilde{E}5_0^2$	150 fs (a)	75831
	$\tilde{E}4_0^2$	150 fs (a)	75870
	$\tilde{E}2_0^1$	120 fs (a)	76122
	$\tilde{D}2_0^1$	60 fs (a)	76279
	$\tilde{F}2_0^1$	100 fs (a)	76498
C_2D_2	\tilde{X}	∞	
	$\tilde{D}0_0^0$		74634
	$\tilde{F}0_0^0$		74738
	$\tilde{E}0_0^0$		74789
	$\tilde{F}4_0^2$		75432
	$\tilde{E}5_0^2$	140 fs (a)	75664
	$\tilde{E}4_0^2$	210 fs (a)	75891
	$\tilde{E}2_0^1$	200 fs (a)	76139
	$\tilde{D}2_0^1$	270 fs (a)	76209
	$\tilde{F}2_0^1$	150 fs (a)	76270

TAB. III.2 – Positions en énergie d'après [116] et durées de vie déduites de la largeur des bandes (a) [110, 112] et (b) d'après les spectres REMPI.

Nous donnons dans la figure III.4 les courbes de potentiel *ab initio* des états singulet obtenues par Peric *et al* [114]. On voit sur la figure III.4(a) en fonction de la distance $C \equiv C$ que les courbes de potentiel les plus basses correspondant aux états \tilde{A} et \tilde{B} vont croiser à plus haute énergie les courbes de potentiel situées au dessus. Cependant dans la gamme d'énergie de nos études, la dissociation en $CH + CH$ n'est pas ouverte (voir Introduction).

Si on considère maintenant les courbes de potentiel en fonction de la distance $C-H$, aucun croisement n'est a priori possible. Si on considère l'état \tilde{F} de symétrie électronique $^1\Sigma_u^+$, on voit qu'en géométrie linéaire, le croisement avec les courbes des états \tilde{A} et \tilde{B} ne donnera lieu à aucun couplage : en effet dans cette géométrie linéaire, les états \tilde{A} et \tilde{B} ont des symétries différentes de celle de l'état \tilde{F} (respectivement Σ_u^- et Δ_u). Dans leur géométrie d'équilibre *trans*, les états \tilde{A} et \tilde{B} ont par contre pour symétrie électronique 1A_u et 1B_u . Or d'après le tableau III.1, la symétrie $^1\Sigma_u^+$ corrèle avec les symétries B_u en géométrie *trans* et B_2 en géométrie *cis*. Si l'état \tilde{B} est responsable de la prédissociation de l'état \tilde{F} , ce ne peut être qu'en dehors de la géométrie linéaire. Comme de plus dans la coordonnée $C-H$ aucun croisement n'est possible, la prédissociation via l'état \tilde{B} doit donc impliquer à la fois les coordonnées $C \equiv C$ et $C-H$ et l'angle de pliage α . Il faut cependant se rappeler que les courbes de potentiel de la figure III.4 en fonction des distances $C \equiv C$ et $C-H$ sont données pour la géométrie d'équilibre linéaire de l'état fondamental, et qu'elles peuvent être différentes en géométrie *trans* avec des distances d'équilibre différentes notamment.

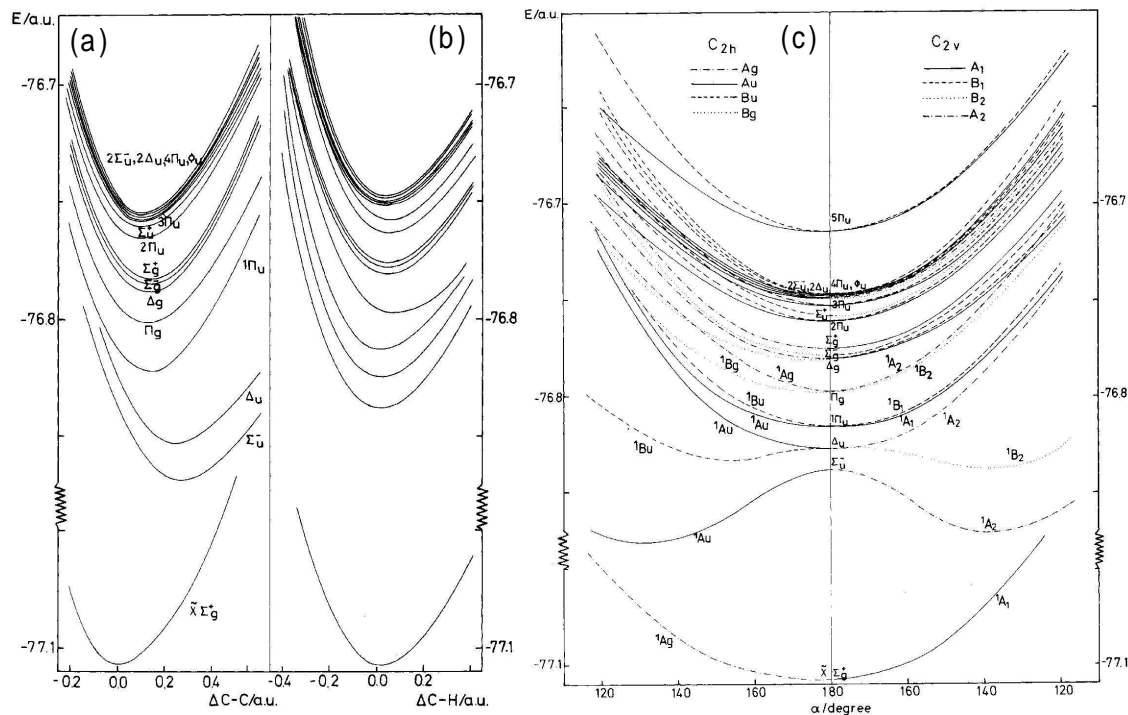


FIG. III.4 – Courbes de potentiel *ab initio* pour C_2H_2 d'après [114]. Les courbes de potentiel de gauche sont tracées en fonction de la variation des distances CC (a) et CH (b) autour de leurs valeurs d'équilibre pour une géométrie linéaire. Les courbes de potentiel à droite (c) sont tracées en fonction de l'angle de la liaison CH par rapport à la liaison CC .

Nous avons représenté schématiquement un tel processus pouvant mener à la dissociation sur la figure III.5.

Nous avons étudié les deux isotopomères C_2H_2 et C_2D_2 , à la fois dans le régime nanoseconde et lors des expériences pompe-sonde réalisées à Lund. Les deux isotopomères

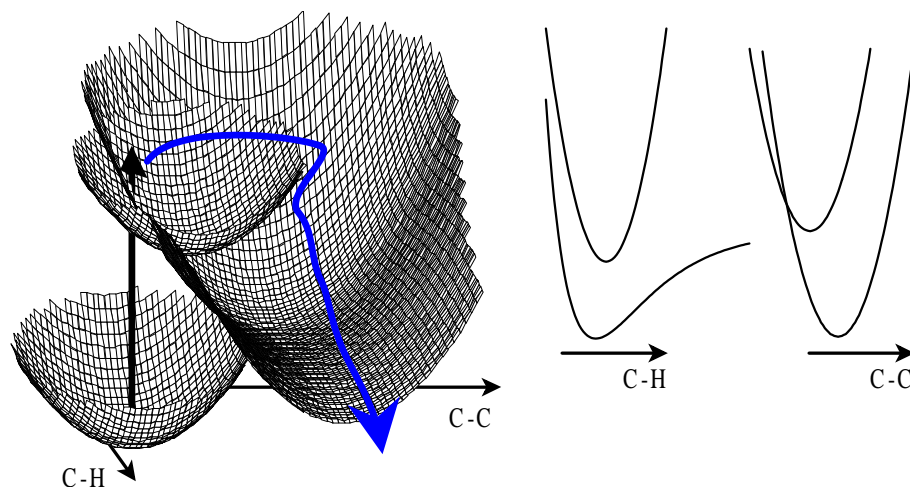


FIG. III.5 – Représentation schématique de la prédissociation.

doivent à priori exhiber les mêmes comportements. Cependant pour l'acétylène deutéré, de part sa masse plus grande, les temps caractéristiques des dynamiques sont plus longs, ce qui nous permet d'avoir une meilleure résolution de la dynamique lors des expériences pompe-sonde. Le fait d'avoir à la fois un signal pompe-sonde pour C_2H_2 et C_2D_2 nous permettra de plus de contraindre nos ajustements.

Le tableau III.3 rassemble les fréquences de vibration de l'état fondamental et des états \tilde{D} , \tilde{E} et \tilde{F} .

Le potentiel d'ionisation de C_2H_2 utilisé est $91971 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (il correspond à la valeur moyenne entre les deux composantes spin-orbite de l'état fondamental de l'ion) [130]. Celui de C_2D_2 est de $91987 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ [119].

	État	Symétrie	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
C_2H_2	\tilde{X}	$^1\Sigma_g^+$	3397 (a)	1982 (a)	3317 (a)	609 (a)	729 (a)
	\tilde{D}	$^1\Pi_u$	2746 (b)	1779 (b)			
	\tilde{E}		2801 (b)	1493 (b)		622 (b)	601 (b)
	\tilde{F}	$^1\Sigma_u^+$		1744 (b)		412 (b)	
$C_2H_2^+$	\tilde{X}	$^2\Pi_u$	3307 (d)	1829 (e)		694 (f) $\varepsilon_4 = 0,30$ (f)	775 (g) $\varepsilon_5 = 0$ (h)
C_2D_2	\tilde{X}	$^1\Sigma_g^+$	2717 (c)	1768 (c)	2455 (c)	509 (c)	538 (c)
	\tilde{D}	$^1\Pi_u$	1974 (b)	1575 (b)			
	\tilde{E}		2290 (b)	1356 (b)		544 (b)	440 (b)
	\tilde{F}	$^1\Sigma_u^+$		1541 (b)		347 (b)	
$C_2D_2^+$	\tilde{X}	$^2\Pi_u$	2572 (e)	1651 (e)		586 (i) $\varepsilon_4 = 0,3065$ (i)	569 (g) $\varepsilon_5 = 0$ (i)

TAB. III.3 – Fréquences de vibrations (en cm^{-1} et paramètres Renner-Teller (cf. partie III.3) tirés de :

(a) [127]

(b) [116]

(c) [128]

(d) [129]

(e) [119]

(f) [118], à comparer avec (704 cm^{-1} , $0,3065$) [124]

(g) voir partie III.3, à comparer avec 748 cm^{-1} [118] et 724 cm^{-1} [124] pour C_2H_2 et avec 532 cm^{-1} [122] pour C_2D_2

(h) [118], à comparer avec $0,0130$ [124]

(i) [122]

III.3 (3+1) REMPI-Photoelectron Spectroscopy of the (3d – 4s) supercomplexes of acetylene : The Rydberg-Valence coupling

(Article soumis au *Journal of Chemical Physics*)

Séverine Boyé, Sébastien Zamith, Andréa Campos, Valérie Blanchet and Dolores Gauyacq

3.1 Introduction

In this paper, photoelectron spectroscopy is performed to study the distortion of \tilde{F} and \tilde{D} Rydberg states of acetylene molecules by admixture with the \tilde{E} valence state in the energy range between 74500 to 76500 cm^{-1} . This excitation domain belongs to the (3d–4s) supercomplex of acetylene. In order to clarify this Rydberg-Valence coupling, we achieve a vibrationally-mode specific investigations via (3+1) Resonance Enhanced Multiphoton Ionization (REMPI). Since this involves a single photon interaction for the ionization step, the vibrational distribution onto the ground ion state obtained can throw light on the function of the removed electron in the structure of the Rydberg states. We extend the study of this region to the C_2D_2 isotope, hoping to better understand the vibronic coupling between Rydberg and valence states. As shown in figure III.6, apart from the origin bands, the most intense REMPI signals are the components linked to the ν_2 stretching mode excitation of Rydberg states, as expected since the Rydberg electron essentially contributes to the CC bond. All of the spectrum is characterized by band broadening with lifetimes lying from 60 fs up to 150 fs for C_2H_2 and 140 fs up to 270 fs for the deuterated molecule [110]. Indeed, three dissociative channels are theoretically energetically open in this excitation energy range [131, 132]. The two lower ones leading to a C_2H radical formed in the ground and first electronic excited states are the major channels [133], whilst the highest one should produce H_2 and C_2 fragments [134]. In fact, this last channel corresponding to a concerted process for the formation of C_2 is not observed experimentally in this energy range [113]. The similarity in C_2H_2 line intensity between the photon absorption spectrum displayed also in figure III.6(a) and the REMPI signal of the \tilde{E} components, confirms that photoionisation transition does not involve a large electronic rearrangement, illustrating the monoexcited character of this valence state.

The photoelectron analysis of acetylene is complicated by Renner-Teller splitting of ion $\tilde{X}^2\Pi_u$ ground state. This splitting is due to the vibronic interaction induced by bending vibrations between the two components of $\tilde{X}^2\Pi_u$, electronic orbitally degenerated in the linear nuclear arrangement. Since both states reached by three-photon transition involve only the lowest vibrational levels and since the ion state would exhibit small amplitude bending vibrations. In that particular case, the Renner-Teller effect is treated as perturbation of free rotation of the unpaired electron around the CC axis resulting from the electric field produced by the H/D nuclei at bent geometry in the neighborhood of linear geometry [135]. As displayed on figure III.7 and III.8 that show the (3+1) REMPI-Photoelectron spectra (PES) of C_2H_2 and C_2D_2 respectively, the Renner-Teller effect is responsible for a

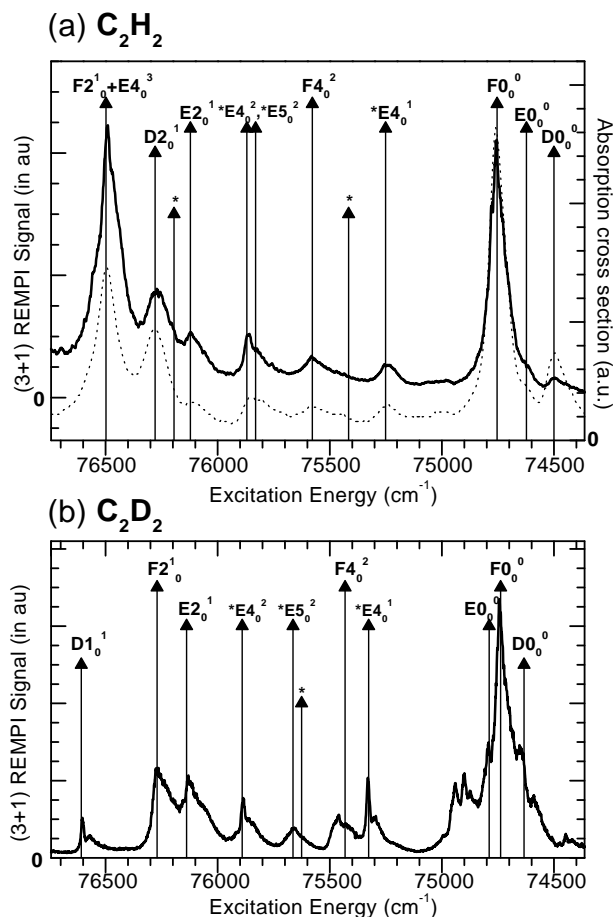


FIG. III.6 – The $(3+1)$ REMPI signal as function of the 3-photon wavenumber in empty square (a) for C_2H_2 with also plotted the absorption spectrum in solid circle. (b) for C_2D_2 . The labels correspond to Herman & Collin's assignments [116] and the differences with Lundberg et al. assignments are shown by an asterisk *.

complicated irregular vibrational structure, through which we will attempt to understand the \tilde{F} Rydberg- \tilde{E} valence interaction.

In addition, this $(3+1)$ REMPI-PES study might bring useful information for time-resolved photoelectron spectroscopy analysis of acetylene predissociation, which will be presented in a forthcoming paper.

3.2 Spectroscopic background

$\tilde{D}^1\Pi_u$ and $\tilde{F}^1\Sigma_u^+$ states are the first terms of $3d\sigma_g$ and $3d\pi_g$ Rydberg series respectively. They have both linear geometry as confirmed by Herman and Colin via isotope comparison of VUV spectra [116]. The \tilde{E} valence state is known to be stabilized at lower energy into near bent geometry. Lundberg et al. have reported a non planar near *cis*-bent geometry for this state observed via rotational analysis of double-resonance spectra [115].

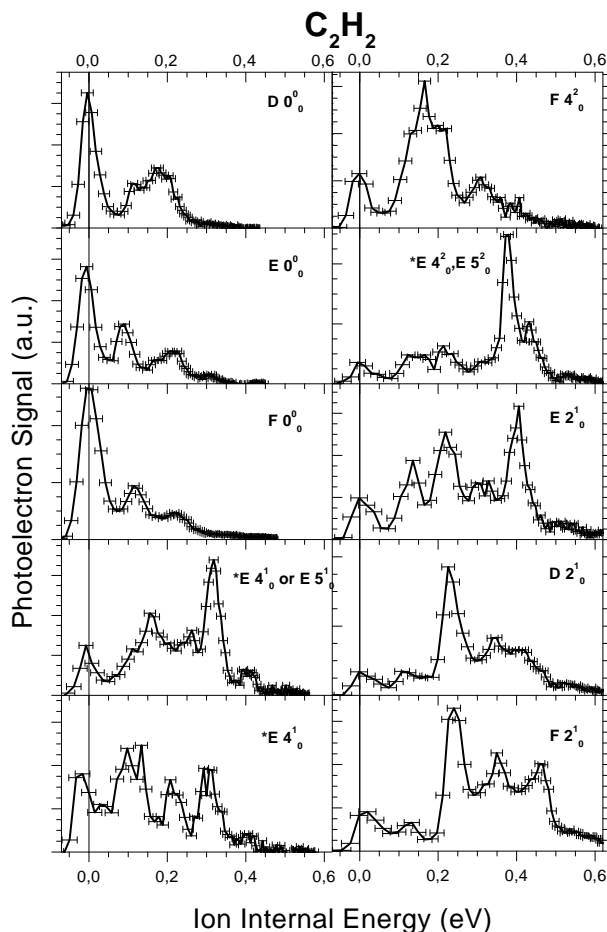


FIG. III.7 – The (3+1) REMPI-PES signal via the vibronic states included in $74500\text{--}76500\text{ cm}^{-1}$ subregion of C_2H_2 as function of the internal energy of the ground state ion. Excepted the $\tilde{E}4_0^1$ state alone assigned by Lundberg et al. [115], the label of the vibronic states is the assignment done by Herman and Colin [116] with an assuming linear geometry. The assignment differences between [116] and [115] study are marked by asterisk *.

Usually, it is the vibrational numbering of the lower symmetry state (here C_{2b}) that should be used. Nevertheless, the linear geometry is the most convenient since it is the equilibrium geometry for both Rydberg states as well as ion ground state. We will use through out this paper, the $D_{\infty h}$ linear geometry to describe the normal modes with molecular axis z along the CC bond, x axis perpendicular to the molecular plane and y perpendicular to the molecular axis and in-plane. The figure III.9 recalls the numbering of the normal modes in linear configuration and the frequencies of ion ground state used in this paper [118, 119, 122, 124, 129]. The vibrational assignments used on Figure III.6 is the one adopted by Herman and Colin [116]. One difference between the \tilde{E} state vibrational numbering used in [116] and [115] is the permutation of ν_3 and ν_5 explained by a different assumption made about the geometry : ν_3 and ν_5 in [116] for linear geometry becomes ν_5 and ν_3 respectively in [115] for non planar near *cis*-bent geometry. The second difference, more surprising,

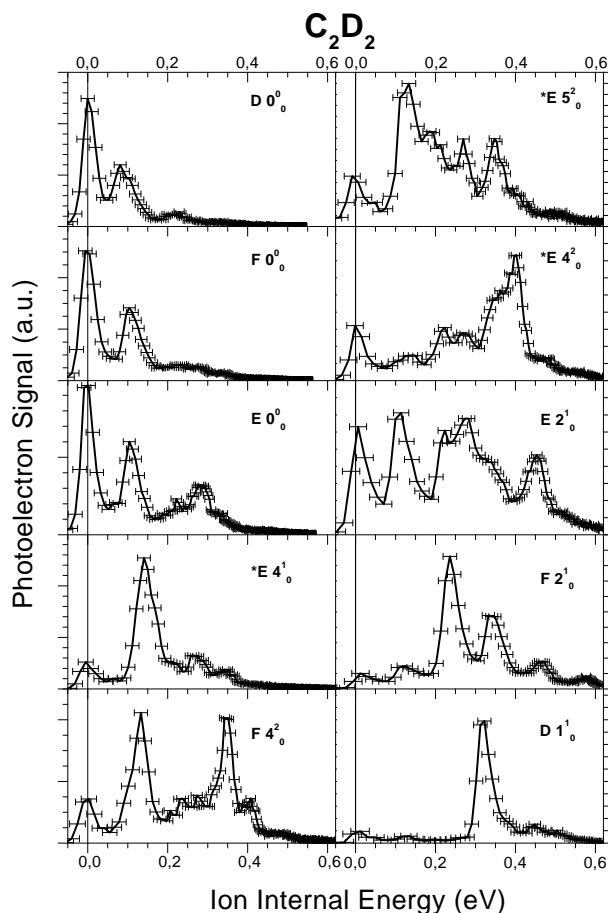


FIG. III.8 – Same than figure III.7 for C_2D_2 . The label of the vibronic states is the assignment done by Herman and Colin [116] with an assuming linear geometry. The differences in assignment between [116] and [115] study are also marked by *.

concerns the tentative assignment of bending bands with a permutation of ν_4 and ν_5 when both correlated to linear geometry. This is summarized in Table III.4 and the line positions assigned by Lundberg et al are marked by an asterisk * in Figure III.6.

Herman & Colin [116]	C_2H_2	C_2D_2	Lundberg <i>et al.</i> [115]	C_2H_2	C_2D_2
$\tilde{E}4_0^1$	75251	75327	$\tilde{E}5_0^1$	75229	75343
N.A.	75452	75623	$\tilde{E}4_0^1$	75417	75626
$\tilde{E}5_0^2$	75831	75664	$\tilde{E}5_0^2$	75851	75922
$\tilde{E}4_0^2$	75870	75891	$\tilde{E}4_0^2$	76195	75665

TAB. III.4 – The differences of the bending bands assignement between [116] and [115] using the numbering of linear geometry.

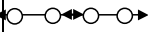
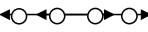
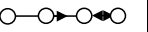
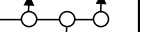
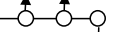
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
Linear geometry					
	σ_g^+	σ_g^+	σ_u^+	π_g	π_u
$C_2H_2^+$ (in cm^{-1})	3307+/-16 (a)	1829.0+/-2.5 (b)	-	694 (c) $\epsilon_4=0.30$ (c)	775 (d) $\epsilon_5=0$ (e)
$C_2D_2^+$	2572+/-16 (b)	1651+/-4 (b)	-	586 (f) $\epsilon_4=0.3065$ (f)	569(d) $\epsilon_5=0$ (f)

FIG. III.9 – (a) from [129]

(b) from [119]

 (c) from [118], to compare with (704 cm^{-1} , 0.3065) from [124]

 (d) from this work, to compare with 748 cm^{-1} from [118] and 724 cm^{-1} from [124] for C_2H_2

 to compare with 532 cm^{-1} from [122] for C_2D_2

(e) from [118], to compare with 0.0130 from [124]

(f) from [122]

 The normal modes of vibration in the linear configuration with the ion ground state frequencies for C_2H_2 and C_2D_2 .

For Rydberg states, the photoelectron removed by photoionization would be produced in a wave with dominantly $l^+=1$ or 3, since it is a 3d atomic orbital Rydberg state. In the $D_{\infty h}$ linear or C_{2h} *trans* bent point group, these odd orbitals have thus an ungerade symmetry. Once combined with the ungerade symmetry of the ion ground state, this fully allows a totally symmetric mode vibrational excitation. The same symmetry rule precludes the odd excitation quanta of asymmetric vibration as the ν_5 *cis* bending mode. But it only allows even ones or a combination between asymmetric modes as the ν_5 *cis* bending and the ν_3 stretching. The ν_3 stretching frequency being of the same order of magnitude as the symmetric stretching ν_1 frequency, the $\nu_5+\nu_3$ combination would give an ion internal energy around 0,5 eV for C_2H_2 and 0,4 eV for C_2D_2 . These two energy ranges correspond to the tails of the photoelectron spectra analysed in this paper. This latter combination can thus be released. Of course, we could imagine an even partial wave of photoelectron that would make the odd excitation of asymmetric mode compatible [117]. Nevertheless this process, because of the "atomic like" photoionization, is expected to be weak. Moreover this photoelectron-induced vibronic symmetry breaking in a same ionization channel assumes a Franck-Condon approximation breakdown, that is unlikely at this energy level [136]. The above discussion holds only for the linear $D_{\infty h}$ or the C_{2h} *trans* bend point groups. If a near *cis* bending geometry is assumed like Lundberg et al. has reported for the \tilde{E} state, the selection rules are different both for the 3-photon transition to the \tilde{E} state and for the photoionization step from bending excitation of the \tilde{E} state. Indeed, in this C_{2b} geometry, the g,u symmetry is removed, allowing any vibrational excitation. In an effort to characterize the \tilde{F} Rydberg- \tilde{E} valence coupling, the recorded (3+1) REMPI-PES spectra via \tilde{E} state might also allow to decide between Lundberg and Herman's assignments for the

\tilde{E} state geometry in the region from 74500 to 76500 cm^{-1} . There is no obvious propensity rule for photoionisation into Renner-Teller K components as far as we know. Indeed the main difficulty is to describe how the coupling dynamic is reflected on the photoelectron kinetic energy when during the same time of the photoelectron emission, the dynamics of the unpaired electron in the core becomes coupled to the nucleus bending. In this paper, the vibronic components reached by the 3-photons transition are brought together by the vibrational band. The origin and the first 2_0^1 stretching bands as well as the set of bending bands assigned by Herman and Colin [115] will be investigated.

It should be noticed that no Renner-Teller splitting is expected in the studied 74500 to 76500 cm^{-1} region since the \tilde{F} state has only one Σ_u electronic orbital component and the $\tilde{D}^1\Pi_u$ state observed in the (3+1) spectrum components of the state stay orbitally degenerate in the absence of bending excitations. To date, the electronic configuration of the \tilde{E} state is still unknown, however since it is coupled to the \tilde{F} state, its electronic symmetry should be the same in linear geometry as the \tilde{F} state's, ruling out Renner-Teller effect also for this state.

The Renner-Teller coupling in the $\tilde{X}^2\Pi_u$ ion ground state first studied by Reutt et al. [119] both in C_2H_2 and in C_2D_2 has been carefully analyzed by Pratt et al. [118] in C_2H_2 . By double-resonance excitation via the *trans*-bent valence state \tilde{A}^1A_u in C_2H_2 , their Zero-Kinetic-Energy photoelectron spectra have allowed them to improve the measurement of ionization potential to $91952 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ as well as to determine precisely the Renner-Teller parameters for the ν_4 *trans* bending mode (see figure III.9). These last data will be used in our fit to interpret the REMPI-PES spectra. The same authors also tentatively assigned the ν_5 *cis*-bending frequency to 748 cm^{-1} . Peric et al. have extracted, by a variational approach using ab initio bending potential curves, the Renner-Teller parameter values for the two bending modes [124]. These computations confirm the bending frequencies obtained by Pratt et al., including the tentative *cis*-bending frequency, and also predict a weak Renner-Teller interaction for the *cis*-bending mode ($\varepsilon_5=0.013$). The good agreement between the experiments [118] and the ab initio calculations [124], validates the use of formulas derived by Petelin and Kiselov [137] by using second order perturbation theory to get the Renner-Teller energy levels in linear X_2Y_2 tetra-atomic molecules mode [8,9]. Since no Renner-Teller splitting has been observed for ν_5 in agreement with the theoretical predictions [122, 124], we will assume here that the *trans* bending ν_4 excitation is the only one to induce a Renner-Teller splitting in the REMPI-PES spectra. In the harmonic approximation of the potential, this is equivalent to the well-known formula for a linear triatomic molecule in a Π state [137] with the following ν_4 progression referenced to the unexcited level :

$$E(\nu_4, K) = \omega_4\nu_4 - \frac{\varepsilon_4^2}{8}\omega_4K(K+1) + \frac{\varepsilon_4^2}{4}\omega_4 \text{ for } K = \nu_4 + 1, \quad (\text{III.3})$$

the "unique" band of the ν_4 multiplet

$$E(\nu_4, K) = \omega_4(\nu_4 + 1)\left(1 - \frac{\varepsilon_4^2}{8}\right) \pm \frac{\varepsilon_4}{2}\omega_4\sqrt{(\nu_4 + 1)^2 - K^2} - \omega_4\left(1 - \frac{\varepsilon_4^2}{4}\right), \quad (\text{III.4})$$

for $0 = K = \nu_4 - 1$

In these equations, ω_4 is the *trans* bending frequency, ε_4 is the Renner-Teller perturbation parameter and K is the vibronic angular momentum such that $K = |\Lambda + l|$ where $\Lambda (= 1)$ is the projection of the electronic orbital angular momentum along the CC axis and l is the vibrational angular momentum of the *trans* bending vibration. Each ν_4 multiplet of the *trans* bending band appears with a "unique band" ($K = \nu_4 + 1$) and on both sides of this "unique band", "doublet" components appear with an increasing splitting as the bending quantum increases. Note that this last formula does not include the spin-orbit coupling that will split each member of a ν_4 multiplet. Indeed the Renner-Teller interaction largely dominates the spin-orbit splitting as shown by Pratt et al. [118] since this latter is typically around 30 cm^{-1} [16]. Our experimental resolution being typically 30 meV , the spin-orbit splitting will therefore be ignored in the following discussion.

To come back to the *cis*-bending mode, if we take Pratt et al.'s tentative frequency at 748 cm^{-1} [118] as well as the ε_5 perturbation parameter calculated by Peric et al [124]., the multiplet spreading would reach half of our resolution once the tenth quantum *cis*-bending is excited. This being far beyond the possible ion internal energy, we can with certainty suppose that Renner-Teller effect observed is mainly induced by *trans* bending motion on this ionization range.

The ν_2 stretching mode frequency has been measured via PES by Reutt et al. [119], confirmed by Pratt et al. [118] for $C_2H_2^+$ and computed by Peric et al. [122, 124]. Through Fermi Resonances, Reutt et al. also evaluated the ν_1 stretching mode frequency in $C_2D_2^+$ [119]. Whilst by two-dimensional PES, Hattori et al. determined the ν_1 stretching mode frequency in $C_2H_2^+$, validated by isotopic ratio and confirming the value computed by Kraemer et al. [138]. Moreover this last value fits perfectly the $\tilde{D}1_0^1$ PES of figure III.8. To date, the cation asymmetric stretching has not been measured previously. We would not involve it in this (3+1) REMPI-PES because of the symmetry rule for one photon ionization. Figure III.9 summarizes this presentation of ion mode frequencies and recalls the ones used in our fits.

The adiabatic ionization potential of C_2H_2 used in our analysis is $91971^{\text{pm}} \text{ cm}^{-1}$ [130], average of the 2 spin-orbit components of the ion ground state which can not be distinguished. The one used for C_2D_2 is $91987 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ as reported by Reutt et al. [119].

3.3 Experiment

The (3+1) REMPI experiments were performed in a magnetic bottle electron spectrometer, described elsewhere [139]. Acetylene, as well as its isotopomer C_2D_2 , was introduced into a vacuum chamber through a 2 mm diameter hole. The typical background pressure was 10^{-5} mbar in the interaction region, so that an effusive beam condition allowed for moderate rotational cooling of the molecules (150 K typical rotational temperature). Two different spectra were recorded :

(i) The total photoelectron signal was collected as a function of the laser wavelength by a microchannel plate detection system. An appropriate time-gate selected only the electrons produced by the (3+1) ionization process in acetylene, and the signal was accumulated over about 30 laser shots. The three-photon spectra in the region of the \tilde{D} , \tilde{E} and

\tilde{F} states were then recorded between 74350 cm^{-1} and 76750 cm^{-1} three-photon energy for both isotopomers.

(ii) Time-of-flight photoelectron spectra were recorded at fixed three-photon wavelengths. In order to improve the kinetic energy resolution, a retarding bias voltage around -500 mV was applied to the time-of-flight grid. Careful energy calibration of these PES spectra was performed by constructing a calibration curve from a well known PES signal from the (3+1) photon ionization of acetylene recorded at different retarding bias voltages V_g , following the law :

$$E_{kin} = \left(\frac{L_{eff}}{(t_{TOF} - t_0)} \right)^2 - V_0 - V_g \quad (\text{III.5})$$

Where E_{kin} is the kinetic energy of photoelectron, t_{TOF} is their arrival times at the detector, t_0 and V_0 are time and voltage shift residuals and L_{eff} is the effective length of the magnetic bottle ($L_{eff}=844.10^{-9} \text{ m (q kg)}^{1/2}$). The retarding bias voltage introduces a cutoff on photoelectron kinetic energy around 350 meV for both C_2H_2 and C_2D_2 .

In addition, calibration using Xenon was also tried but resulted in less precision because of fluctuating contact potentials induced by the change of gas in the magnetic bottle. Self calibration with acetylene with the same pressure and laser alignment conditions insured a maximum of error bar around $\pm 16 \text{ meV}$ on the absolute photoelectron kinetic energy.

Tunable radiation was generated by an excimer (XeCl, LUMONICS PM 886) pumped dye laser (Lambda Physik FL2002) operating in the 400 nm spectral region (PBBO dye solution), with a bandwidth of $0,3 \text{ cm}^{-1}$. The beam was focused with a 150 mm focal length lens. The one-photon VUV absorption spectrum of C_2H_2 (figure III.6) was performed at the synchrotron radiation facility at Orsay (Super-ACO) on the SA63 beam line. The SA63 beam line is equipped with a 3-m Eagle normal incidence monochromator and a 1800 grooves/mm grating tuned in the 154-60 nm spectral region with a 0,08 nm resolution. In the experiment performed with this beam line, acetylene was introduced into a vacuum chamber by means of a stainless needle with a 100 mm internal diameter, and was excited by the VUV beam close to the gas. A background pressure of about 10^{-4} mbar was maintained in the vacuum chamber.

The transmitted VUV light was recorded through the visible fluorescence of a coated sodium salicylate window and collected by a photomultiplier tube (Hamamatsu R928, spectral range 950-185 nm). The absorption signal was obtained from the classical Beer-Lambert law $\ln(I_0(\nu)/I(\nu))$ by detecting the transmitted light with and without acetylene gas.

3.4 Results and discussions

Figures III.7 and III.8 show several (3+1) REMPI-PES spectra, with increasing excitation energy, for C_2H_2 and C_2D_2 respectively. They have been recorded with different laser intensity that makes the comparison between the different PES impossible. For this latter reason, all the PES fits were done on normalised spectra. The asterisk * emphasizes the differences between Lundberg et al.'s [115] and Herman and Colin's [116] assignments.

The vibrationless level of the ion ground state, indicated by vertical line for each state, is well within our experimental uncertainty, showing the quality of the calibration procedure. This is relatively important since the (3+1) REMPI-PES fit does not include any variation of line positions. As already mentioned, the Renner-Teller effect introduces an irregular vibronic structure. However as shown easily through the origin bands of PES spectra, as well as the \tilde{F} and \tilde{D} stretching bands, these spectra exhibit a Rydberg-like Franck-Condon structure. The maximum ion internal energy available is above 1 eV. However the PES will display only the first 700 meV because of the cutoff of the retarding bias voltage. The maximum of ion internal energy observed does not exceed 0,6 eV on figures III.7-III.8, as expected for a weak vibrational excitation in the resonant states together with a same geometry of ion and neutral ground states.

Figure III.10 illustrates the procedure of our vibrational analysis of the PES spectra : all the vibration frequencies of the ion ground state allowed by symmetry by assuming no mode combination are indicated. In each ν_4 multiplet, the K components appear in pairs, except for the "unique" band. Our resolution would not allow to distinguish between several components of a same multiplet. We will thus use a simplified notation ; that is for $n\nu_4$ quantum excitations, the higher components in energy will be labeled $n\nu_4+$, $n\nu_4-$ for the lower ones and $n\nu_4$ for the 'unique' band. The level density is so high that level degeneracies occur within our experimental resolution, especially in C_2H_2 between $2\nu_4+$ and $3\nu_4-$ and in C_2D_2 between $2\nu_5$ and the 'unique' band $2\nu_4$ as well as one ν_2 stretching and the 'unique' band $3\nu_4$. These degeneracies would restrict the assignment of PES. However we have to note that for C_2D_2 in the energy range of $4\nu_5$, there is no other vibrational component. This remains true as far as we do not assume any combination of vibration modes. This low level density around $4\nu_5$ will allow us to confirm the tentative frequency ν_5 at 748 cm^{-1} done by Pratt et al. [118] and estimated by Peric et al. [124].

The fit of the photoelectron spectra were made by assuming that any modes can be reached in the ion ground state with even excitations for the ν_5 *cis* bending mode. The fit uses a Nelder-Mead type simplex search method where each component has a Gaussian shape of ~ 25 meV full bandwidth at half maximum. The high state density together with the 30 meV resolution allow to get satisfactory fits for any investigated levels. On all the PES presented in this paper, each ν_4 component relevant in the fit is located by black bar column, while the other modes correspond to white bar columns.

Figures III.11(a) and (b) display the origin band of the three excited states for C_2D_2 (a) and C_2H_2 (b). For both molecules, we observe a ν_4 progression, instead of a single Franck-Condon peak as expected for Rydberg states. This can be easily explained by the coupling between \tilde{E} state and the \tilde{F} Rydberg state : they are close in energy and share the transition strength and thus their geometries. A small geometry change in the ionization transition is expected to produce a significant vibrational signature on photoelectron spectra. However, it is also obvious through our PES, that we can not extract propensity rules for photoionization, especially since we do not resolve : While \tilde{E} and \tilde{F} states of C_2D_2 have roughly the same $n\nu_4^\pm$ intensity ratio (Fig. III.11a), each state is different for C_2H_2 (Fig. III.11b). Although this difference reflects the importance of the *trans* bending in the photoionisation process, we have no interpretation to explain the relative weights of K ionisation pathways, especially if we recall than the resonant intermediate state is

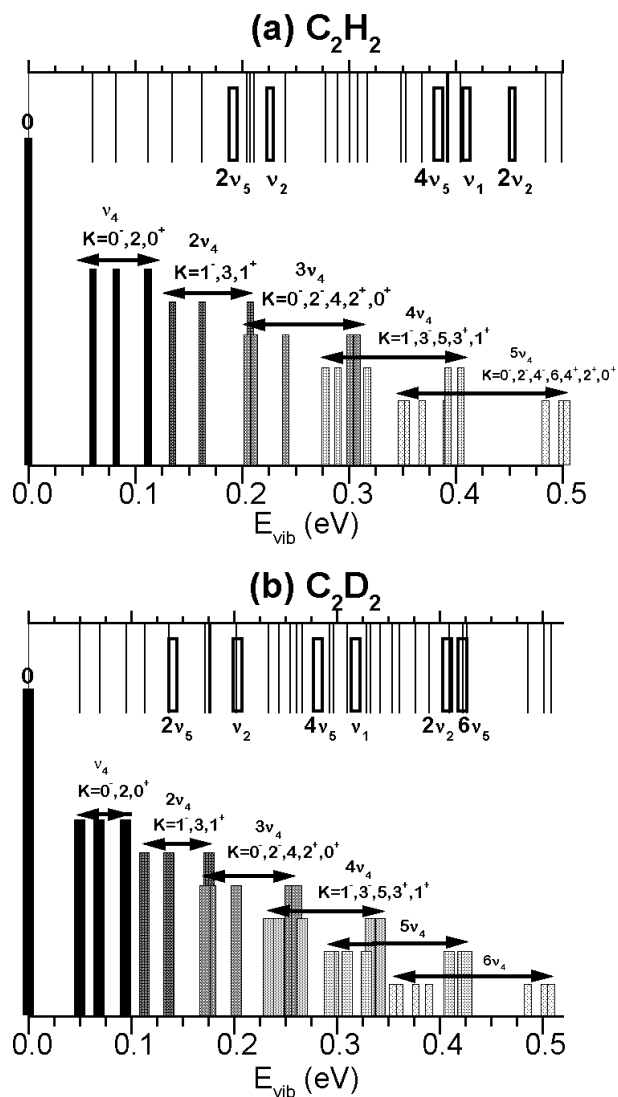


FIG. III.10 – *The vibrational frequencies of the ion ground state of acetylene assuming none mode combination. At the bottom, the ν_4 progression characterised by Renner-Teller multiplets (the decreasing intensity between each multiplet is just to clarify the display) is plotted and at the top, the other frequencies with the ν_4 progression, to stress the state density as well as the levels degeneracies.*

not rotationally selected. Since it is mainly the ν_4 progression that is observed, this would be consistent with a *trans*-bent geometry of the \tilde{E} state. However, if we carefully analyse the C_2D_2 case (figure III.11(a)), the $\tilde{E}0_0^0$ state varies by a sizeable intensity signal around 280 meV, in the range of $4\nu_5$. The latter assignment allows us to determine the $2\nu_5$ vibrational frequency to $1138 \pm 130 \text{ cm}^{-1}$ and to deduce from the isotopic ratio, a $2\nu_5$ value of $1550 \pm 130 \text{ cm}^{-1}$ for C_2H_2 . This last value is in good agreement with the 1496 cm^{-1} reported by Pratt et al. [118] as well as Peric et al. [124]. The *cis* bent ν_5 signature, together with the ν_4 progressions does not allow to conclude definitively on the geometry of the \tilde{E}

state. The ν_2 $C \equiv C$ stretching modes observed in the origin band spectra of Fig. III.11a and III.11b are indicative of a $C \equiv C$ bond length change between the \tilde{E} state and the ion ground state. The \tilde{D} and \tilde{F} origin bands of C_2H_2 have been already investigated by Orlando et al. [140]. It should be noticed that they missassigned the \tilde{E} origin band in their REMPI spectrum (Fig1 of Ref [140]). The shape of (3+1) REMPI photoelectron spectra reported are the same as ours, taking into account the higher accuracy (5 meV) of their photoelectron spectrometer. They report a cation frequency tentatively assigned to the scissor frequency of vinylidene. Their conclusion is mainly based on the absence of vibrationless peak and on a tentative analysis of harmonic progressions. However, their assignment is most doubtful due to a calibration problem that shifts by ~ 200 meV their first peak to lower photoelectron kinetic energy and also to the fact that they did not consider Renner-Teller effect in the ion ground state.

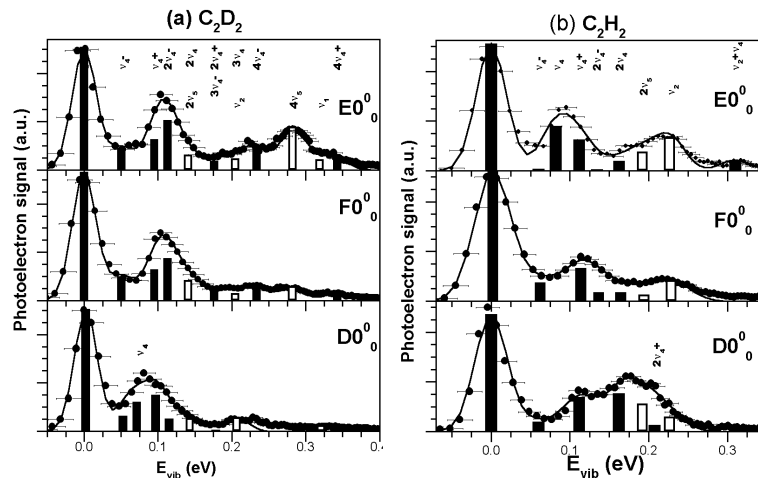


FIG. III.11 – The (3+1) REMPI-PES signal via the origin bands of the \tilde{D} , \tilde{E} and \tilde{F} states as function of the vibrational energy of (a) $C_2D_2^+$ and (b) $C_2H_2^+$ ion. Each ν_4 component is located by a black bar column, while the other components correspond to white bar columns. The ν_4 multiplets relevant in the fits are labelled on top, while the other excited modes are the lower labels. The components observed only for one excited state are labelled on the corresponding PES layer.

The Figure III.12 shows the (3+1) REMPI-PES signal via one ν_2 stretching excitation in \tilde{D} , \tilde{E} and \tilde{F} states as function of vibrational energy of $C_2H_2^+$. These three photoelectron spectra are characterized by a dominant peak corresponding to one quantum of ν_2 as expected for a Rydberg ionisation. For the \tilde{D} and \tilde{F} states, we point out an important excitation of $2\nu_2$, deviating of a Rydberg photoionisation, as already explained for the origin bands. For the same reasons, a significant ν_1 excitation is observed, especially for the \tilde{E} state. As already noticed on the origin band PES, the ν_4 *trans* bending signature both for the vibrationless and on the ν_2 combinations, points out the electronic mixing between the Rydberg and \tilde{E} valence states. The ν_4 bands appear more strongly in the $\tilde{F}2_0^1$ PES spectrum than in the \tilde{D} state PES spectrum. This is easily explained by the overlap of $\tilde{F}2_0^1$ and $\tilde{E}4_0^3$ levels (Figure III.6). Surprisingly, no significant signal of the ν_5 *cis* bending

mode is observed, as for the origin bands, even on the E state PES. This latter spectrum differs from the two others by an almost equivalent contribution of the ν_4 progression and $\nu_2 + n\nu_4$ progressions. This reveals once more the valence character of the \tilde{E} state which does not preclude a *trans* geometry for this state.

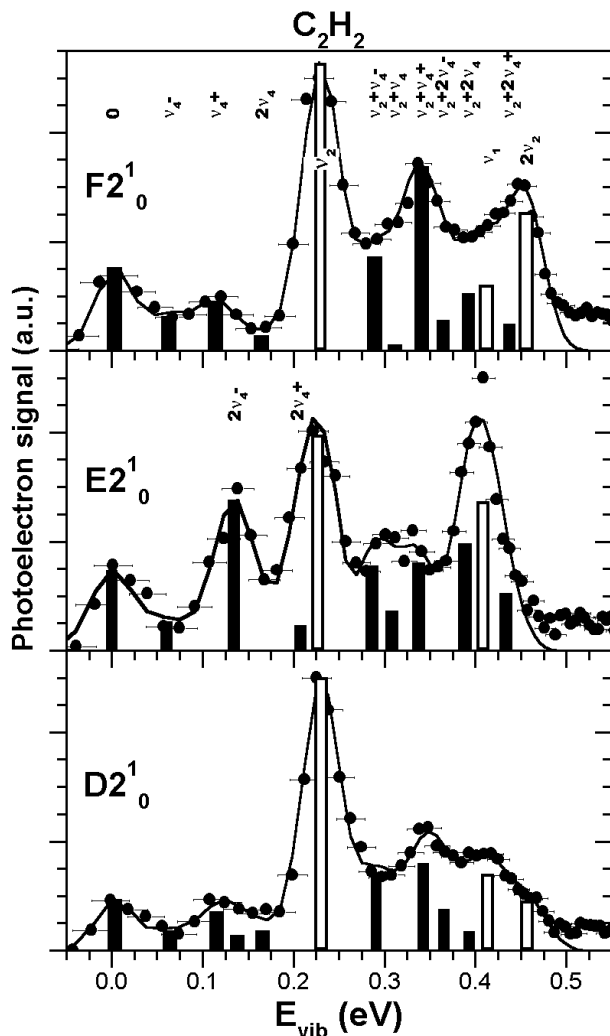


FIG. III.12 – The (3+1) REMPI-PES signal via one n_2 stretching excitation in the \tilde{D} , \tilde{E} and \tilde{F} states as function of the vibrational energy of $C_2H_2^+$ ion. The label rules are the same as the ones used in figure III.11.

Figure III.13 is equivalent to Figure III.12 for C_2D_2 . The $\tilde{D}2_0^1$ PES could not be recorded in this case, since the corresponding three photon peak is strongly overlapped by the $\tilde{F}2_0^1$ and $\tilde{E}2_0^1$ broad bands (see Fig. III.6b). While the \tilde{F} state PES is still characterized by the Rydberg photoionisation with one ν_2 stretching excitation in the ion ground state, the \tilde{E} state PES differs drastically from the other bands. Indeed the ν_4 progression and $\nu_2 + n\nu_4$ progressions have the same intensity. The higher vibrational components can be explained only by ν_4 multiplets combined with the ν_1 stretching excitation. We should

note that this latter mode combination is observed weakly on the $\tilde{F}2_0^1$ PES. This is the main difference between C_2H_2 and C_2D_2 : the ν_1 stretching mode is more involved in the photoionisation dynamic of C_2D_2 . Unlike $C_2H_2^+$, the $2\nu_5$ and $2\nu_4$ excitations in $C_2D_2^+$ are degenerate within our resolution, deferring any conclusion about the equilibrium geometry of \tilde{E} state from this particular PES. The PES fit of \tilde{E} state is therefore a tentative assignment on what concerns the

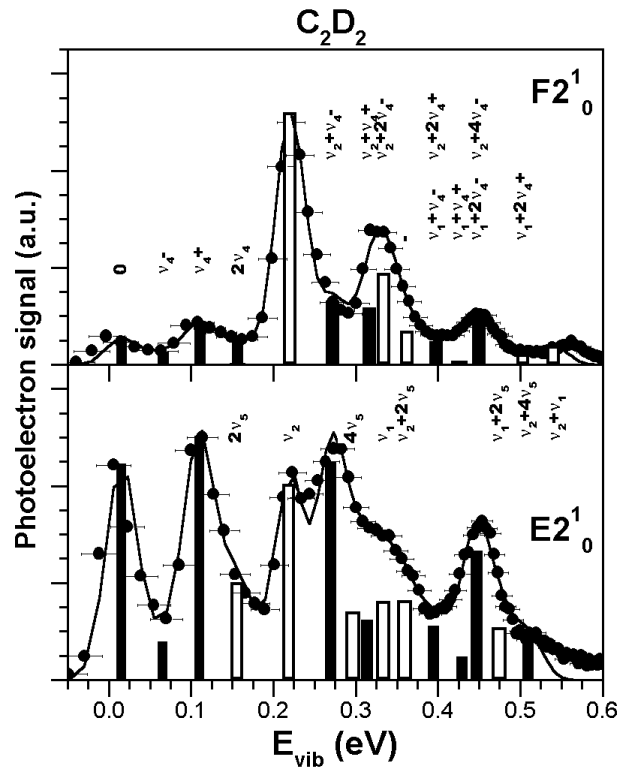


FIG. III.13 – The (3+1) REMPI-PES signal via one $n2$ stretching excitation in the \tilde{E} and \tilde{F} states as function of vibrational energy of $C_2D_2^+$ ion. The ν_4 multiplets with the combinations of the stretching modes relevant in the fits are labelled on the top layer, while the other excited modes are labelled on the lower layer.

Figure III.14 shows the (3+1) REMPI-PES signal obtained for one or two ν_4 *trans* bending excitations in the \tilde{E} and \tilde{F} states for C_2H_2 , using Herman and Colin's assignments [116]. The three PES are both characterized by an intense bending activity as expected for photoionisation from ν_4 *trans* bending excited levels and by the quasi-absence of a stretching signature. For instance, the dominant peak observed on the $\tilde{F}4_0^2$ photoelectron spectrum corresponds to the $2\nu_4$ multiplet excitation of the ion ground state, revealing the dominant Rydberg character of the \tilde{F} state. In the absence of a stretching combination, the ion internal energy around 350 meV might correspond to the $5\nu_4^-$ levels or even to the combination of $2\nu_4$ and $2\nu_5$ modes. We will go back to this tentative assignment. The photoelectron spectrum of the $\tilde{E}4_0^1$ level displays dominant contributions of "unique" bands with a maximum intensity for the $4\nu_4$. Less obvious tendency is also observed on the $\tilde{F}4_0^2$

and $\tilde{E}4_0^2$ spectra. This latter assertion assumes that the photoelectron does not interact with the ionic core during its emission. This latter PES is the first one that might distinguish between Herman and Colin's and Lundberg et al.'s assignments. Indeed according to Lundberg et al., this latter PES would have as an intermediate state a *cis* bending excitation (see figure III.9). However nowhere a *cis* signature is observed, would be consistent with the *trans* bent geometry of the \tilde{E} state of Herman and Colin's assignment. Taking into account the previous spectra, characterized mainly by intense *trans* multiplet, we could wonder about the simplicity of the $\tilde{E}4_0^2$ - $\tilde{E}5_0^2$ PES. Indeed this spectrum is mainly characterized by one peak that might be assigned as the $4\nu_5$ level or as the "unique" band of $5\nu_4$ as shown on figure III.9. On one hand, the $5\nu_4$ assignment, although slightly shifted to higher energies, is consistent with the $\tilde{E}4_0^1$ PES : the ν_4 *trans* bending excitation is increased by one quantum, leading to one extra quantum for the main component on PES. We should note that up to now, we do not assume ν_4 anharmonicity anywhere : the slight shift might result from this. We have also to keep in mind that the use of energy level formulas derived by Petelin and Kisilov [137] presupposes a perturbative Renner-Teller effect. However, once the 5 level are excited, the *trans* bending could easily reach an angle of 60° [123], for which a perturbative treatment of the Renner-Teller coupling becomes invalid [141]. Nevertheless this similarity to photoionisation tendency, fails to explain the weakness of the signal at low internal energy, in contrast with the one observed in the $\tilde{E}4_0^1$ PES. On the other hand, the $4\nu_5$ assignment is in agreement with the $\tilde{E}5_0^2$ assignment by Herman and Colin. It is also validated by the *cis* bending tentatively assigned on the $\tilde{F}4_0^2$ PES to the $(2\nu_4+2\nu_5)$ mode, as well as by the ν_4^- combination around 450 meV on the $\tilde{E}5_0^2+\tilde{E}4_0^2$ PES . At this stage, the spectrometer resolution does not allow us to determine what is the right assignment of the main component between the $5\nu_4$ or $4\nu_5$ levels, or if the $\tilde{E}4_0^2$ PES results from these two possible assignments. Nevertheless, to be able to assign this latter PES is relatively important to confirm the previous conclusion on the validity of Herman and Colin's assignment. Indeed this intermediate resonant state is assigned by Lundberg et al. [115] as a $2\nu_5$ excitation, that would be confirmed by $4\nu_5$ component on the PES, while Herman and Colin [116] reported a quasi-degeneracy between $2\nu_5$ and $2\nu_4$ excitation in the \tilde{E} state, that would be in agreement with our two PES assignments to the $5\nu_4$ and $4\nu_5$ levels as well as the observed combination of the two modes.

Figure III.15 shows the (3+1) REMPI-PES obtained for one or two ν_4 *trans* bending excitations in the \tilde{E} and \tilde{F} states for C_2D_2 as well as for two ν_5 *cis* bending excitation in \tilde{E} . We use again Herman and Colin's assignments. As already mentioned for the stretching intermediates states, the main difficulty in the $C_2D_2^+$ PES analysis is principally due to the degeneracy between the $2\nu_5$ and $2\nu_4$ "unique" band. To keep this degeneracy in mind, the labels inserted in different layers recall the different possible assignments. The previous (3+1) REMPI-PES were quite easy to assign compared to the present figure and the following analysis has to be taken cautiously. For instance, the main component of the $\tilde{E}4_0^1$ PES being assignable both to the $2\nu_5$ or/and $2\nu_4$ "unique" bands, the other components within our resolution can be both assigned to only a ν_4 multiplet activity or again to a combination of the two bending modes. Figure III.15 shows this latter assignment, although the fit based on only a ν_4 multiplet activity is just as good. We should notify that a activity of only the ν_4 multiplets would confirm a *trans* bend geometry of the \tilde{E} state, as in Herman

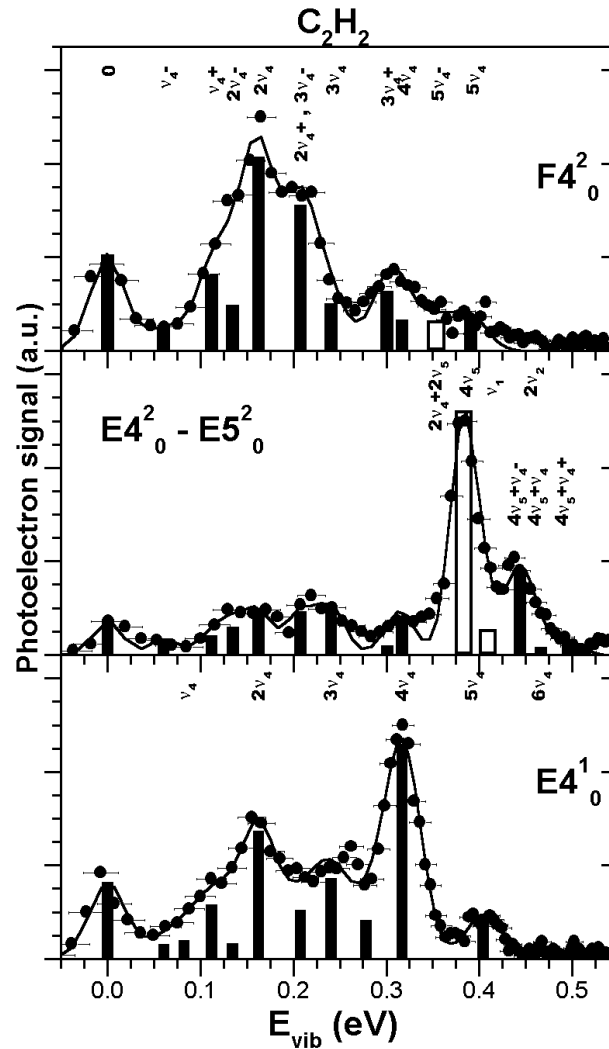


FIG. III.14 – The (3+1) REMPI-PES signal via the bending excitations in the \tilde{E} and \tilde{F} states as function of vibrational energy of $C_2H_2^+$ ion using Herman and Colin's assignments. The ν_4 multiplets relevant in the fits are labelled on the first layer, the $4\nu_5$ combination on the second one and the ζ unique \tilde{T} bands of n_4 *trans* bending mode on the third layer.

and Colin's assignment, while a combination of the two bending modes would be valid in Lundberg et al's assignment with a near *cis* bend geometry. The analysis of the $\tilde{E}4_0^2$ PES leads to the same conclusion : the main peak of the photoelectron spectrum can either be assigned to the combination of the $2\nu_5^+$ mode with the $4\nu_4^+$ mode or corresponds to the "unique" band of 6th *trans* bend excitation, as shown on figure III.15. Nevertheless the first PES interpretation seems unlikely due to the absence of any strong signature of the *cis* bending excitations alone. On the contrary, the second interpretation is validated by the fact that every main component of the $\tilde{E}4_0^2$ PES line up with a ν_4 "unique" band, as already observed on figure III.14. What differs from the C_2H_2 analysis, is that we do not need to

assume anharmonicity for the ν_4 bending mode and also that the treatment of the Renner-Teller as perturbation seems to stay valid up to the 6th *cis* bending excitation. In contrary to the *trans* bending excited intermediate states, the $\tilde{E}5_0^2$ and $\tilde{F}4_0^2$ are both photoionized preferentially onto levels involving *cis* bending motion such the $2\nu_5$, $4\nu_5$ and especially $\nu_2+2\nu_5$ levels. Unlike the photoionization of C_2H_2 via the bending excited intermediate state, the photoionization of C_2D_2 involves changes of internuclear distances, as illustrated by the ν_1 and ν_2 mode signatures on the PES of $\tilde{F}4_0^2$ and $\tilde{E}5_0^2$. The $\tilde{F}4_0^2$ PES reflects the couplings that might exist between this state and the $\tilde{E}4_0^1$ and $\tilde{E}5_0^2$ states, both close in energy (figure III.6). There is no fit with only ν_4 bendings relevant to the $\tilde{E}5_0^2$ PES. Except for the ambiguous $\tilde{E}4_0^1$ PES, the three other PES analysis of figure III.15 confirm Herman and Colin's assignment based on a *trans* geometry for the \tilde{E} state.

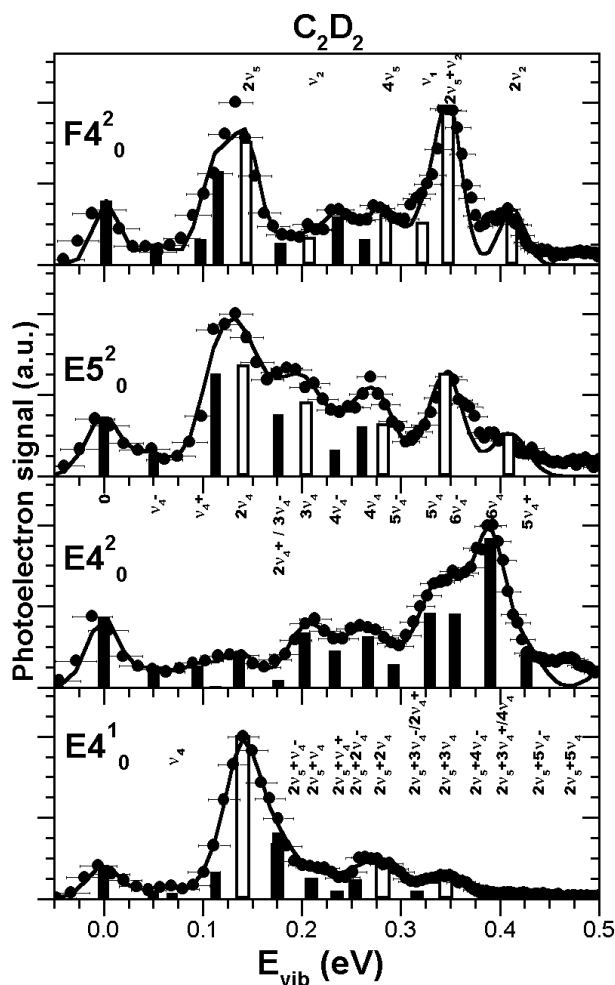


FIG. III.15 – The (3+1) REMPI-PES signal via bending excitations in \tilde{E} and \tilde{F} states as function of vibrational energy of $C_2D_2^+$ ion using Herman and Colin's assignments.

3.5 Conclusion

We have investigated the first vibrationally excited \tilde{F} , \tilde{D} , \tilde{E} states of the acetylene 3d–4s supercomplex via (3+1) REMPI-PES. This study delivers sufficient clues to confirm the tentative frequencies for the ν_1 stretching mode, as well as the ν_4 and ν_5 bending modes of the C_2H_2 and C_2D_2 cations. The assumption in treating the Renner-Teller coupling induced by the ν_4 *trans* bending mode, characterizing the ion ground state as a perturbation, stays valid at least for the first 700 meV of internal energy. A more detailed analysis of vibrational line intensities is not possible at this stage and awaits more rigorous theoretical work to find a detailed description of the photoionisation process in which rotation is taken into account and averaged. As already suggested by Pratt et al. [118], to compare the present (3+1) REMPI-PES with the two color REMPI-PES via the same bending excited intermediate states, where the vinylidene transition state can be ionized (1.8 eV above ionization threshold of C_2H_2) would be interesting. Nevertheless, within our resolution, the similarities between the \tilde{F} and \tilde{E} PES for the manifold of reported excitations illustrate the strong coupling between these two electronic states. Indeed in many PES shown here, photoionisation is characterized by a no-Rydberg transition ascribed to the interaction between the removed photoelectron and the ionic core. As expected, the Rydberg-Valence coupling underlies this electron-ionic core interaction. The overall conclusion of this study supports the fact that the \tilde{E} state equilibrium geometry might be a *trans* bent geometry.

III.4 Pompe-sonde Multiphotonique :

Les expériences menées à Toulouse concernent la bande origine de l'état de Rydberg $\tilde{F}^1\Sigma_u^+(3d\pi_g)$ de l'acétylène situé à 74754 cm^{-1} [116]. Cet état est accessible via une transition à trois photons de 401,3 nm. Cette gamme spectrale est facilement accessible par doublage de la sortie de l'amplificateur régénératif décrit dans le chapitre I. L'étape sonde consiste quant à elle, soit en une ionisation par un photon à 401.3 nm, soit en une ionisation par deux photons à 802.6 nm.

Les ions acétylène sont collectés en fonction du délai entre les impulsions pompe et sonde par un spectromètre de masse Quadripolaire (le fonctionnement de ce dernier est décrit dans les thèses de V. Blanchet [48] et C. Nicole [29]).

La figure III.16 montre les trois schémas d'excitation pompe-sonde possibles.

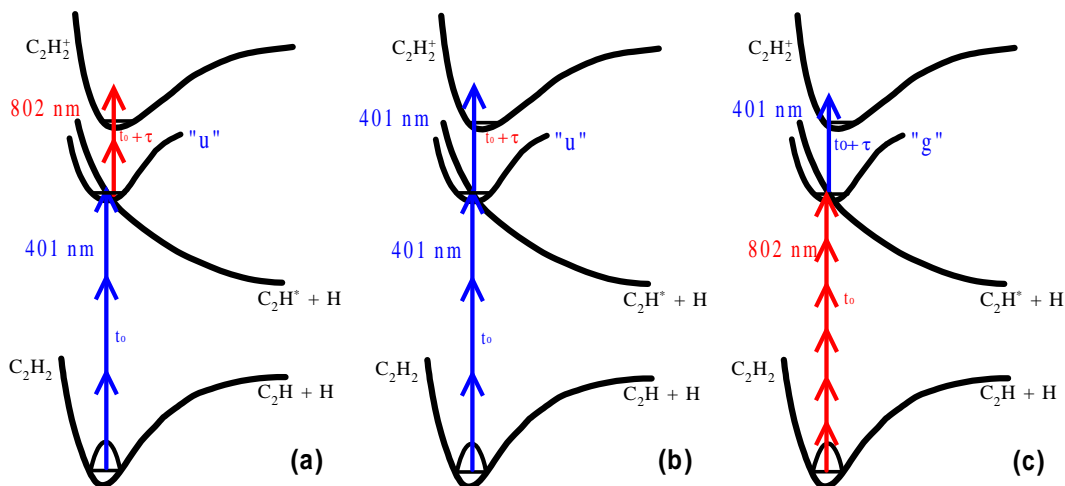


FIG. III.16 – (a) *Étape pompe par trois photons à 401 nm vers un état ungerade et étape sonde par deux photons à 802 nm*

(b) *Étape pompe par trois photons à 401 nm vers un état ungerade et étape sonde par un photon à 401 nm*

(c) *Étape pompe par six photons à 802 nm vers un état gerade et étape sonde par un photon à 401 nm*

L'excitation multiphotonique (ici à trois photons) nécessite une densité de puissance assez importante pour réussir à peupler l'état excité. Cependant, le continuum de l'ion est lui accessible par une transition à quatre photons depuis l'état fondamental. Ainsi le signal de fond est principalement relié à une ionisation multiphotonique directement depuis l'état fondamental. Le problème est alors de réussir à exciter l'état $\tilde{F}0_0^0$ en laissant assez de population dans ce dernier de telle sorte que le signal pompe-sonde puisse émerger du fond. Ceci implique de trouver la densité de puissance optimale.

Nous avons dans un premier temps réalisé l'expérience en utilisant la même longueur d'onde pour la pompe et la sonde. Le dispositif optique est représenté sur la figure III.17(a) Avec ce dispositif, le bleu est généré dans un cristal de BBO (épaisseur de 1 mm) placé proche du point de focalisation commun à deux lentilles formant un télescope. Les deux

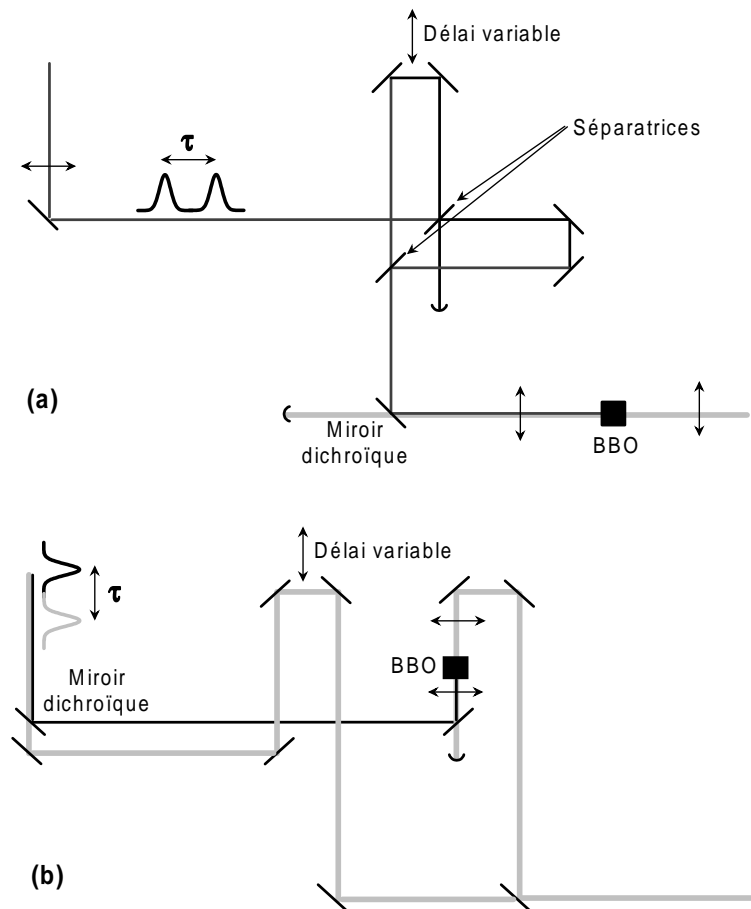


FIG. III.17 – *Dispositifs optiques utilisés pour les expériences pompe-sonde :*

(a) *Pompe et sonde de même longueur d'onde à 401 nm*

(b) *La pompe à 401 nm sonde à 802 nm.*

longueurs d'onde sont ensuite séparées par un miroir dichroïque réfléchissant le bleu et transmettant le rouge. Le faisceau à 401 nm est ensuite séparé en deux dans un montage de type interféromètre de Mach-Zender. En sortie de ce dernier on dispose de deux impulsions identiques séparées d'un délai temporel τ variable. Le faisceau est ensuite focalisé dans l'enceinte sous vide contenant le quadripôle de masse où il interagit avec le jet d'acétylène. Le gros désavantage de ce dispositif est la présence d'interférences optiques entre les deux faisceaux bleu. D'autre part les deux impulsions sont interchangeable, chacune d'entre elles pouvant jouer le rôle de la pompe et de la sonde. Ainsi il est très difficile d'extraire une quelconque durée de vie pour peu que les deux impulsions pompe et sonde aient la même intensité. L'énergie par impulsion en entrée de l'enceinte sous vide était de $65 \mu\text{J}$.

La figure III.18 montre un signal d'ion C_2H_2^+ en fonction du délai pompe-sonde. Ce signal est caractérisé par de fortes interférences optiques. L'encart de la figure III.18 montre ces interférences de 1,35 fs de période, correspondant à la période optique des impulsions à 401 nm. On voit de plus sur ce signal la présence d'ailes de chaque côté du maximum de

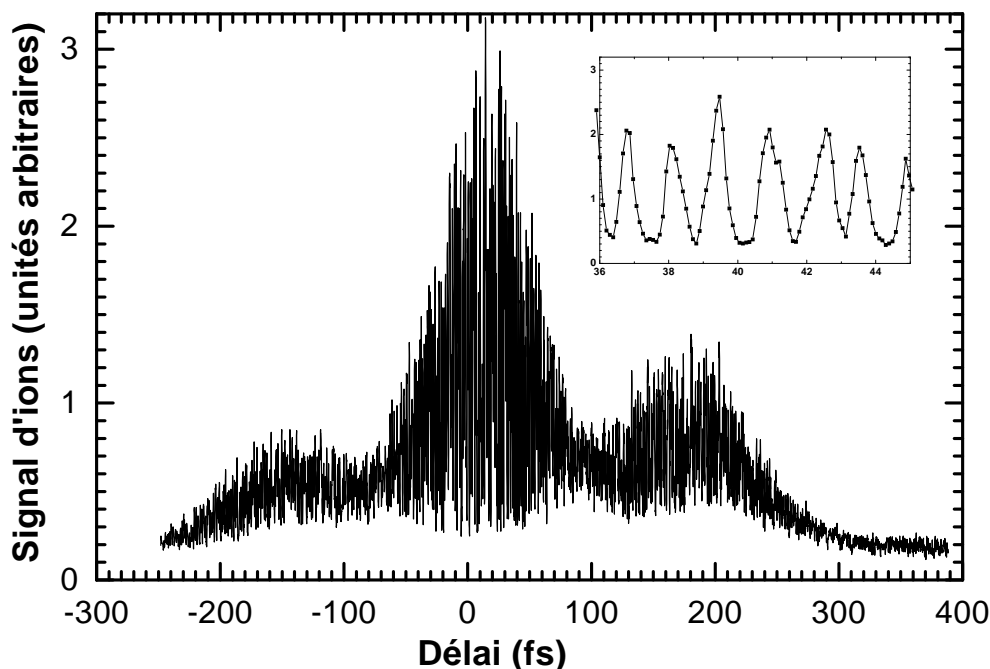


FIG. III.18 – *Signal d'ion $C_2H_2^+$ en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. Les deux impulsions ont la même longueur d'onde de 401 nm. L'encart nous montre la présence des interférences optiques avec une période de 1.3 fs.*

signal. Ces ailes suggèrent que les impulsions utilisées n'étaient pas complètement limitées par transformée de Fourier. Le signal obtenu, si on excepte la dynamique induite par l'étape résonante, est en fait une autocorrélation interférométrique des impulsions à 401 nm.

La forme temporelle des impulsions et les interférences optiques nous empêchent d'extraire de ce signal un renseignement sur la dynamique de l'état $\tilde{F}0_0^0$. La seule évidence claire est que la durée de vie de cet état doit être du même ordre de grandeur que la durée des impulsions, c'est à dire d'une centaine de femtosecondes.

Nous avons tout d'abord réaligné totalement l'amplificateur régénératif afin d'avoir les impulsions les plus proches possible de la limite par transformée de Fourier. Pour se débarrasser des interférences, on peut utiliser une lame demi-onde afin de tourner la polarisation d'un des deux bras. Nous avons préféré utiliser le montage de la figure III.17(b) qui permet de différencier clairement les impulsions pompe et sonde.

Dans ce montage la pompe est toujours obtenue par doublage de la sortie de l'amplificateur régénératif. La sonde est, quant à elle, l'impulsion fondamentale à 802 nm. L'ionisation depuis l'état $\tilde{F}0_0^0$ fait intervenir deux photons de l'impulsion sonde (cf. figure III.16(b)).

La figure III.19 présente quelques résultats obtenus à l'aide de ce montage. Ces résultats sont obtenus pour les polarisations des impulsions pompe et sonde parallèles. En effet dans cette configuration nous avons approximativement deux fois plus de signal que lorsque les polarisations sont croisées. La première constatation qui s'impose est que pour les délais négatifs, qui correspondent à l'impulsion sonde arrivant avant l'impulsion pompe,

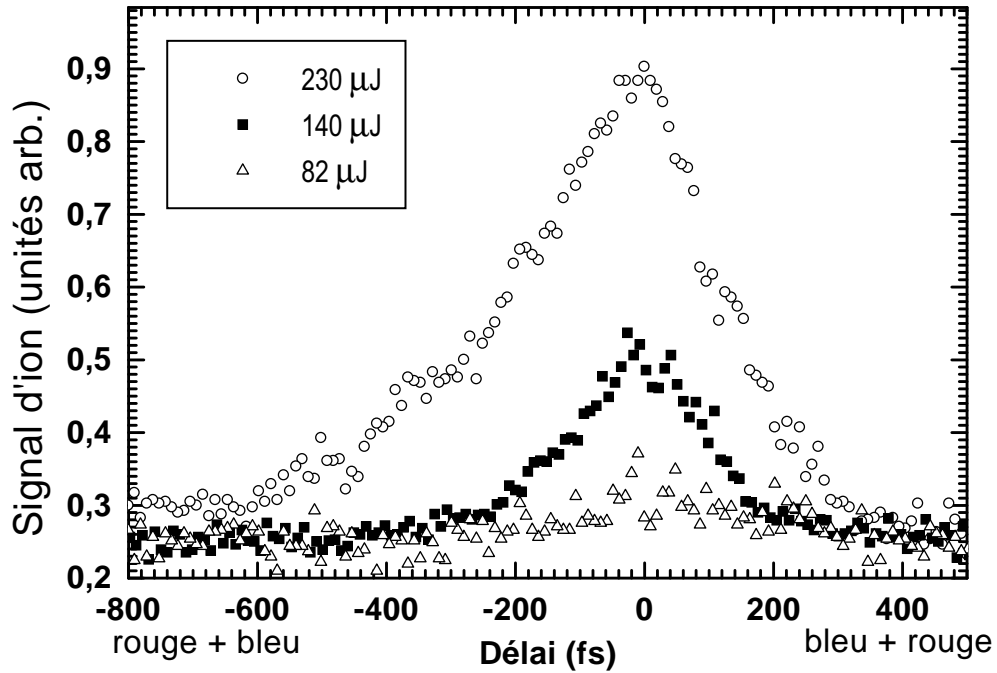


FIG. III.19 – Signal d'ion $C_2H_2^+$ en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. La longueur d'onde de la "pompe" est de 401 nm et celle de la "sonde" de 802 nm. Les trois courbes correspondent à des énergies différentes de l'impulsion "sonde". L'énergie de l'impulsion "pompe" est de 260 μJ . Les signaux sont bruts et enregistrés dans les mêmes conditions.

le signal a une décroissance plus longue. Or on s'attend au contraire à avoir un flanc de montée (côté délais négatifs) abrupt relié à la durée des impulsions, puis une décroissance plus longue révélant la durée de vie de l'état excité.

On a en fait ici deux signaux pompe-sonde superposés : du côté des délais négatifs l'impulsion sonde (rouge) tient lieu de pompe pour une transition à six photons vers des états *gerade* et la pompe (bleu) permet de sonder en ionisant à un photon (cf. figure III.16(c)). Dans la gamme d'énergie explorée ici, autour de 74800 cm^{-1} , il y a la présence des états $^1\Delta_g\ 2_0^1$ à 74559 cm^{-1} et $^1\Delta_g\ 2_0^1 4_0^1$ à 75188 cm^{-1} [142].

En diminuant l'énergie de l'impulsion sonde, on doit normalement faire disparaître la contribution du signal dû aux états *gerade* plus vite que celle provenant de l'état *ungerade* $\tilde{F}0_0^0$. L'excitation de l'état *gerade* fait en effet intervenir une transition à six photons, le signal doit donc être proportionnel à l'intensité I de l'impulsion sonde en I^6 (dans la limite perturbative). Par contre, dans le signal pompe-sonde issu de l'état *ungerade* $\tilde{F}0_0^0$, l'impulsion à 802 nm intervient seulement par une transition à deux photons, soit un signal proportionnel à I^2 .

En diminuant l'intensité de la sonde par un facteur deux, on doit donc diminuer par un facteur 64 le signal pompe-sonde "*gerade*" et par un facteur 4 seulement le signal pompe-sonde "*ungerade*". La figure III.19 illustre ceci pour trois énergies de l'impulsion sonde. Sur la figure III.20 les signaux ont été normalisés pour tenter de mettre en évidence

la différence de forme liée à la diminution du signal à six photons. Cette diminution se traduit par un signal beaucoup plus symétrique pour la plus faible énergie. La diminution n'est cependant pas aussi importante qu'attendue, cela est peut-être dû à des effets de saturation.

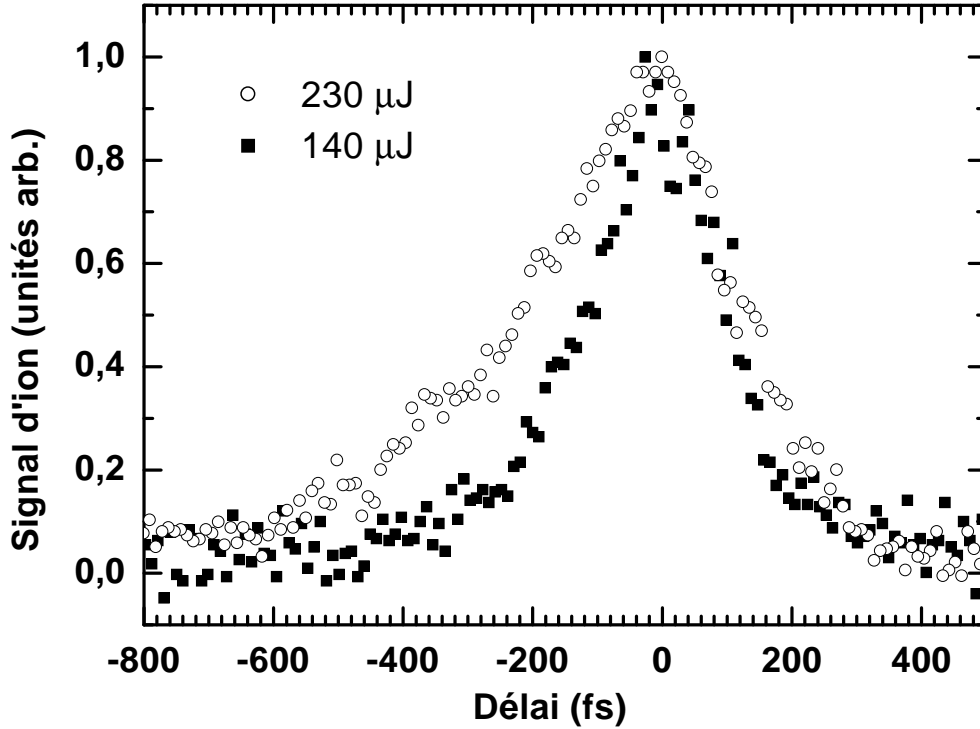


FIG. III.20 – Signal d'ion $C_2H_2^+$ en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. La longueur d'onde de la "pompe" est de 401 nm et celle de la "sonde" de 802 nm. Le fond est soustrait et les signaux sont normalisés par un facteur 0,65 (230 μJ) et 0,30 (140 μJ).

Pour mettre en évidence les deux durées de vie, nous avons réalisé un ajustement des courbes avec un simple modèle d'équation aux populations. Ce modèle est décrit dans la partie II.4.2.2.3, nous rappelons l'expression II.82 du signal pompe-sonde :

$$P(\tau, \tau_e, \Delta t) \propto e^{-\tau/\tau_e} \left[1 - \phi \left(\frac{\Delta t}{2\sqrt{2\ln 2}\tau_e} - \frac{\tau\sqrt{2\ln 2}}{\Delta t} \right) \right] \quad (\text{III.6})$$

où Δt est la largeur totale à mi-hauteur de la crosscorrélacion entre les impulsions pompe et sonde. Le signal pompe-sonde total est considéré comme étant la somme de deux contributions $P_1(\tau, \tau_{e1}, \Delta t)$ et $P_2(-\tau, \tau_{e2}, \Delta t)$ (correspondant au rôle permuté des impulsions pompe et sonde) :

$$P(\tau) = A_1 P_1(\tau, \tau_{e1}, \Delta t) + A_2 P_2(-\tau, \tau_{e2}, \Delta t) + B. \quad (\text{III.7})$$

L'ajustement est réalisé en minimisant *simultanément* les erreurs correspondant aux signaux pompe-sonde pris avec les énergies par impulsion de 230 μJ et 140 μJ . L'erreur

$$Err = \sum_{i=1}^2 \frac{\sum_{k=1}^{N^i} (S_{exp}^i(\tau_k^i) - P^i(\tau_k^i - \tau_0^i))^2}{N^i} \quad (\text{III.8})$$

est minimisée par la méthode "Simplex". Les indices i se rapportent aux deux énergies 140 μJ et 230 μJ de l'impulsion sonde. S_{exp}^i est le signal expérimental pris aux N^i délais τ_k^i . Les paramètres ajustables sont les poids des deux contributions A_1^i et A_2^i , un décalage temporel τ_0^i , le fond B^i , les deux durées de vie τ_{e1} et τ_{e2} correspondant aux états *gerade* et *ungerade* et la durée de crosscorrélation Δt . Le résultat de l'ajustement est présenté sur la figure III.21 pour les signaux pompe-sonde obtenus avec une énergie par impulsion de 230 μJ et 140 μJ . Le tableau III.5 donne les valeurs des paramètres donnant le meilleur ajustement.

La durée de crosscorrélation nous donne des durées d'impulsion de 130 fs (en supposant que les impulsions pompe et sonde ont la même durée), durée validée pour les impulsions à 802 nm par des mesures d'autocorrélation. Ces durées correspondent aux caractéristiques de l'amplificateur régénératif. Afin d'atténuer l'énergie, nous avons introduit une densité différente pour les deux expériences mais de même épaisseur afin de conserver le même délai nul. La différence entre les décalages temporels τ_0^i obtenus vient sans doute du fait que lors du changement de densité sur le trajet du faisceau à 802 nm, celle-ci n'a pas été remise avec exactement le même angle par rapport au faisceau. Les trajets dans le verre a alors pu être ainsi légèrement rallongés (un décalage de 50 fs correspond à un trajet supplémentaire de 5 μm dans le verre).

Les durées de vie déduites sont conformes à ce que l'on pouvait déduire de la dissymétrie du signal pompe-sonde : on trouve une durée de vie plus longue (220 fs) pour l'état *gerade* que pour l'état *ungerade* $\tilde{F}0_0^0$ (80 fs). Ces durées ont de plus le bon ordre de grandeur si on les compare à celles déduites par Löffler *et al* [112] pour les autres états dans cette gamme d'énergie (de l'ordre de 100 fs). De plus la durée de vie de l'état *ungerade* $\tilde{F}0_0^0$ est très proche de la durée de vie de 90 fs déduite de la largeur de bande du spectre REMPI (cf. tableau III.19). Il faut cependant rester prudent sur les valeurs trouvées ici. Nous avons en effet utilisé un modèle d'équations aux populations simple, ne prenant pas en compte le fait que la transition pompe est une transition à trois photons (six pour l'état *gerade*) et celle sonde à deux photons. Nous ne tenons pas compte non plus des écarts à résonance. Enfin, la détermination de durées de vie de la centaine de femtosecondes est à la limite de notre résolution temporelle.

Énergie par impulsion	230 μJ	140 μJ
Poids <i>gerade</i>	0,45	0,18
Poids <i>ungerade</i>	0,97	1,86
τ_0^i (fs)	0	-50
Erreur	0,0006	0,0021
Durée de vie <i>gerade</i> (fs)	220	
Durée de vie $\tilde{F}0_0^0$ <i>ungerade</i> (fs)	80	
Crosscorrélation (fs)	185	
Erreur totale	0.0027	

TAB. III.5 – Paramètres déduits de l'ajustement.

Cette procédure d'ajustement nous permet de vérifier qu'effectivement, en diminuant

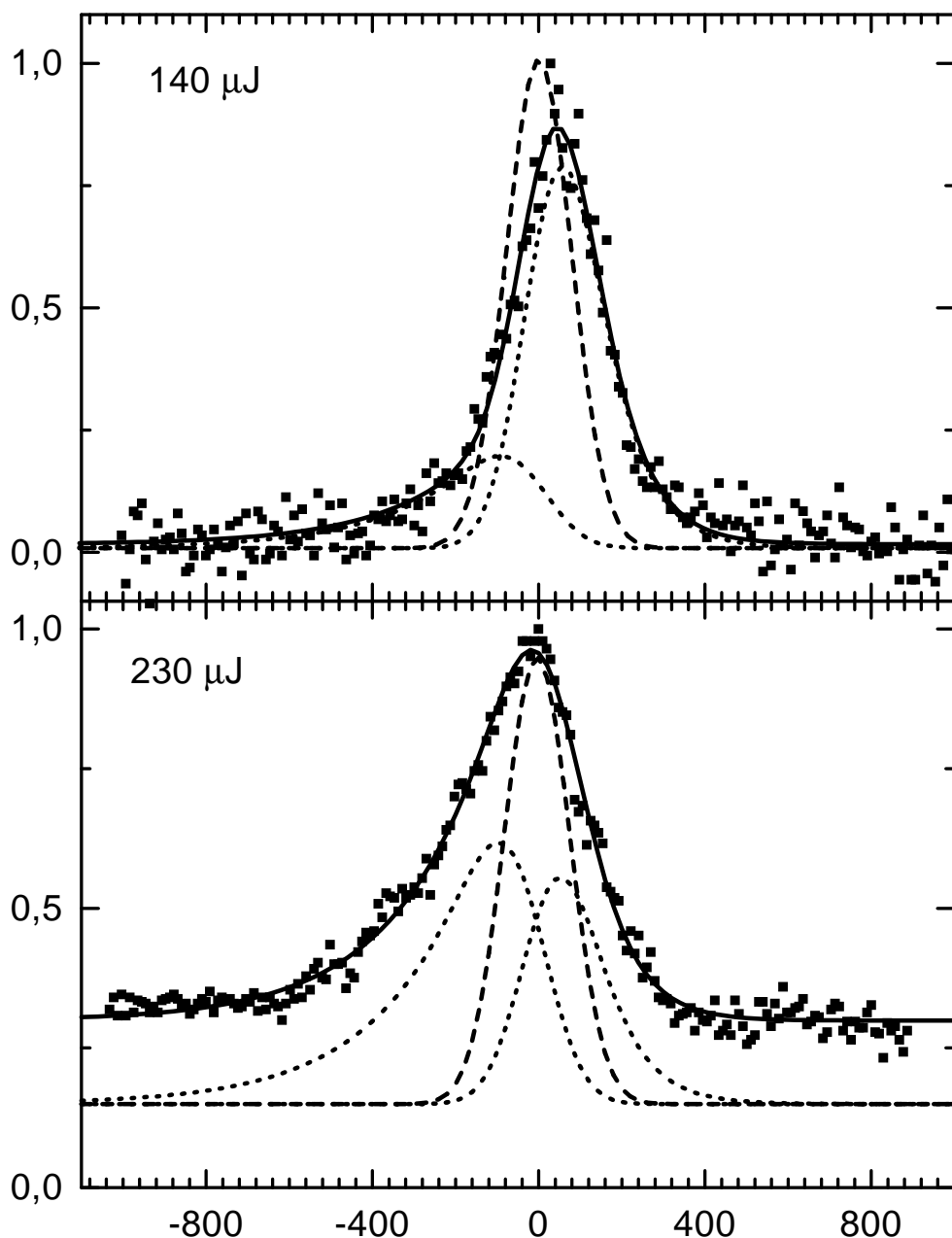


FIG. III.21 – Signal d'ion $C_2H_2^+$ en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. La longueur d'onde de la pompe est de 401 nm et celle de la sonde de 802 nm. Les courbes en trait plein sont la somme des courbes en pointillé. La courbe en tiret est la crosscorrélation déduite de l'ajustement. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le tableau III.5.

l'énergie du faisceau à 802 nm, nous diminuons beaucoup plus vite la contribution de l'état *gerade* au signal pompe-sonde. Si on compare les rapports des poids correspondant aux deux énergies avec les rapports des énergies à la puissance 6 pour la contribution *gerade* et à la puissance 2 pour la contribution *ungerade*, on obtient 5,4 et 1,1 au lieu de 19,7 et

2,7. Cette différence provient sans doute d'effet de saturation sur la transition pompe à six photons et de la transition sonde à deux photons.

Réaliser des expériences pompe-sonde avec des étapes pompe et sonde faisant intervenir des transitions multiphotoniques s'est révélé ne pas être adapté à l'acétylène. C'est pourquoi nous avons effectué les expériences à Lund avec des transitions à un photon pour les étapes pompe et sonde. Le fait de réaliser les expériences à deux couleurs nous a cependant permis de mettre en évidence les durées de vie courtes des états excités. Bien que l'étape pompe ait été notre préoccupation principale au départ (était-il possible de réaliser une transition à trois photons en laissant de la population dans l'état intermédiaire ?), c'est finalement le choix de l'étape sonde qui se révèle crucial. L'excitation indésirable d'un état *gerade* nécessite par exemple une longueur d'onde de l'impulsion sonde variable afin d'éviter les résonances.

Nous disposons depuis peu du NOPA délivrant des impulsions aussi courtes que 30 fs et accordables en longueur d'onde. On disposerait alors d'impulsions sonde permettant une très bonne résolution temporelle et dont la longueur d'onde peut être variée pour éviter au maximum les problèmes liés à l'excitation d'états indésirables par la sonde.

Ainsi la nouvelle expérience proposée consistera à exciter toujours par une transition à trois photons ces mêmes états de Rydberg, et d'ioniser directement avec la sortie du NOPA dans la gamme d'intensité maximale, soit autour de 520 nm (figure I.10). Nous pourrions de plus détecter les photoélectrons avec le spectromètre de photoélectrons. Toutefois une telle impulsion sonde permet d'avoir seulement une énergie interne de l'ion maximale de 300 meV, ne donnant accès qu'à une faible partie de la courbe de potentiel de l'état de l'ion et ne permettant pas d'accéder à des états excités de l'ion. Il est cependant facile d'accéder à des énergies internes de l'ion plus élevées en mélangeant la sortie du NOPA à l'impulsion fondamentale de la chaîne (800 nm), soit une impulsion sonde dans l'ultraviolet (UV). Ainsi plus de 1,5 eV d'énergie interne de l'ion sont disponibles, permettant de détecter les états de transition ionisables vers l'état fondamental de l'ion avec peut-être de meilleurs facteurs de Franck-Condon. Par contre, c'est seulement via des transitions à deux photons UV, que les états de transition de type doublement excités ou encore des états résultant de changement de conformation tel que le vinylidène (potentiel d'ionisation à 1,8 eV au dessus de celui de l'acétylène) pourront être éventuellement détectés. Un autre aspect important des études de prédissociation de l'acétylène par projection résolue en temps sur le continuum de l'ion, est le caractère plus ou moins Rydberg de l'électron émis par photoionisation. En effet des études récentes de conversion interne dans la pyrazine, effectuées par Suzuki *et al* [143], ont illustré toute la richesse de la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps et en angle lorsque les états excités ont un caractère Rydberg prononcé. Une telle approche permettrait de comprendre comment l'état initial préparé par la pompe perd son caractère Rydberg. En effet, l'électron émis sera préférentiellement dans une orbitale *p* ou *f* si les états photoionisés n'ont pas déjà perdu leur caractère Rydberg $3d$ (*p* depuis l'état $\tilde{D}^1\Pi_u 3d\sigma_g$ et *p* ou *f* depuis l'état $\tilde{F}^1\Sigma_u^+ 3d\pi_g$). Il est à rappeler que le groupe de Welge via les analyses de distribution angulaire des fragments (spectre d'action du photofragment H à partir duquel est déduit l'énergie interne du fragment C_2H) observe une forte variation en angle d'émission des photofragments par rapport à l'axe moléculaire *CC* [112]. Ils identifient ainsi deux canaux de dissociation. L'un est suffisamment rapide de telle sorte que les composantes

vibrationnelles des fragments C_2H sont clairement identifiées, montrant que la dissociation est quasi linéaire puisque peu de rotation caractérise le spectre des photofragments. Cette voie de dissociation est principalement favorisée lorsque le moment de transition vers l'état de Rydberg et l'axe de détection des fragments sont parallèles (soit pour l'état \tilde{F} , une polarisation de l'impulsion pompe parallèle à l'axe de détection et pour l'état \tilde{D} , une polarisation perpendiculaire). La seconde voie de fragmentation montre clairement une très forte implication de la rotation des fragments avec une distribution isotrope pour l'émission de ces derniers. Depuis certains Rydberg 4s, la distribution de l'énergie interne des fragments est même statistique. Cette seconde voie de dissociation est principalement favorisée lorsque le moment de transition vers l'état de Rydberg et l'axe de détection des fragments sont perpendiculaires. Au vu de ces études sur la distribution angulaire des fragments, il serait intéressant de regarder comment la fonction d'onde de l'électron émis lors de la photoionisation varie en fonction de la dynamique de prédissociation des états de Rydberg. Une telle expérience est possible depuis peu dans le groupe femtoseconde de Toulouse en détectant la distribution angulaire des photoélectrons dans l'imageur de photoélectrons (partie I-3-2) et en tournant la polarisation relative des impulsions pompe et sonde.

III.5 Expériences réalisées en excitation VUV (à Lund)

Les expériences réalisées à Lund (Suède), font intervenir une transition à un photon pour l'impulsion pompe. La longueur d'onde de cette transition se situe dans le domaine VUV (132 nm). Cette première étape permet d'exciter les états prédissociés dont nous souhaitons étudier la dynamique. L'étape sonde est réalisée par une ionisation à un photon (400 nm). La figure III.22 résume le schéma d'excitation. Nous disposons d'un temps de vol pour effectuer une détection intégrante du signal d'ion et d'un spectromètre de photoélectrons. Nous décrirons dans un premier temps le dispositif expérimental, puis nous présenterons les résultats obtenus.

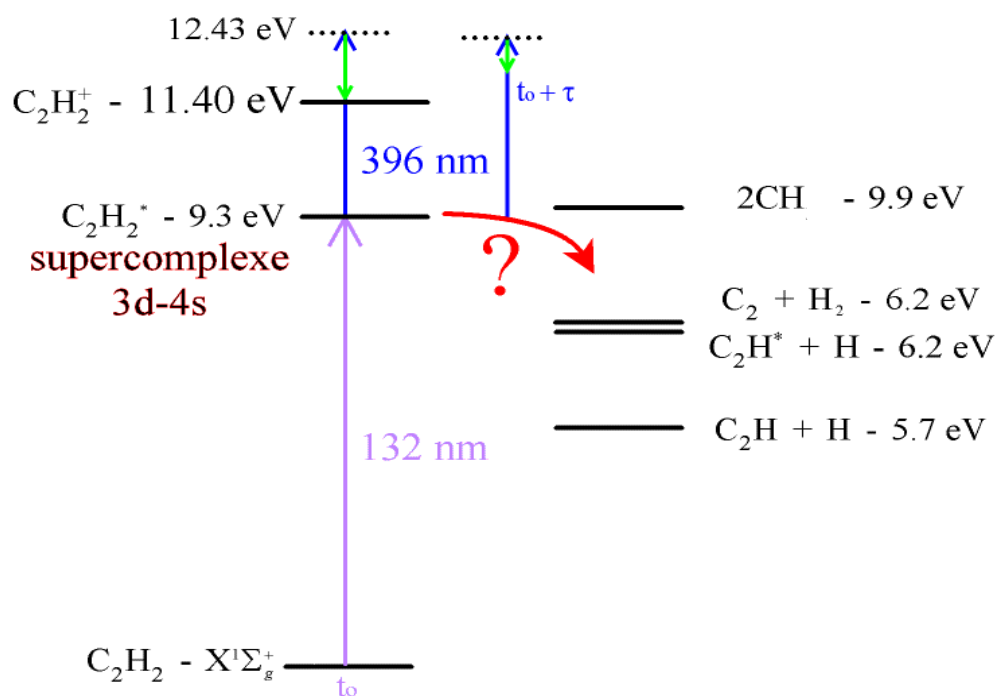


FIG. III.22 – Principe de l'expérience pompe-sonde VUV+UV.

5.1 Généralités sur l'intérêt d'impulsions femtoseconde VUV

La principale difficulté expérimentale de cette simple expérience pompe-sonde est la génération de l'impulsion pompe dans le VUV^c. Cependant, ce type d'expérience présente un grand intérêt. En effet :

- la plupart des petites molécules polyatomiques absorbent dans ce domaine d'énergie [144],

^cVUV=10-200 nm

- cette gamme d'énergie est nécessaire pour ioniser la plupart des photofragments atomiques (impulsion sonde dans le VUV) [145], ce qui permet de résoudre en temps leurs distributions en énergie cinétique et en angle (et ainsi remonter à l'aspect statistique ou non de la photodissociation),
- cette gamme d'énergie permet de projeter la dynamique des états excités de la molécule neutre dans d'autres états que l'état fondamental de l'ion (pour peu que le caractère électronique de ces états excités de l'ion soit connu) [19]
- combiner des impulsions pompe et sonde toutes deux dans le VUV permet d'étudier les dynamiques des états de l'ion (par une double ionisation),
- ce domaine d'excitation permet également d'observer la nature de la liaison chimique entre une molécule adsorbée et son substrat [146]

Cependant peu de groupes de femtochimie ont la possibilité d'accéder à de telles longueurs d'onde. Par des mélanges de fréquence dans des cristaux, les plus petites longueurs d'onde générées ne dépassent pas ~ 170 nm [147] et la transparence des solides ne va pas au-delà de 160 nm. Il n'existe à notre connaissance que trois façons de produire des impulsions femtoseconde VUV, toutes trois basées sur l'emploi de gaz rare comme milieu non-linéaire.

La première, chronologiquement parlant, est la génération d'harmoniques [148, 149] dans un jet de gaz rare. Cette méthode consiste à illuminer un atome avec un champ laser intense ultracourt linéairement polarisé. Ainsi, la barrière coulombienne qui relie l'électron au coeur ionique est abaissée par le champ électrique de l'impulsion intense de telle sorte que l'électron se trouve directement dans le continuum d'ionisation. L'électron s'éloigne alors du coeur ionique en suivant le champ électrique laser, jusqu'à ce que le vecteur de polarisation change de sens (après une demi-période optique) et ainsi ramène l'électron émis sur le coeur ionique. L'électron a alors une certaine probabilité de se recombinaison au coeur ionique en libérant des photons de grande énergie, toutes harmoniques impaires de l'énergie du photon fondamental^d [150, 151]. Les énergies de photon produites de cette manière dépassent par exemple la 300^{me} harmonique pour $\lambda = 800$ nm [152], soit des photons de 460 eV. Présentement cette génération d'harmoniques permet également de produire des impulsions attosecondes nécessitant des largeurs spectrales d'au moins 10 eV [32]. Pour la gamme d'énergie qui nous intéresse, impulsion femtoseconde VUV autour de 9 eV, c'est simplement la génération des premières harmoniques qui nous concerne. La plupart des sources femtosecondes intenses nécessaires à la génération d'harmonique délivre des impulsions centrées autour de 800 nm. Ainsi la 5^{ème} et la 7^{ème} harmoniques correspondent à une énergie de photon respectivement autour de 7,7 eV et 10,8 eV. Il n'est donc pas possible de produire des impulsions centrées autour de 9 eV à partir d'impulsions intenses à 800 nm. Par contre à partir de la seconde harmonique du 800 nm (produite via un cristal, voir plus loin), il est possible de générer une telle impulsion VUV, troisième harmonique de l'impulsion fondamentale à 400nm. On voit ici que le principal handicap des harmoniques produites en jet comme source d'impulsions VUV est leur faible accordabilité en longueur

^dLe caractère harmonique provient classiquement de l'interférence entre le rayonnement émis à chaque période optique, ou quantiquement de la conservation de l'énergie entre les photons absorbés et les photons émis. Les harmoniques paires sont interdites dans un milieu centrosymétrique, par raison de symétrie.

d'onde^e. Le second inconvénient de telle source est leur faible flux (efficacité de l'ordre de 10^{-6} pour les plus basses harmoniques, soit ~ 5 nJ/impulsion VUV pour ~ 5 mJ/impulsion du fondamental), obligeant d'avoir des chaînes laser très intenses, avec souvent un bas taux de répétition. Par contre de telles sources devraient produire des impulsions relativement courtes (de l'ordre de la centaine de femtoseconde) sans nécessiter une quelconque recompression derrière [153].

La deuxième technique pour produire des impulsions dans le VUV est l'utilisation d'une fibre creuse (diamètre de l'ordre de 100 microns) remplie de gaz rare dans laquelle on focalise un faisceau plus ou moins intense et sa seconde harmonique [154] idéalement d'égale intensité. En fonction de la pression, du gaz utilisé, du diamètre de la fibre ainsi que du mode spatial de propagation du faisceau fondamental dans la fibre, il est possible d'obtenir l'accord de phase souhaité pour produire en cascade des mélanges à quatre ondes basés sur la différence de fréquence. Les principaux mélanges d'onde menant au VUV à partir d'une impulsion centrée à 800 nm et de sa seconde harmonique sont :

$$\begin{aligned} 3\omega &= 2\omega + 2\omega - \omega \\ 4\omega &= 2\omega + 3\omega - \omega \\ 5\omega &= 2 \times 3\omega - \omega \\ 5\omega &= 4\omega + 2\omega - \omega \\ 5\omega &= 4\omega + 3\omega - 2\omega. \end{aligned}$$

Ces cascades de conversion de fréquence peuvent être optimisées indépendamment par l'utilisation de deux fibres optiques : la première produisant massivement le 3ω et la seconde les longueurs d'onde les plus courtes. Le principal intérêt d'une telle technique est la relative faible énergie nécessaire en entrée (autour du mJ/impulsion) pour une efficacité de produire 5ω de l'ordre de 0,01% du faisceau fondamental (soit ~ 100 nJ pour 1 mJ en entrée) [155]. Une telle efficacité est principalement due à la longueur d'interaction. Par contre cette même longueur d'interaction introduit une dérive de fréquence importante, contrairement à la génération d'harmoniques produites en jet. Tout comme pour la génération d'harmonique, l'accordabilité n'est possible que via l'impulsion fondamentale.

La troisième solution est basée sur la différence de fréquence entre une impulsion femtoseconde UV relativement intense (de l'ordre de plusieurs microjoules) et quasi-résonante à deux photons avec des états de Rydberg d'un gaz rare et une impulsion femtoseconde accordable en longueur d'onde (typiquement l'impulsion de sortie d'un OPA) [156]. Un tel schéma dans une cellule d'Argon a produit des impulsions allant de 160 nm à 100 nm (à partir d'impulsions de 10 μ J à 200 nm) avec des intensités supérieures à la centaine de nanojoules [144].

Soulignons que ces techniques décrites impliquent en sortie la sélection de l'impulsion VUV à partir des différentes impulsions impliquées dans sa génération. De plus, les différents éléments optiques utilisés pour isoler la cellule ou fibre creuse du reste du système sous vide ou encore pour focaliser le faisceau VUV sur le jet introduisent une dérive de fréquence plus ou moins importante. A ce jour et à notre connaissance, seulement quatre

^eCet handicap est en train d'être considérablement réduit par l'utilisation conjointe de procédé de mise en forme d'impulsion et d'algorithme d'optimisation (Ph. Balcou, communication privée (2001)).

équipes, à savoir le centre laser de Lund, le JILA (Boulder, USA), le CEA Saclay et le Max Born Institut de Berlin, ont des sources femtosecondes VUV accessibles à la communauté de photochimie.

Dans le cadre des études de prédissoiation des états fortement excités de l'acétylène par pompe-sonde 1+1 photon, nous avons collaboré avec le groupe de Anne l'Huillier du Lund Laser Center. L'impulsion pompe centrée dans le VUV est produite par génération d'harmonique. Cette expérience pompe-sonde, outre son intérêt photochimique est également parmi les premières démonstrations de l'utilisation des harmoniques VUV en femtochimie. Cette toute première étude permet d'identifier les différentes sources éventuelles d'incertitudes et d'erreur, liées à l'emploi d'impulsion femtoseconde dans le VUV.

5.2 Dispositif expérimental

La figure III.23 présente le montage expérimental.

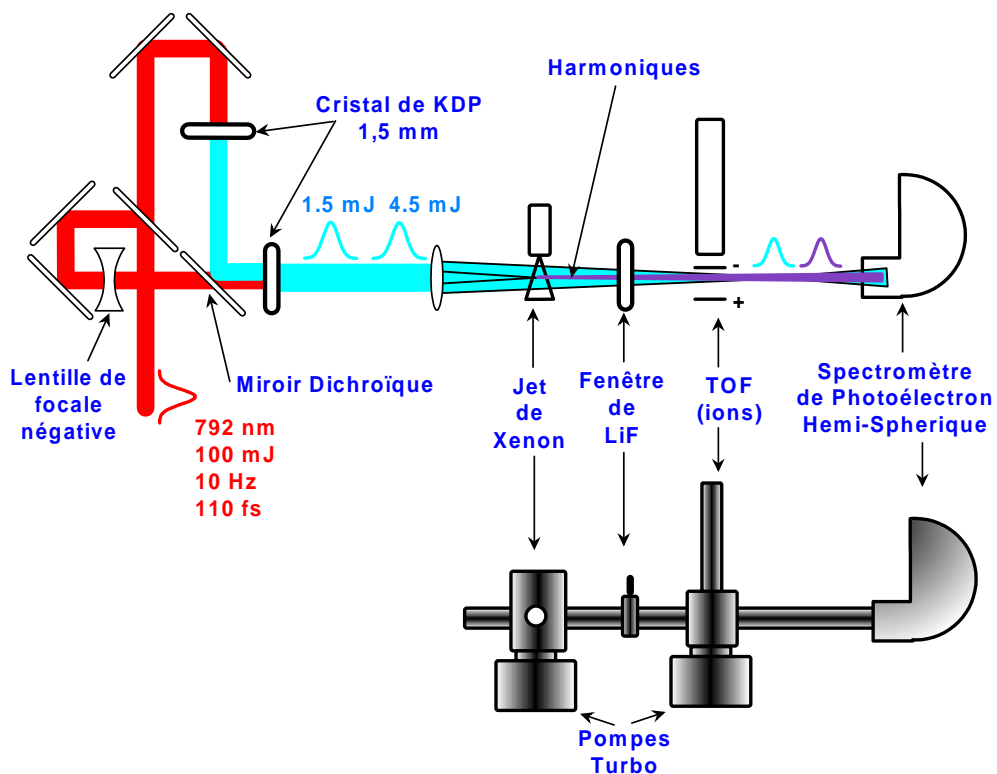


FIG. III.23 – Montage expérimental.

5.2.1 Impulsion fondamentale et seconde harmonique

La chaîne laser se compose d'un oscillateur Ti:Sa dont les impulsions sont amplifiées par un amplificateur régénératif. Ce dernier délivre des impulsions de 5 mJ à un taux de répétition de 10 Hz. Le dernier étage d'amplification est composé d'un amplificateur

multipassage (six passages). Le laser délivre des impulsions d'une durée de 120 fs, mesurée par une autocorrélation intensimétrique. Les impulsions ont une énergie de 100 mJ et sont produites à un taux de répétition de 10 Hz. Leur polarisation est horizontale. La figure III.24 montre un spectre typique des impulsions utilisées. Le maximum du spectre se situe ici à 792 nm.

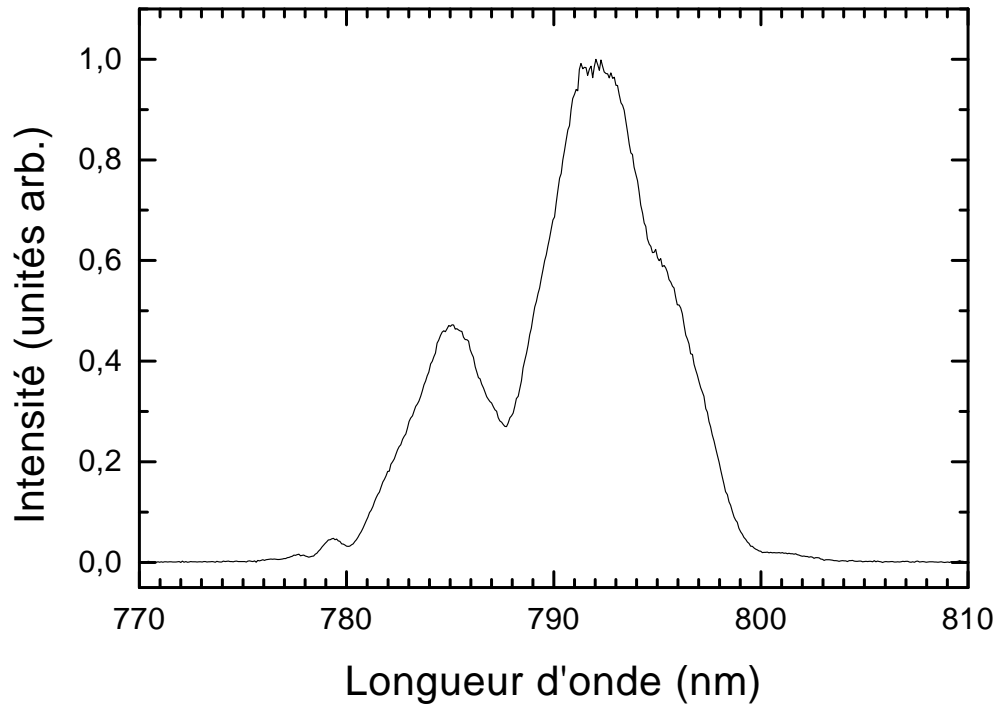


FIG. III.24 – Spectre des impulsions laser.

Le faisceau laser issu de l'amplification est séparé en deux bras par une séparatrice dans un interféromètre de type Mach-Zender. La partie du faisceau réfléchi par la séparatrice sert de faisceau sonde et celle transmise de faisceau pompe.

Le faisceau pompe est doublé dans un cristal de KDP de 1,5 mm. Un miroir dichroïque permet de séparer l'onde fondamentale de la seconde harmonique. Ce miroir permet aussi de recombiner le faisceau sonde, pas encore doublé, avec le faisceau pompe. Un second cristal de KDP de 1,5 mm permet d'obtenir la seconde harmonique du faisceau sonde. La figure III.25 montre un spectre typique de la seconde harmonique obtenue. La forme du spectre est très différente de celle du spectre de l'onde fondamentale. Le maximum du spectre se situe à 397,3 nm, mais sans calibration préalable du spectromètre à ces longueurs d'onde. De plus, si on superpose le carré du spectre des impulsions infrarouge tracé en fonction de la moitié de la longueur d'onde sur le spectre des impulsions UV (figure III.25), on s'aperçoit que ceux-ci sont décalés de 1,3 nm. Ce décalage, outre une incertitude sur la calibration du spectromètre, peut aussi provenir de problèmes d'acceptance spectrale du cristal de KDP et d'automodulation de phase (nous avons en effet plus de 50 mJ d'énergie pour des faisceaux d'environ 2 cm de diamètre). Enfin, une partie de l'impulsion infrarouge peut être moins "cohérente" et donc doublée moins efficacement. On peut considérer que

la longueur d'onde centrale des impulsions UV se situe dans la largeur spectrale du spectre infrarouge pris à mi-hauteur, soit entre 395 et 397 nm.

La largeur à mi-hauteur du spectre vaut $\Delta\lambda_{UV} = 2,5$ nm (20 meV, 160 cm^{-1}). Si l'impulsion est limitée par transformée de Fourier, la durée correspondante est de 90 fs. La polarisation des faisceaux issus de la génération de seconde harmonique est verticale. Les faisceaux ont une énergie par impulsion de 4,5 mJ pour celui servant à générer les harmoniques et de 1,5 mJ pour celui servant de sonde. Les intensités des champs sont telles dans l'infrarouge comme dans le bleu que l'automodulation de phase n'est plus négligeable dans les éléments optiques traversés (miroirs dichroïques ou cristaux par exemple). Ainsi les impulsions ne sont pas forcément limitées par transformée de Fourier. Nous reviendrons plus loin sur ce dernier point. Une lentille de 2 m focalise le faisceau pompe dans un jet de

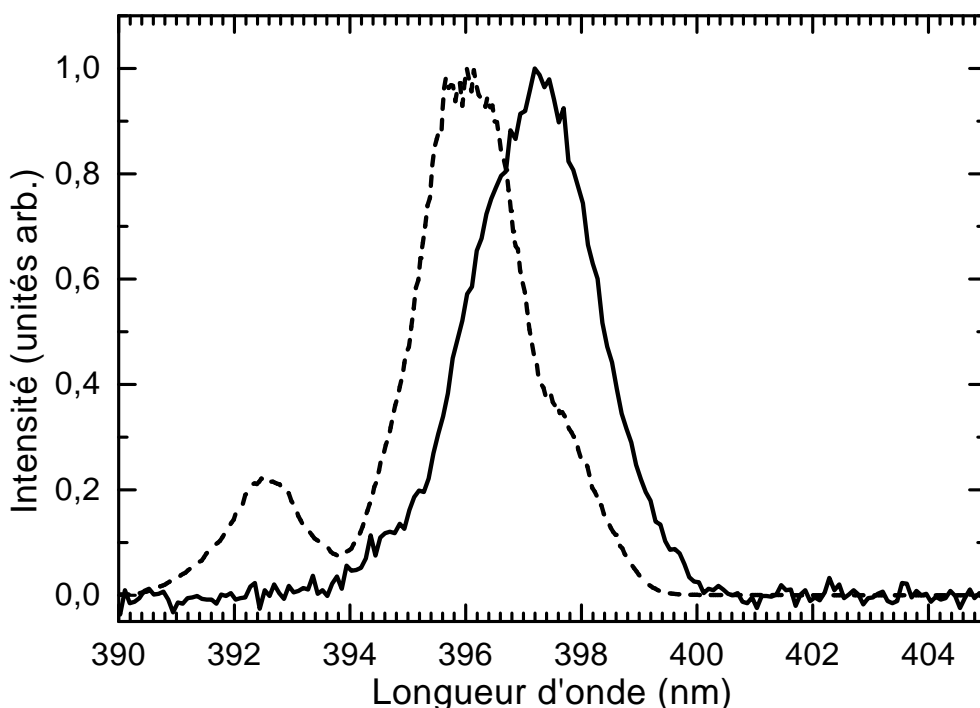


FIG. III.25 – Spectre des impulsions de seconde harmonique (en trait plein). Le carré du spectre des impulsions infrarouge (figure III.24) utilisées pour faire la génération de seconde harmonique est tracé en pointillé en fonction de la moitié de la longueur d'onde.

Xénon pour générer les harmoniques. Le faisceau sonde est focalisé plus loin, entre le temps de vol et le spectromètre de photoélectrons, grâce à l'insertion d'une lentille divergente.

Les impulsions pompe et sonde traversent une fenêtre de 2 mm avant de se propager dans le vide. A partir de cette fenêtre tout le dispositif expérimental est sous vide.

5.2.2 Génération d'harmoniques

Les harmoniques sont générées en focalisant le faisceau pompe dans le jet de Xénon. Une vanne pulsée synchronisée avec le laser permet d'avoir une densité importante dans

le jet de Xénon. La génération d'harmonique est optimisée en faisant varier la position du point focal dans le jet. La buse peut être bougée dans le plan horizontal et vertical par des translations micrométriques. L'optimisation est réalisée en maximisant par exemple l'ionisation de l'acétylène à l'aide de la cinquième harmonique à 80 nm (15,5 eV). Si on considère que le champ de l'harmonique d'ordre trois est simplement proportionnel au cube du champ de l'onde fondamentale, $E_{3h} \propto E_{fond}^3$, la longueur d'onde centrale est divisée par trois et la durée par $\sqrt{3}$ (la largeur spectrale est multipliée par $\sqrt{3}$). La largeur spectrale de la troisième harmonique devrait donc être de 280 cm^{-1} (35 meV), soit une durée correspondante de 60 fs. En prenant en compte l'incertitude sur la longueur d'onde UV, la troisième harmonique aurait une longueur d'onde comprise entre 132,3 et 131,7 nm (ce qui représente 350 cm^{-1} d'écart). Les harmoniques obtenues ont la même polarisation que l'onde fondamentale, soit une polarisation verticale.

Les harmoniques du faisceau UV ont une divergence plus faible que ce dernier [157]. La divergence du faisceau de pompe UV, due à la focalisation, permet d'avoir une densité de puissance faible de ce dernier au niveau de la zone d'interaction, ce qui nous assure de ne pas avoir de signal provenant de ce dernier. Le faisceau sonde est focalisé entre le temps de vol pour les ions et le spectromètre de photoélectrons.

5.2.3 Fenêtre de LiF

Les harmoniques d'ordre supérieur à 3 sont arrêtées par une fenêtre de LiF qui absorbe les longueurs d'onde inférieures à 105 nm. Il est nécessaire d'arrêter ces longueurs d'onde : la figure III.26 montre en effet sur un spectre de photoélectrons enregistré sans fenêtre de LiF que le signal est principalement caractérisé par l'ionisation directe de l'acétylène par la cinquième harmonique depuis l'état fondamental. On retrouve sur ce spectre le profil Renner-Teller typique des états vibrationnels les plus bas (cf. figure 2 de la partie III.3). Les composantes propres au signal pompe-sonde correspondent aux énergies cinétiques inférieures à 1,2 eV sur la figure III.26. Notons que ce signal apparaît sur un fond important (à peu près 50% du signal total).

La fenêtre de LiF a un indice qui varie très fortement entre 400 nm ($n = 1,4$) et 130 nm ($n = 1,56$). La courbe de la figure III.27 donne l'indice du LiF en fonction de la longueur d'onde. Les impulsions pompe et sonde ont donc des temps de traversée de la fenêtre très différents. La fenêtre ayant une épaisseur de 3 mm, le temps de traversée de l'impulsion pompe à 132 nm est de $t = \frac{n}{c}e = 15,6 \text{ ps}$ tandis qu'il est de 14 ps à 396 nm. Ceci implique que l'impulsion fondamentale et sa troisième harmonique sont séparées de 1,6 ps à la sortie de la fenêtre. Lorsque les impulsions pompe (troisième harmonique) et sonde (400 nm) se superposent temporellement au niveau de la zone d'interaction, elles sont donc séparées de 1,6 ps au niveau de la génération de troisième harmonique. Ce délai entre les impulsions nous permet de faire varier le délai entre les impulsions pompe et sonde sans être gêné par les interférences optiques au niveau du jet de Xénon (les interférences optiques peuvent aussi être éliminées en tournant la polarisation de l'impulsion sonde).

La seconde conséquence de la forte variation de l'indice est que la traversée de la fenêtre va introduire une dérive de fréquence sur les impulsions pompe et sonde. Cette dérive de fréquence est caractérisée par $\phi'' = \frac{L\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \lambda^2}$ où $L = 3 \text{ mm}$ est l'épaisseur de

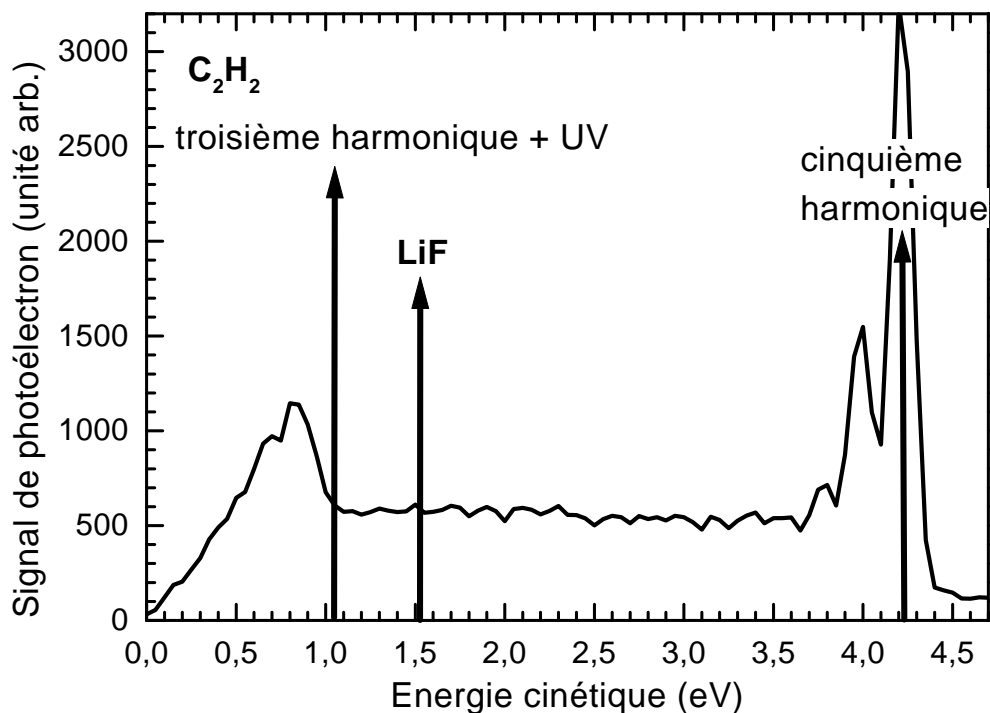


FIG. III.26 – Spectre de photoélectron de C_2H_2 enregistré sans fenêtre de LiF. Les pics ayant une énergie cinétique inférieure à 1,2 eV correspondent au signal pompe-sonde, tandis que les pics à plus haute énergie sont dus à une ionisation directe depuis l'état fondamental par un photon de la cinquième harmonique.

la fenêtre. On obtient d'après la courbe d'indice (figure III.27), $\phi''_{132nm} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ fs}^2$ et $\phi_{396nm} = 1,6 \cdot 10^2 \text{ fs}^2$. Ainsi une impulsion VUV limitée par TF de 60 fs serait étirée à 120 fs. Les valeurs données ici ne sont qu'indicatives, le LiF vieillit en effet très mal, et ses propriétés peuvent s'en trouver altérées. Il est en particulier connu que l'apparition de centres colorés déplace la courbe d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce qui doit aussi affecter la courbe de dispersion.

5.2.4 spectromètre de photoélectrons

Le spectromètre de photoélectrons hémisphérique est décrit dans le Chapitre I. L'acétylène est produit sous forme de jet effusif dans une cellule pompée en permanence. La pression dans la cellule est en général de $3 \cdot 10^{-4}$ mBar et de $3 \cdot 10^{-8}$ mBar au niveau du détecteur. Nous pouvons considérer que toutes les molécules sont dans l'état vibrationnel fondamental. En effet la différence d'énergie est telle que le premier état vibrationnel excité a une population de seulement 5% si on suppose une température vibrationnelle de 300 K. Ceci est également confirmé sur le spectre de photoélectrons de cinquième harmonique (figure III.26) où une seule progression dans l'ion est identifiée correspondant à un seul état initial.

Les électrons issus de la zone d'interaction sont sélectionnés à l'entrée de la lentille

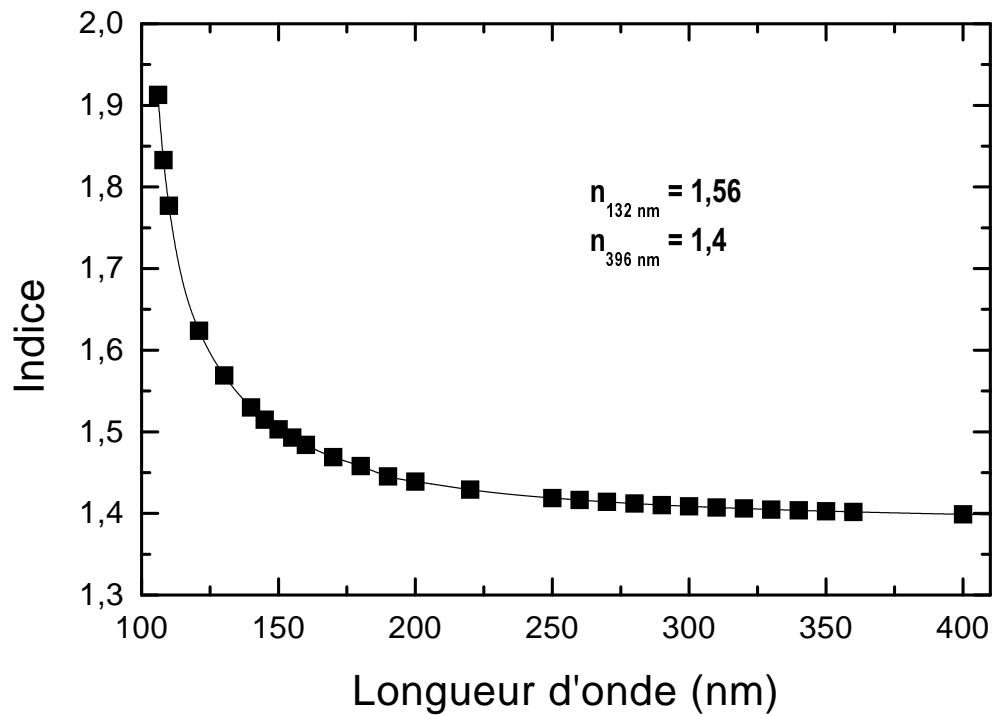


FIG. III.27 – Courbe d'indice du LiF en fonction de la longueur d'onde.

électrostatique par une fente horizontale qui implique une sélectivité angulaire très forte dans la détection des photoélectrons. L'acceptance angulaire du spectromètre est de 1° . Cette sélection implique que les électrons détectés sont ceux émis perpendiculairement à la polarisation des impulsions pompe et sonde, ce qui aura des conséquences importantes sur la dynamique détectée. L'ionisation à un photon du Krypton avec la cinquième harmonique permet d'accéder à la résolution du spectromètre. Un exemple de spectre obtenu est tracé sur la figure III.28. Sur ce spectre de photoélectrons on observe deux pics de photoélectrons émergeant d'un fond assez important. Ce fond est dû à l'ionisation du gaz résiduel dans la cellule par les différentes harmoniques. Les deux pics correspondent aux deux niveaux de structure fine de l'état fondamental de l'ion. Les potentiels d'ionisation sont de 14 eV pour l'état $^2P_{3/2}$ et de 14,665 eV pour l'état $^2P_{1/2}$. D'après ce spectre la résolution du spectromètre de photoélectron est de 160 meV. Cette résolution est très basse par rapport aux résolutions couramment atteintes (de l'ordre de 30 meV). Cette basse résolution est due d'une part au fait que pour avoir suffisamment de signal et ainsi limiter le temps d'acquisition, nous augmentons le pouvoir de collection en diminuant la focalisation des photoélectrons dans la lentille électrostatique. D'autre part la dégradation de la résolution provient sans doute principalement d'effets de charge d'espace. Ce qui peut paraître contradictoire avec le fait que nous avons peu de signal, mais il faut se rappeler que le pouvoir de collection est très faible et que de plus nous détectons les électrons perpendiculairement à la polarisation du laser. Les deux pics sont situés à des énergies de 1,12 eV et 1,82 eV. L'écart entre les deux est donc de 0,7 eV au lieu de 0,665 eV, ce qui compte tenu de la résolution est satisfaisant. Si la calibration en énergie du spectromètre est correcte, il n'en

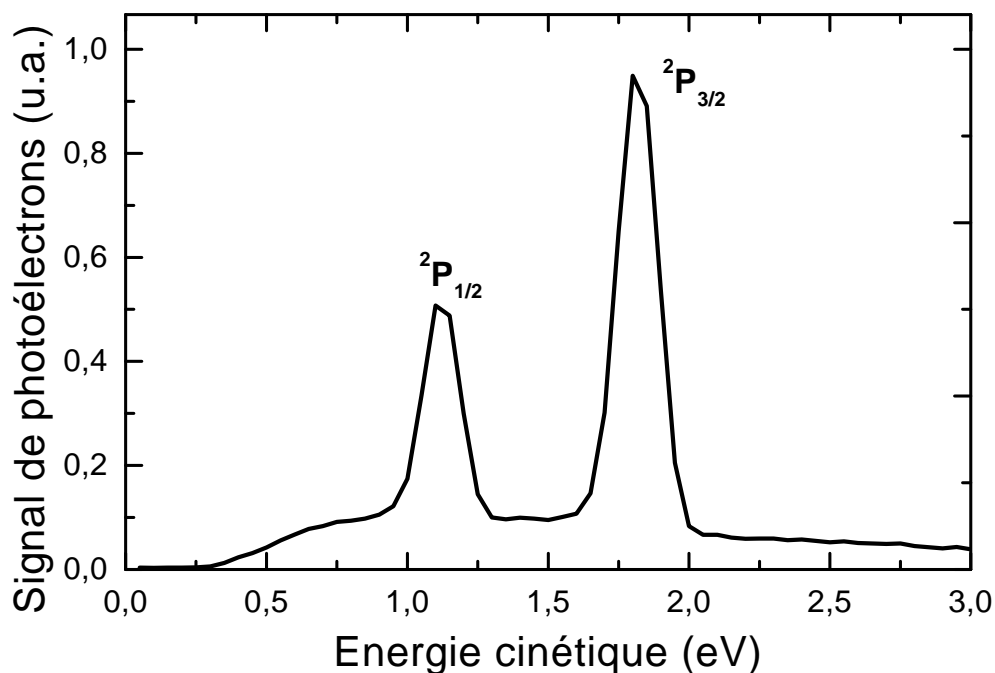


FIG. III.28 – Spectre de photoélectron issu de l'ionisation du Krypton par un photon de 15,6 eV. Deux pics apparaissent correspondant aux niveaux de structure fine de l'ion.

est pas de même de la calibration absolue. En effet si on suppose cette dernière correcte, cela suppose une énergie des photons de la cinquième harmonique de $14,665 + 1,12 = 15,785$ eV soit 78,54 nm. Ce qui implique une longueur d'onde de la seconde harmonique de 392,7 nm, soit encore 785,4 nm pour la sortie de l'amplificateur multipassage (alors que le maximum du spectre se situe autour de 792 nm, voir figure III.24).

Pour évaluer le signal de photoélectrons provenant de l'ionisation par la sonde seule ou par la pompe seule, nous montrons sur la figure III.29 un spectre de photoélectrons lorsque les impulsions pompe et sonde sont seules présentes et lorsqu'elles arrivent en même temps. Un fond existe toujours provenant à la fois de l'ionisation de l'acétylène et du gaz résiduel par les impulsions pompe et sonde seules. Dans les spectres présentés ce fond sera systématiquement soustrait du signal pompe-sonde. Notons que ce fond est maintenant seulement de 15%, au lieu de 50% sans fenêtre de LiF (figure III.26).

5.2.5 Temps de vol des ions

Les ions sont séparés en masse dans un temps de vol de 70 cm de longueur. Après avoir été accélérés, ils sont détectés par un multiplicateur d'électrons. Les temps de vol sont enregistrés à l'aide d'un oscilloscope. La détection des ions est intégrante à la fois en énergie et en angle. L'acétylène présent au niveau du temps de vol provient de la cellule du spectromètre de photoélectrons. De la même façon, une partie du Xénon utilisé pour la génération d'harmonique parvient jusqu'au temps de vol. Ce dernier gaz nous permet de réaliser une crosscorrélacion entre les impulsions pompe (VUV) et sonde (UV) par une

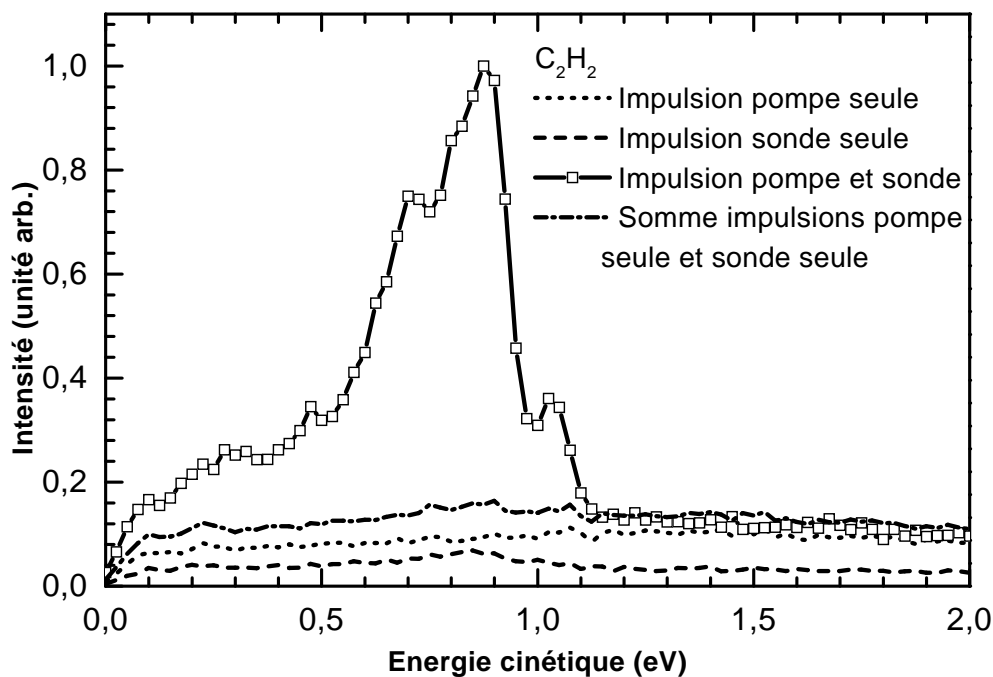


FIG. III.29 – Spectre de photoélectron de C_2H_2 pour un délai nul entre impulsions pompe et sonde. Les signaux de photoélectrons issus des impulsions pompe et sonde seules sont aussi tracés.

ionisation non résonnante VUV+UV. La figure III.30 montre un exemple de temps de vol obtenu. Le signal de Xénon est très faible comparé au signal d'ion acétylène. Il est difficile d'obtenir des crosscorrélations "propres" en acquérant à la fois le signal d'acétylène et le signal de Xénon. En effet ce dernier émerge d'un fond dû en partie au signal d'acétylène. Les crosscorrélations obtenues en l'absence d'acétylène sont donc plus représentatives de la durée des impulsions. Nous donnerons plus loin des exemples de crosscorrélations. La largeur totale à mi-hauteur de celles-ci est en général supérieure à 400 fs.

Nous résumons dans le tableau III.6 les différentes caractéristiques des impulsions pompe et sonde ainsi que du spectromètre de photoélectron.

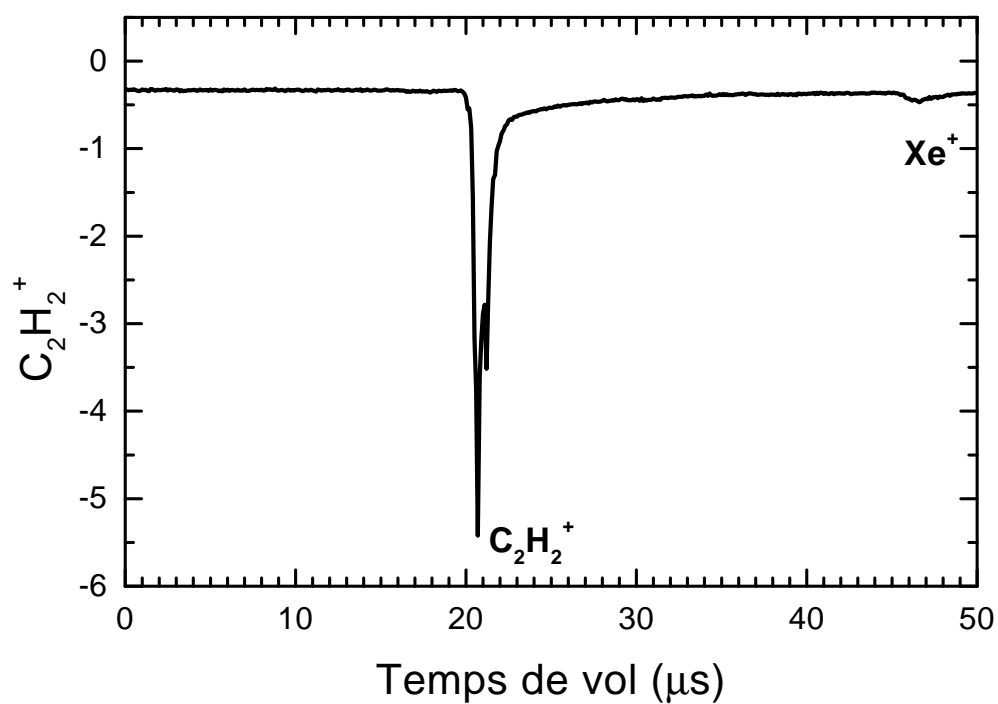


FIG. III.30 – Signal d'ion en fonction de leur temps de vol. Deux pics apparaissent correspondant aux ions acétylène et Xénon.

Taux de répétition	10 Hz	Remarques
Impulsion IR		
$\Delta\omega_{FWHM}$	160 cm ⁻¹	Forte intensité, automodulation de phase
Durée limitée par TF	120 fs	
Longueur d'onde centrale	792 nm	
Polarisation	Horizontale	
Énergie par impulsion	100 mJ	
Impulsion UV (sonde)		
$\Delta\omega_{FWHM}$	160 cm ⁻¹	limitation due à l'acceptance spectrale du KDP
Durée limitée par TF	90 fs	Incertitude liée à l'absence de calibration du spectromètre
Longueur d'onde centrale	395-397 nm	
Polarisation	Verticale	Automodulation de phase
Énergie par impulsion	1,5 mJ	
Impulsions VUV (pompe)		
$\Delta\omega_{FWHM}$	280 cm ⁻¹	estimé
Durée limitée par TF	60 fs	estimée
Longueur d'onde centrale	131,7-132,3 nm	
Polarisation	Verticale	estimée
Gaz de génération d'harmoniques	Xénon	
Énergie par impulsion	4,5 nJ	
Spectromètre de photoélectron		
Résolution	100 meV	Fente horizontale
Acceptance angulaire	1°	

TAB. III.6 – Principales caractéristiques du système laser et du spectromètre de photoélectrons.

5.3 Résultats bruts et discussion qualitative

Deux séries d'expériences ont été réalisées pour lesquelles nous observons des dynamiques différentes sur les spectres de photoélectrons. Nous montrerons que ce changement de dynamique est attribué à un changement de la longueur d'onde de l'impulsion pompe VUV. Pour plus de clarté nous nous référerons dans un premier temps aux deux longueurs d'onde en les notant λ_1 et λ_2 . Pour chacune de ces longueurs d'onde nous avons enregistré la dépendance temporelle du signal d'ion et du spectre de photoélectrons pour les deux espèces C_2H_2 et C_2D_2 ainsi qu'un signal de crosscorrélacion sur le Xénon.

5.3.1 Détermination des longueurs d'onde

La détermination de la longueur d'onde à partir soit des spectres infrarouge, soit des spectres UV, reste problématique. En effet même si nous avons à disposition les spectres des impulsions de l'amplificateur pour les deux longueurs d'onde et le spectre des impulsions doublées pour l'une d'entre elles (λ_2), nous n'avons pas par contre de spectre de la troisième harmonique. Or les impulsions IR et UV sont très intenses (sans même les focaliser) : la traversée des différents matériaux les affecte fortement à la fois temporellement et spectralement par automodulation de phase. Vient également s'ajouter la dérive de fréquence. De plus le phénomène de génération d'harmonique n'est pas complètement caractérisé. Même si dans un premier temps on peut estimer la longueur d'onde VUV en divisant par trois la longueur d'onde centrale donnée par le spectre UV, la calibration dans l'UV du spectromètre n'étant pas certaine, nous avons toujours une indétermination sur les longueurs d'onde des impulsions pompe et sonde. Nous savons cependant que la longueur d'excitation se situe autour de 132 nm. Toutefois la densité d'état est telle qu'une incertitude de 0,2 nm sur la longueur d'onde VUV est suffisante pour exciter un autre état électronique ou vibrationnel (cf. figure III.31). Nous donnons dans ce qui suit divers arguments nous permettant de déterminer les longueurs d'onde d'excitation λ_1 et λ_2 .

5.3.2 Dynamique du spectre de photoélectrons

Sur la figure III.32 sont tracés les spectres de photoélectron en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde. Toute la dynamique a lieu en moins d'une picoseconde dans les quatre cas, traduisant la courte durée de vie des états excités. On peut déjà constater que la dynamique est sensiblement plus longue pour l'isotopomère C_2D_2 . La dissociation de la molécule faisant intervenir le deutérium au lieu de l'hydrogène, il est normal que celle-ci prenne "plus de temps" du fait de la différence des fréquences de vibration (cf. III.3) due à la différence de masse.

Les spectres correspondant à la longueur d'onde λ_1 ont une évolution identique en fonction du délai : quel que soit le délai, la forme du spectre de photoélectrons est la même et ce pour les deux isotopomères. Par contre à la longueur d'onde d'excitation λ_2 , on constate des dynamiques différentes du spectre de photoélectrons suivant l'énergie cinétique. Pour les deux isotopomères la principale différence est l'apparition d'un pic de photoélectron autour de 0,8 eV dont l'évolution temporelle est retardée par rapport au reste du spectre, comme l'ont déjà rapporté Sorensen *et al* [158].

Afin d'assigner les états excités aux deux longueurs d'onde, nous comparons les spectres de photoélectrons de la figure III.32 pour des délais particuliers, aux spectres obtenus par la technique nanoseconde REMPI. Cette comparaison est d'autant plus justifiée que les états considérés dissocient rapidement. A la longueur d'onde λ_1 , les spectres étant les mêmes quelque soit le délai, seul un spectre autour du délai nul est comparé. Par contre pour λ_2 , il est nécessaire de considérer à la fois le délai nul et un délai positif. Ces spectres sont tracés sur la figure III.35.

5.3.3 Comparaison des spectres de photoélectrons ns-REMPI et femtoseconde

Les états accessibles aux longueurs d'onde autour de 132 nm sont tous des états où les modes de pliage sont excités^f. Il s'agit pour C_2H_2 des états $\tilde{F}4_0^2$, $\tilde{E}4_0^2$ et $\tilde{E}5_0^2$ (les états $\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ sont très proches en énergie, ils ne sont séparés que de 40 cm^{-1} , ce qui fait qu'un seul spectre de photoélectrons leur est associé dans la partie III.3. Nous nous référerons désormais seulement à l'état $\tilde{E}4_0^2$ dans ce qui suit). Pour C_2D_2 il s'agit des états $\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$. Rappelons que l'état \tilde{F} est l'état de Rydberg $^1\Sigma_u^+ 3d\pi_g$, tandis que l'état \tilde{E} est un état de valence. Pour mémoire, nous avons reproduit les figures des spectres de photoélectrons associés à ces états obtenus en régime nanoseconde sur les figures III.33 et III.34 en indiquant les positions des composantes Renner-Teller (nomenclature définie dans la partie III.3). Ces spectres sont de plus tracés en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons pour une comparaison plus directe avec les spectres de photoélectrons obtenus en régime femtoseconde. Lorsque les modes de pliage ν_4 et ν_5 sont excités par l'impulsion pompe, le groupe de Welge a montré via les études de distribution angulaire des fragments que la dissociation n'est plus vraiment linéaire et implique une redistribution d'énergie vibrationnelle significative [112]. Ainsi en excitant ces états vibrationnels on peut s'attendre à une variation du spectre de photoélectrons des molécules parentes au cours de la prédissociation.

La forme des spectres obtenus par les expériences pompe-sonde est qualitativement bien reproduite en ne prenant en compte que les états $\tilde{F}4_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2H_2 , et les états $\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2D_2 , comme on peut le constater sur la figure III.35. De plus, en regardant les différents spectres obtenus par la technique REMPI (figures 2 et 3 de la partie III.3), on constate que seul les états $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2 ont une forme compatible avec celle des spectres correspondant au délai nul entre les impulsions pompe et sonde à la longueur d'onde λ_1 . Pour la longueur d'onde λ_2 et des délais positifs, c'est l'état $\tilde{E}4_0^2$ qui permet de reproduire les spectres de photoélectrons pompe-sonde pour les deux isotopomères. Ceci nous conforte dans notre évaluation de la longueur d'onde d'excitation. De nombreuses différences persistent toutefois si on tente de reproduire les spectres pompe-sonde avec seulement les spectres REMPI de ces deux derniers états.

Cependant, cette comparaison des spectres de photoélectrons se veut seulement qualitative. En effet plusieurs effets sont à prendre en compte pour effectuer une telle comparaison. Tout d'abord, les spectres obtenus avec des lasers nanoseconde sont le résultat d'une intégration sur toute la durée de la dynamique (soit plusieurs nanosecondes s'il s'agit

^f le mode ν_5 correspond au pliage *cis* et le mode ν_4 au pliage *trans*

d'états avec une longue durée de vie). Par contre, l'ionisation et l'excitation dans les expériences pompe-sonde menées ici prennent place en quelques centaines de femtosecondes. Il y a ensuite le fait qu'avec les lasers nanoseconde, seule une partie de la bande de l'état est excitée, conduisant à priori à une sélectivité rotationnelle, ce qui n'est pas le cas avec des impulsions femtoseconde où toute la bande est excitée.

Enfin, du fait de la largeur spectrale des impulsions laser, des photoélectrons produits à des énergies voisines ont un recouvrement énergétique. Ce recouvrement peut conduire à des interférences absentes (du moins beaucoup moins présentes) dans les spectres REMPI du fait de la très faible largeur spectrale.

Les spectres de photoélectrons REMPI sont obtenus à l'aide d'une bouteille magnétique n'effectuant pas de sélection angulaire (cf. partie reforsay). Par contre le spectromètre de photoélectron hémisphérique sélectionne angulairement les photoélectrons, ce qui peut conduire à de notables différences dans les spectres (les électrons détectés sont ceux émis perpendiculairement à la polarisation laser et l'acceptance angulaire est de 1°). De plus, la différence de signal aux faibles énergies entre les spectres de photoélectrons femtoseconde et REMPI s'explique en partie par la coupure en énergie autour de 0,3 eV de ces derniers due à l'application d'un potentiel retardateur pour augmenter la résolution (cf. partie III.3). Enfin la courbe de réponse des spectromètres en fonction de l'énergie n'est sans doute pas la même.

Les spectres de photoélectrons correspondant à l'excitation à la longueur d'onde λ_1 (a et d) seraient mieux reproduits si on considérait qu'ils sont la somme de deux contributions, celle de l'état $\tilde{F}4_0^2$ ($\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2) et celle de l'état $\tilde{E}4_0^2$. Cependant si on excite ces deux états dans les expériences " λ_1 ", il est alors difficilement envisageable d'avoir deux dynamiques différentes de ces états à λ_2 telles qu'observées sur la figure III.35. Cette dernière affirmation doit cependant être tempérée par l'existence possible d'une dérive de fréquence de l'impulsion centrée à λ_2 , absente sur l'impulsion centrée à λ_1 . En effet, si deux états sont excités par une impulsion à dérive de fréquence et si on est capable de détecter différentiellement ces deux états (ce qui est le cas avec les spectres de photoélectrons), on observe alors des dynamiques différentes pour ces deux états : ceux-ci ne sont pas excités au même moment, ce qui se traduit dans notre cas par un décalage du maximum du signal pompe-sonde (cf. II.4.2.2.3). Nous avons effectivement de la dérive de fréquence, notamment celle introduite par la fenêtre de LiF, mais nous ne voyons aucune raison à priori pour que celle-ci soit notablement différente d'un jour sur l'autre.

La seule explication raisonnable est alors que le pic de photoélectron apparaissant pour une excitation centrée à la longueur d'onde λ_2 provient de l'ionisation d'un nouvel état absent ou difficilement visible à λ_1 . L'hypothèse la plus simple est de considérer qu'il s'agit de l'état $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2H_2 et C_2D_2 , au vu de la très bonne correspondance avec le spectre de photoélectrons REMPI pour des délais supérieurs à 250 fs (figures III.35(c) et (f)). Cette hypothèse suppose un décalage de la longueur d'onde vers les courtes longueurs d'onde, ce qui va à l'encontre de la tendance observée sur les spectres infrarouge. Mais nous avons vu que la longueur d'onde de la seconde harmonique ne se situait pas forcément au maximum du spectre de l'onde fondamentale (figure III.25). Donc même si une augmentation de la longueur d'onde était attendue, il n'est cependant pas déraisonnable d'envisager au contraire une diminution.

Finalement, nous considérerons que le spectre de photoélectrons peut s'expliquer par l'ionisation d'un seul état à λ_1 : l'état $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 et l'état $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2 . A λ_2 , une nouvelle composante apparaît dans le spectre de photoélectrons provenant de l'excitation et de l'ionisation de l'état $\tilde{E}4_0^2$ - $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2D_2 .

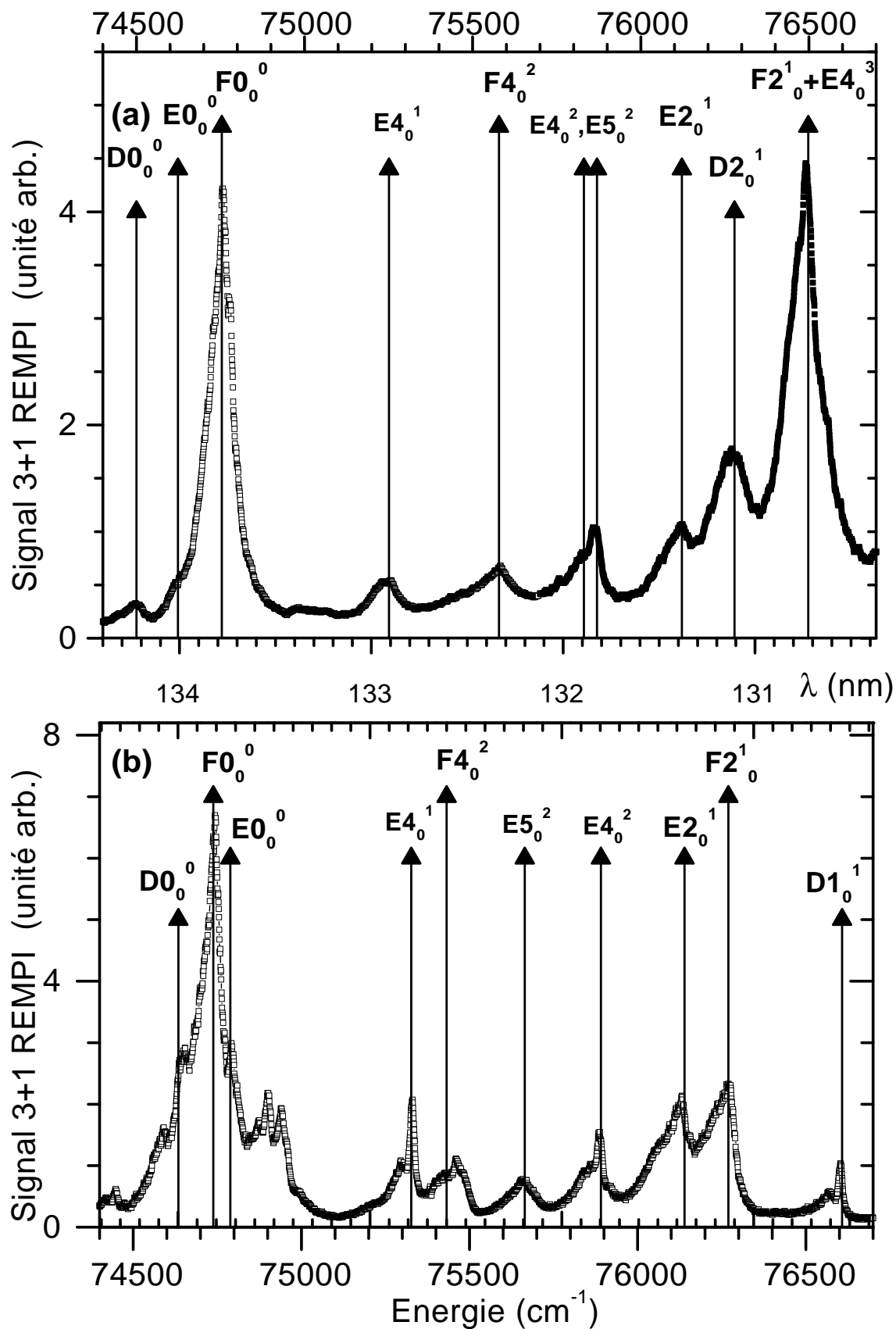


FIG. III.31 – Signal (3+1) REMPI pour (a) C_2H_2 et (b) C_2D_2 (cf. partie III.3).

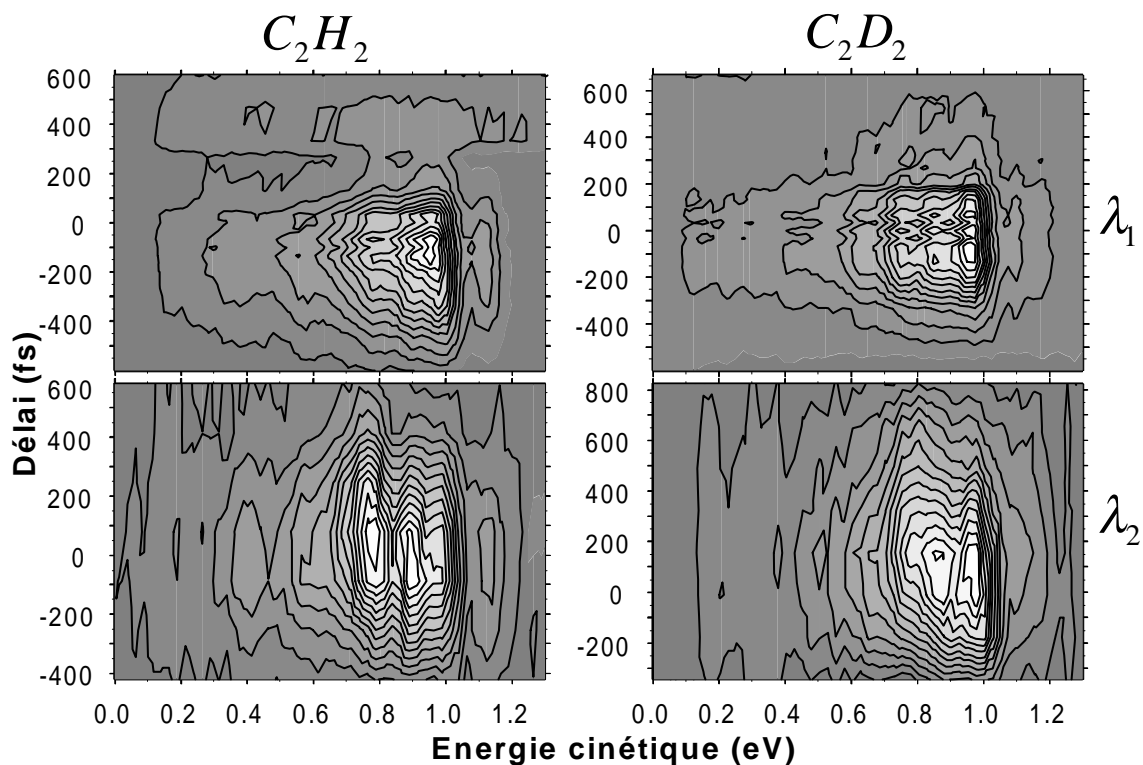


FIG. III.32 – Spectres de photoélectrons de C_2H_2 et C_2D_2 en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde pour λ_1 et λ_2 . Les quatre signaux sont normalisés à 1. Les contours vont de 0 à 1 par pas de 0,07.

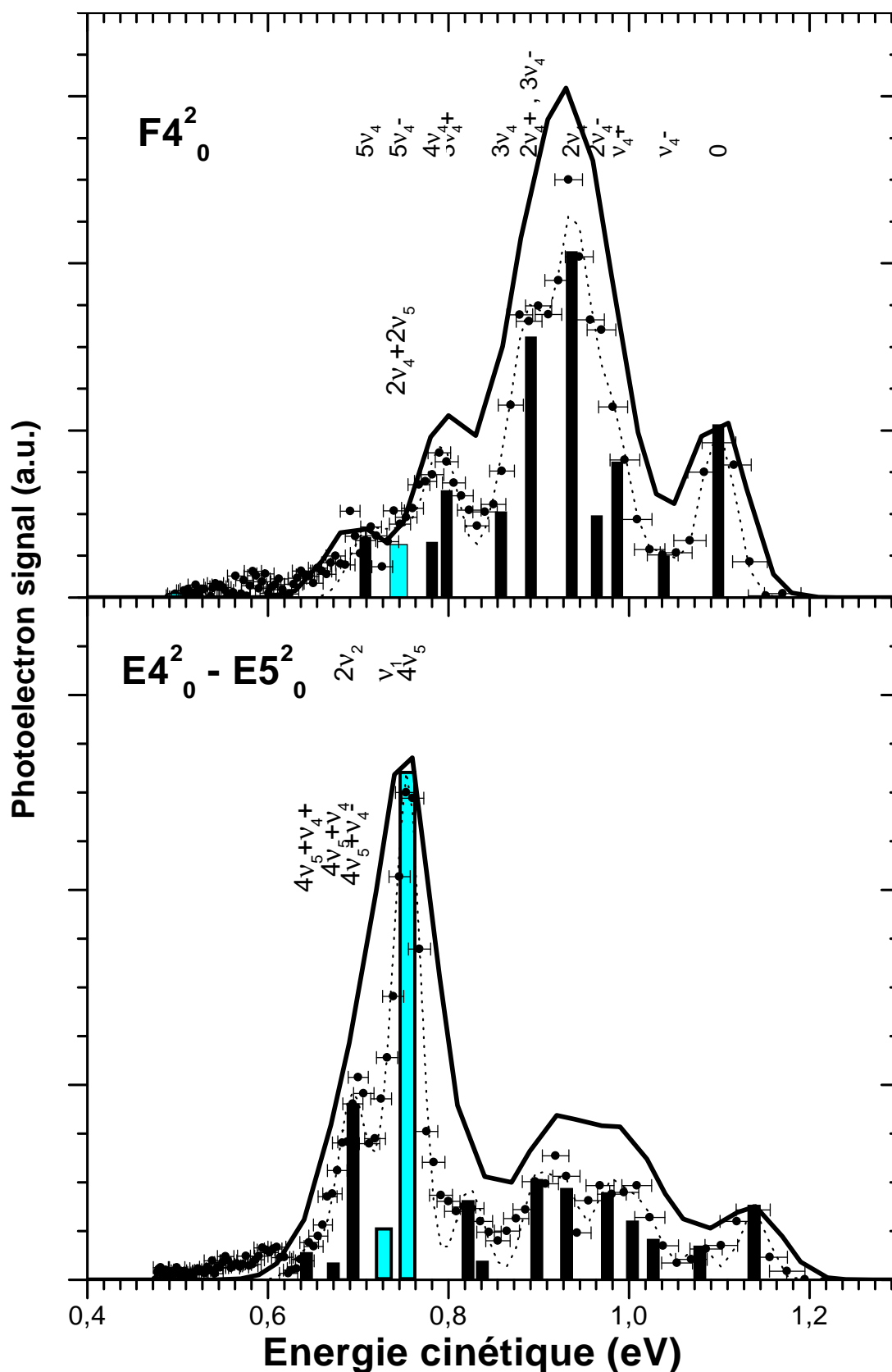


FIG. III.33 – Spectres de photoélectrons REMPI des états $\tilde{F}4_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2 - \tilde{E}5_0^2$ de C_2H_2 . L'amplitude et la position des composantes Renner-Teller issues de l'ajustement est indiquée par les barres verticales. Les données expérimentales sont tracées en ronds pleins et l'ajustement en pointillé. La courbe en trait plein correspond à une convolution de l'ajustement par une

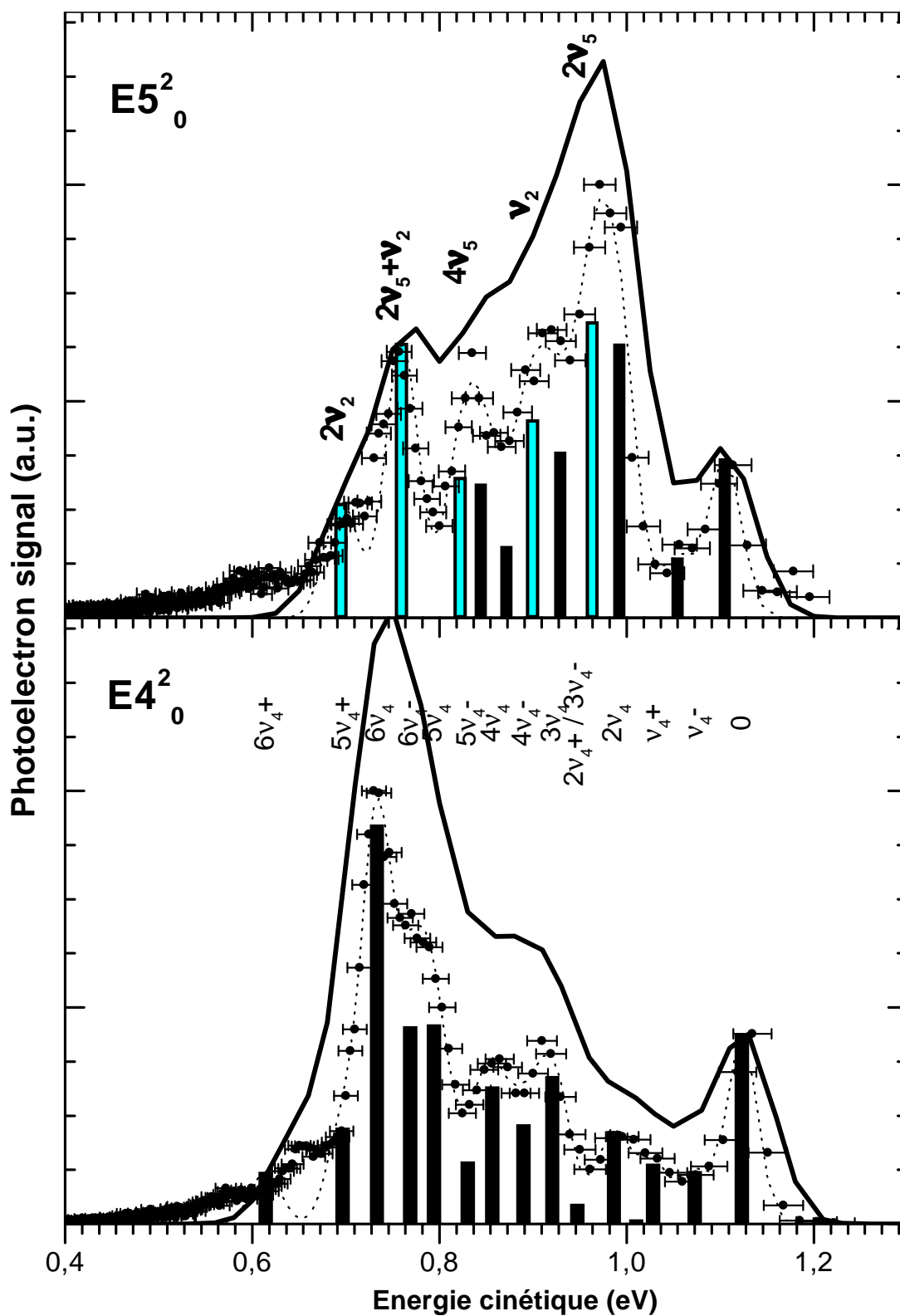


FIG. III.34 – Spectres de photoélectrons REMPI des états $\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ de C_2D_2 . L'amplitude et la position des composantes Renner-Teller issues de l'ajustement est indiquée par les barres verticales. Les données expérimentales sont tracées en ronds plein et l'ajustement en pointillé. La courbe en trait plein correspond à une convolution de l'ajustement par une largeur de 70 meV. La nomenclature des composantes Renner-Teller est celle décrite dans la partie III.3.

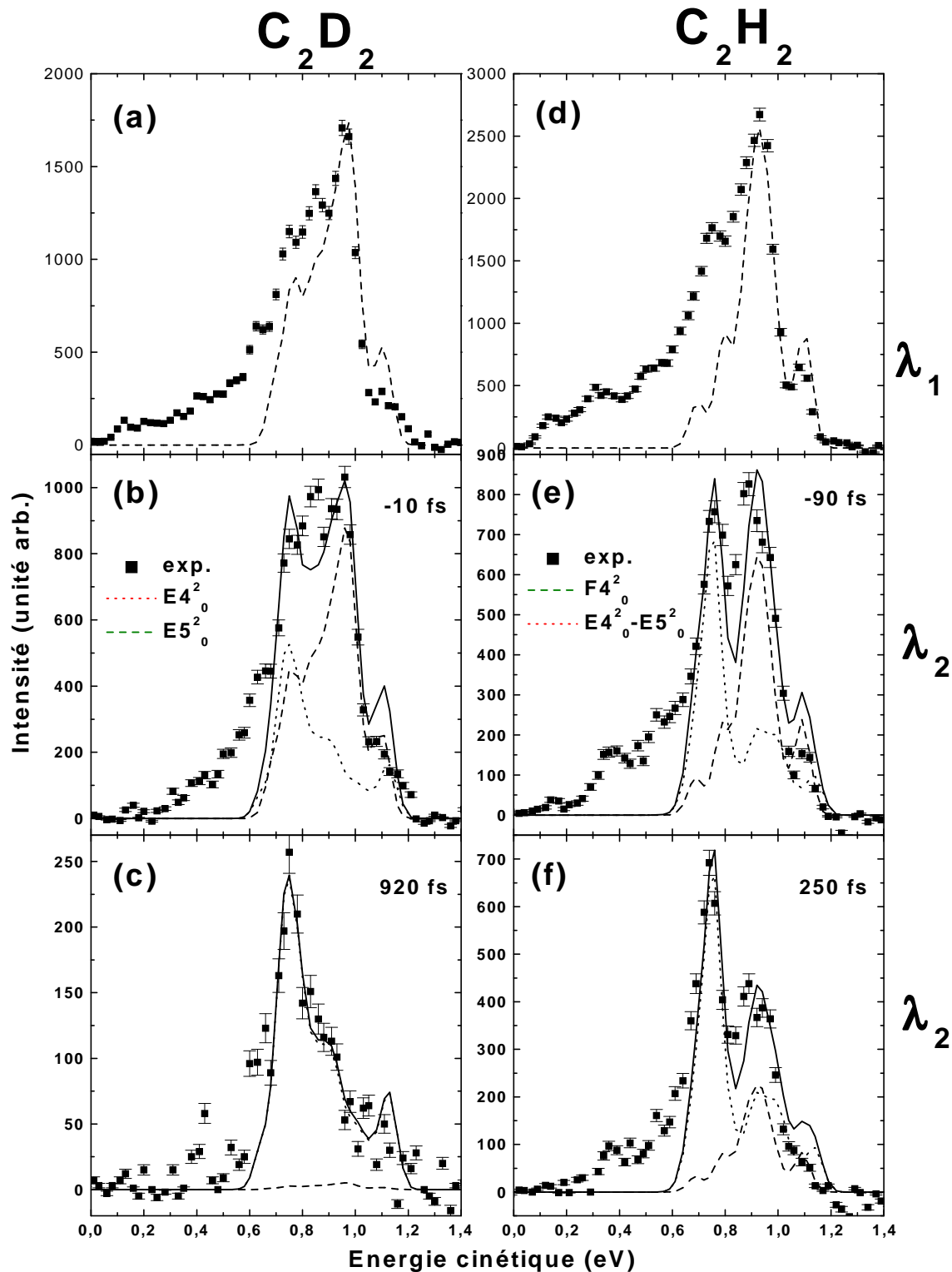


FIG. III.35 – Comparaison entre les spectres de photoélectrons REMPI (pointillés et tirets) et femtoseconde (carrés).

5.3.4 Dynamique observée à la longueur d'onde λ_2

Il nous faut maintenant envisager un mécanisme plausible pour expliquer la dynamique différente depuis l'état $\tilde{E}4_0^2$. Une première possibilité est une transition non radiative entre états. Ceci est illustré par la figure III.36. L'impulsion pompe centrée à λ_2 exciterait

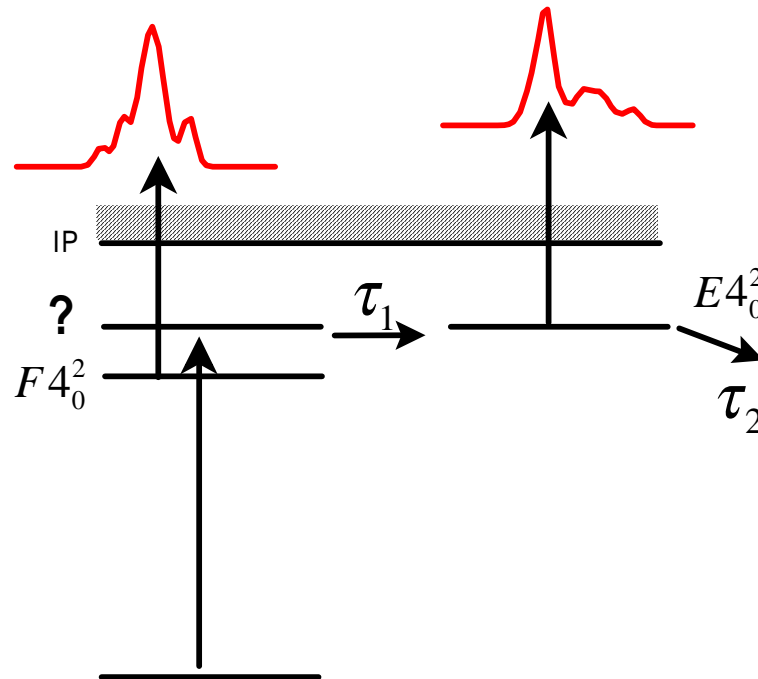


FIG. III.36 – Illustration schématique de l'excitation de C_2H_2 vers deux états. L'état ? de plus haute énergie ne peut pas être ionisé et seul l'état $\tilde{F}4_0^2$ est visible sur le spectre de photoélectrons. La population de cet état est transférée avec une constante de temps τ_1 vers l'état $\tilde{E}4_0^2$ qui lui peut être ionisé. L'état $\tilde{E}4_0^2$ est prédissocié avec une constante de temps τ_2 .

deux états : celui excité à λ_1 (soit $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2) et un second excité à plus haute énergie (si $\lambda_1 > \lambda_2$) invisible en ionisation. La population de ce dernier serait alors transférée vers l'état $\tilde{E}4_0^2$ qui lui est visible en ionisation. C'est ce temps de transfert qui pourrait alors expliquer le décalage temporel observé sur les spectres de photoélectrons entre les deux composantes. Au vu des temps caractéristiques d'évolution, de l'ordre de la centaine de femtosecondes, cela implique que le transfert entre l'état noir pour l'ionisation et l'état $\tilde{E}4_0^2$ est dû à un couplage important. Dans ce cas le couplage conduit à deux courbes de potentiel a priori très distinctes, ce qui revient à dire que l'on excite finalement un seul état bien défini et que l'interprétation en terme de transfert de population n'a plus vraiment lieu d'être. De plus, ce couplage important ne devrait pas affecter l'état $\tilde{F}4_0^2$. Notons aussi que cette hypothèse est difficilement conciliable avec la dynamique quasi-identique observée sur C_2D_2 (cf. figure III.32) où là les deux états diffèrent seulement par leur excitation vibrationnelle ($\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$). D'un autre côté, on peut envisager la création d'un paquet d'onde sur une surface de potentiel, et que celui-ci lors de son mouvement passe par une

fenêtre spatiale (dans l'espace des coordonnées nucléaires) dans laquelle l'ionisation peut prendre place, l'entrée dans cette fenêtre correspondant au temps de montée et la sortie au temps de descente du signal. Le décalage est sensiblement plus grand pour C_2D_2 que pour C_2H_2 , ce qui, compte tenu de la différence de masse entre D et H , est compatible avec, par exemple, l'hypothèse du mouvement d'un paquet d'onde.

Toutefois, dans ces deux hypothèses, il est difficilement envisageable d'avoir soit un état non ionisable, soit une fenêtre d'ionisation distincte de celle où est créé le paquet d'onde. Effectivement les courbes de potentiel de l'état fondamental du neutre et de l'ion étant assez parallèles, il est très peu probable d'avoir une fenêtre d'ionisation différente de celle d'excitation. D'autre part dans le cas de deux états couplés ($?$, $\tilde{E}4_0^2$) il n'y a à priori aucune raison que seul l'état $\tilde{E}4_0^2$ donne lieu à de l'ionisation.

5.3.5 Dérive de fréquence

Tout ceci nous amène à envisager une troisième hypothèse entièrement basée sur l'influence de la dérive de fréquence. Dans cette approche le délai entre l'ionisation depuis l'état $\tilde{F}4_0^2$ ($\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2) et celle depuis l'état $\tilde{E}4_0^2$ est expliqué seulement par l'écart d'énergie entre les niveaux et la valeur de la dérive de fréquence. Comme nous l'avons vu dans la partie II.4.2.2.3, lorsqu'on associe une dérive de fréquence avec des écarts à résonance, la forme des signaux pompe-sonde est affectée, avec notamment des décalages des maxima par rapport au délai nul assez importants. Nous savons avec certitude que l'impulsion pompe VUV a une dérive de fréquence (au moins celle associée à la traversée de la fenêtre de LiF, qui étire de 60 fs à 120 fs). A titre d'illustration nous avons tracé (figure III.37) la distribution de Wigner [159] d'une impulsion centrée à 132 nm et étirée de 60 fs à 200 fs ($\phi''=4,1.10^3 \text{ fs}^2$). Les positions des niveaux concernés des deux isotopomères sont indiquées sur la même figure. Les écarts à la résonance et les durées de vie étant différents

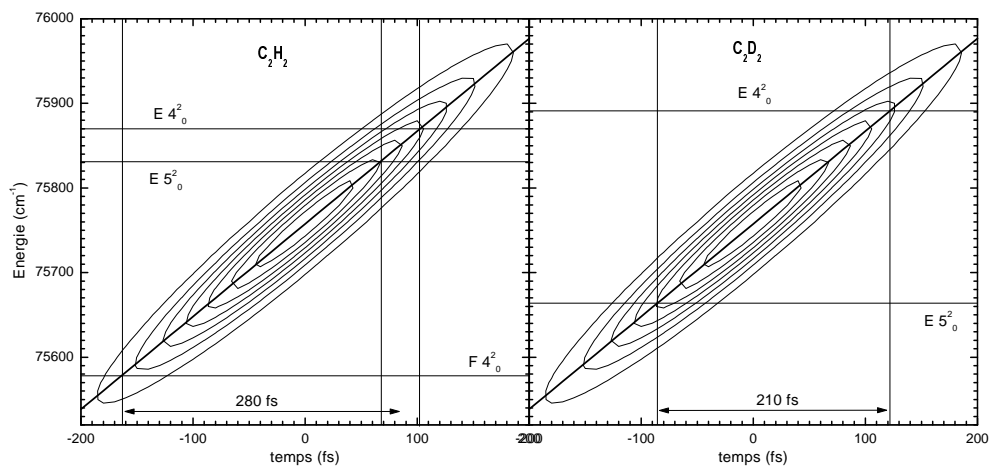


FIG. III.37 – Distribution de Wigner d'une impulsion centrée à 132 nm et étirée de 60 fs à 200 fs ($\phi''=4,1.10^3 \text{ fs}^2$). Pour les deux isotopomères la position des états concernés est donnée. La fréquence instantanée est tracée en trait plein.

pour chaque état des deux isotopomères, les signaux pompe-sonde issus de l'excitation de chaque état auront des formes différentes, avec notamment des décalages des maxima. La figure III.37 illustre déjà qu'une dérive de fréquence de $4,1 \cdot 10^3 \text{ fs}^2$ est suffisante pour introduire un décalage temporel entre les excitations de plus de 200 fs. Ce décalage sur les excitations est à comparer avec le décalage temporel de près de 150 fs observé sur les spectres de photoélectrons (cf. figure III.32).

L'analyse des signaux pompe-sonde doit donc impérieusement tenir compte de cette dérive de fréquence. Nous montrons dans la partie qui suit que les dynamiques peuvent être expliquées par la seule prise en compte de la dérive de fréquence. Cette dernière a un signe positif car elle est causée par la dispersion dans les divers matériaux traversés. Pendant l'impulsion, la fréquence augmente : on excite d'abord les états de plus faible énergie puis ceux à plus haute énergie. Ainsi pour C_2H_2 et pour une longueur d'onde centrée à λ_2 l'état $\tilde{F}4_0^2$ est le premier excité puis ensuite les états dégénérés $\tilde{E}4_0^2$ et $\tilde{E}5_0^2$. D'où un décalage attendu entre les deux contributions de ces états. Il en est de même pour C_2D_2 .

L'hypothèse de travail retenue est donc la suivante :

- les impulsions pompe et sonde ont toutes deux une dérive de fréquence positive,
- $\lambda_1 > \lambda_2$ (ce qui est opposé au décalage des spectres infrarouge),
- à la longueur d'onde λ_1 les états excités sont $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2 ,
- à la longueur d'onde λ_2 un nouvel état est excité, $\tilde{E}4_0^2$ pour les deux isotopomères.

D'après ces hypothèses, la longueur d'onde λ_1 ne doit permettre d'exciter qu'un seul état. D'après les figures III.31 et III.37, cette longueur d'onde doit donc se situer autour de 132,2 nm (75643 cm^{-1}). Par contre la longueur λ_2 doit être plus courte pour pouvoir exciter en plus l'état $\tilde{E}4_0^2$. La contribution des états excités à λ_1 restant importante dans les spectres obtenus à λ_2 , il est raisonnable de situer cette longueur d'onde à mi-chemin entre les états $\tilde{F}4_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}5_0^2$ et $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2D_2 , soit 132 nm (75757 cm^{-1}). Notons que ce décalage spectral (0,2 nm), inférieur à la largeur spectrale de l'impulsion VUV ($\sim 0,5 \text{ nm}$) entraîne des différences significatives de dynamique (cf. figure III.37).

5.3.6 Signaux d'ion

Nous donnons dans la figure III.38 les signaux pompe-sonde obtenus en collectant les ions. Pour les deux longueurs d'onde, les signaux ont la même dépendance temporelle. Cela signifie que les durées des impulsions lasers aux deux longueurs d'onde doivent être à peu près identiques, ainsi que les durées de vie. Donc le signal d'ion ne reflète pas ou peu l'excitation d'un nouvel état à λ_2 . Cela peut avoir deux origines à combiner. D'une part le poids de cet état dans le signal pompe-sonde peut être trop faible pour être vu par une détection intégrante. D'autre part il est possible que la détection des photoélectrons issus de l'ionisation de l'état $\tilde{E}4_0^2$ soit favorisée par la sélectivité angulaire du spectromètre de photoélectron.

Finalement, nous avons tracé dans la figure III.39 deux crosscorrélations obtenues pour les longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Le signal d'ion de Xénon est obtenu par une ionisation

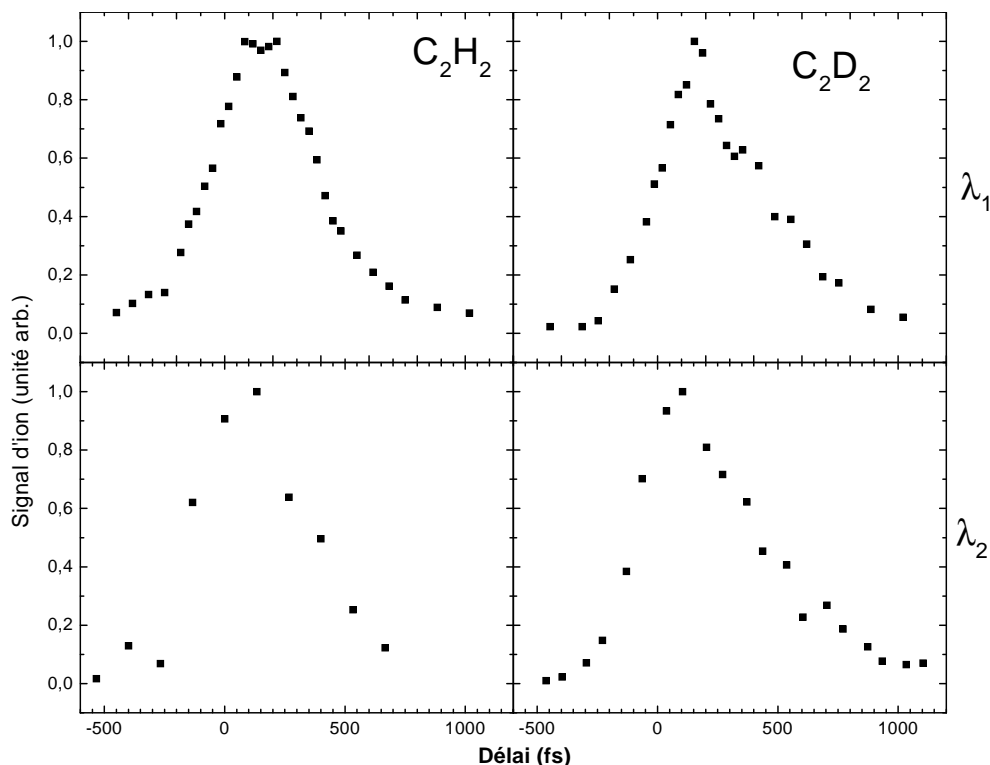


FIG. III.38 – Signal d'ion normalisé en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 et les deux molécules C_2H_2 et C_2D_2 .

faisant intervenir un photon de l'impulsion pompe et un photon de l'impulsion sonde. Les largeurs de crosscorrélations obtenues sont de 430 fs à λ_1 et 340 fs à λ_2 . Comme nous l'avons déjà mentionné, le signal de Xénon est très faible, d'où la relative mauvaise qualité des crosscorrélations obtenues, notamment pour celle à λ_2 . De ces durées nous pouvons déduire avec certitude que les impulsions pompe et sonde ne sont pas limitées par transformée de Fourier. Si les impulsions étaient limitées par transformée de Fourier, on devrait en effet obtenir une largeur de crosscorrélations de $\sqrt{60^2 + 100^2} = 120$ fs.

Nous commencerons dans la prochaine partie par détailler la procédure utilisée pour extraire les dépendances temporelles des pics de photoélectron. Nous nous attacherons ensuite à reproduire ces signaux par le modèle décrit dans la partie II.4.2.2.3 et en annexe B pour extraire les durées de vie des états excités.

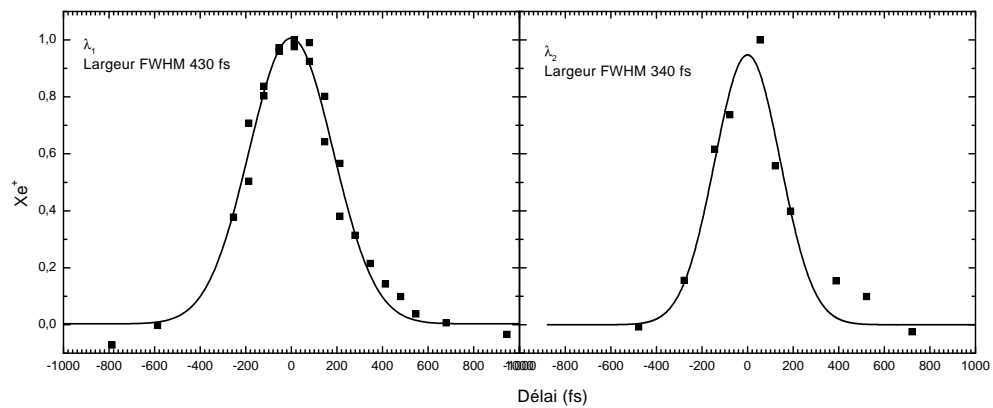


FIG. III.39 – Crosscorrélacion sur le signal d'ion Xe^+ en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde pour les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Les lignes en trait plein correspondent à un ajustement des courbes expérimentales par une gaussienne.

5.4 Analyse détaillée

Comme nous l'avons déjà dit, nous considérons qu'un seul état est excité à la longueur d'onde λ_1 , et toutes les composantes du spectre de photoélectrons ont la même évolution temporelle. Par contre, pour une excitation à la longueur d'onde λ_2 , nous avons au contraire deux évolutions temporelles associées à deux composantes dans le spectre de photoélectrons. Afin d'extraire ces deux composantes, nous allons considérer que le spectre de photoélectrons est la simple somme de deux composantes : la première sera déduite de l'expérience réalisée à la longueur d'onde λ_1 tandis que la seconde sera le spectre de photoélectrons de l'état $\tilde{E}4_0^2$ mesuré expérimentalement dans les expériences REMPI nanoseconde. Nous pourrons ensuite extraire les constantes de temps à partir des évolutions temporelles ainsi déterminées.

5.4.1 Ajustement des spectres :

5.4.1.1 Spectres de photoélectrons à λ_1

Nous avons vu que pour la longueur d'onde λ_1 nous étions capables d'identifier les états excités en comparant les spectres de photoélectrons obtenus en régime nanoseconde et femtoseconde. Mais cette comparaison est uniquement qualitative : en effet l'ionisation dans ces deux régimes conduit à de grandes différences dans la forme des spectres de photoélectrons (voir la discussion de la partie 5.3.3). Ces différences sont dues d'une part au fait que dans le régime nanoseconde les spectres de photoélectrons sont le résultat d'une intégration sur un temps long contrairement au régime femtoseconde. Nous avons aussi des effets possibles de propagation de paquet d'onde, d'interférences en régime femtoseconde et de sélectivité angulaire et énergétique du spectromètre de photoélectrons. C'est pourquoi afin de reproduire les spectres de photoélectrons obtenus à cette longueur d'onde, au vu des différences subsistant entre les spectres nanoseconde et femtoseconde (notamment aux basses énergies à cause de la coupure de la bouteille magnétique), nous ne pouvons pas simplement utiliser les spectres obtenus en régime nanoseconde. Les spectres de photoélectrons à λ_1 sont donc représentés par une somme de N gaussiennes centrées aux énergies E_p^n avec une largeur commune ΔE^n . L'indice n se réfère aux différents délais τ_n . Le signal de photoélectrons est donc représenté au délai τ_n par :

$$S_n(E_k) = \sum_{p=1}^N a_p^n g_p^n(E_k) \quad (\text{III.9})$$

avec

$$g_p^n(E_k) = e^{-\left(\frac{E_k - E_p^n}{\Delta E^n}\right)^2} \quad (\text{III.10})$$

Les énergies E_k sont les énergies expérimentales auxquelles ont été enregistrés les spectres de photoélectron. Notre seule ambition est ici de reproduire la forme du spectre de photoélectrons, sans chercher à déterminer les fréquences vibrationnelles de l'état fondamental de l'ion. De plus nous avons vu que l'état fondamental de l'ion est caractérisé par une structure Renner-Teller compliquée, faisant intervenir des écarts d'énergie proches les uns des autres, que nous ne pouvons résoudre à cause de la trop faible résolution du spectromètre utilisé

(~ 100 meV). Les positions en énergie des gaussiennes ne sont donc pas représentatives de la structure de l'état fondamental de l'ion. Les spectres de photoélectrons sont reproduits de façon satisfaisante par une somme de neuf gaussiennes pour C_2H_2 et de douze pour C_2D_2 .

Ajustement des spectres individuels

Afin de s'assurer d'extraire la forme correcte des spectres de photoélectrons nous réalisons un ajustement des spectres expérimentaux pour chaque délai par la somme de gaussiennes. L'ajustement consiste à minimiser l'erreur suivante :

$$Err(\tau_n) = \sum_{k=1}^M \left(S_{exp}(E_k) - \sum_{p=1}^N a_p^n g_p^n(E_k) \right)^2 \quad (\text{III.11})$$

où S_{exp} est le spectre de photoélectrons expérimental pris aux M énergies E_k . Les paramètres à optimiser sont :

- Les amplitude a_p^n ,
- Les positions en énergie des gaussiennes E_p^n ,
- La largeur des gaussiennes ΔE^n .

Les amplitudes a_p^n sont déterminés en résolvant l'équation linéaire :

$$\frac{\partial Err(\tau_n)}{\partial a_p^n} = 0 \Rightarrow \sum_{k=1}^M g_p^n(E_k) S_{exp}(E_k) = \sum_{k=1}^M \sum_{p'=1}^N a_{p'}^n g_{p'}^n(E_k) g_p^n(E_k) \quad (\text{III.12})$$

qui peut se réécrire sous forme matricielle comme

$$\begin{aligned} Ax &= B \\ A_{pp'} &= \sum_{k=1}^M g_p^n(E_k) g_{p'}^n(E_k) \\ B_p &= \sum_{k=1}^M S_{exp}(E_k) g_p^n(E_k) \\ x_p &= a_p^n \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Les amplitudes a_p^n , la largeur ΔE_n et les énergies E_p^n sont déterminées par une procédure d'optimisation non-linéaire (méthode Simplex). Pour chaque jeu des ΔE_n , E_p^n , les amplitudes a_p^n sont calculées en résolvant le système linéaire III.13, jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Ajustement global

Nous prenons finalement les valeurs moyennes $\Delta E = \frac{\sum_n \Delta_n}{N}$ et $E_p = \frac{\sum_n E_p^n}{N}$ pour reproduire les spectres de photoélectrons quel que soit le délai. Comme les pics de photoélectrons composant le spectre ont tous la même évolution temporelle, nous réécrivons les amplitudes sous la forme :

$$a_p^n = a_p b_n \quad (\text{III.14})$$

où les coefficients a_p déterminent le poids des différents pics composant le spectre et les coefficients b_n nous donnent l'évolution temporelle du spectre dans son ensemble, soit l'évolution de son amplitude. Les coefficients a_p et b_n sont obtenus en minimisant la fonction d'erreur suivante :

$$Err = \sum_{p=1}^N \sum_{n=1}^M (a_p^n - a_p b_n)^2. \quad (\text{III.15})$$

Cette minimisation revient à résoudre simultanément les équations :

$$\begin{aligned} \frac{\partial Err}{\partial a_p} &= -2 \sum_{n=1}^M b^n (a_p^n - a_p b_n) = 0 \Rightarrow a_p = \frac{\sum_n a_p^n b_n}{\sum_n b_n^2} \\ \frac{\partial Err}{\partial b_n} &= -2 \sum_{p=1}^N a_p (a_p^n - a_p b_n) = 0 \Rightarrow b_n = \frac{\sum_p a_p^n a_p}{\sum_p a_p^2} \end{aligned} \quad (\text{III.16})$$

Ces deux équations ne sont pas indépendantes. Nous les résolvons en traitant les coefficients b_n comme paramètres linéaires, tandis que les a_p sont optimisés par l'algorithme de minimisation Simplex. Comme point de départ de la minimisation nous prenons les a_p correspondant au maximum de signal, puis nous calculons les b_n correspondant. A chaque pas de l'optimisation, nous calculons ainsi les b_n à partir des a_p jusqu'à ce que la minimisation converge.

Les figures III.40 et III.41 montrent le résultat de la procédure d'ajustement pour C_2H_2 et C_2D_2 . La largeur FWHM des gaussiennes est de 100 meV pour C_2H_2 et de 90 meV pour C_2D_2 . Les positions en énergie des différents pics sont données sans calibration en énergie dans le tableau III.7. On vérifie bien sur les figures III.40-(a) et III.41-(a) que les

C_2H_2	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9		
	0,386	0,522	0,637	0,761	0,879	0,978	1,084	1,174	1,320		
C_2D_2	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}
	0,375	0,483	0,579	0,679	0,781	0,895	1,009	1,109	1,215	1,325	1,419

TAB. III.7 – Énergies des pics utilisées pour ajuster les courbes de photoélectrons à la longueur d'onde λ_1 .

différents coefficients des pics de photoélectron composant le spectre évoluent de la même manière en fonction du délai pompe-sonde. De plus les positions en énergie des pics de photoélectrons sont constantes en fonction du délai (à part pour les délais supérieurs à 300 fs où le bruit devient important), ce qui confirme une dépendance temporelle unique dans le spectre de photoélectrons. L'évolution temporelle différente du pic de photoélectron dans la figure III.41-(a) n'est pas significative : l'amplitude de ce pic est en effet très faible et est donc noyée dans le bruit (c'est la plus faible dans la figure III.41-(c)). Ainsi, la seule évolution temporelle observée correspond à une disparition de l'état excité sans dynamique de paquet d'onde (qui aurait entraîné une déformation du spectre de photoélectrons). Ceci est en accord avec le fait qu'un seul état vibrationnel est excité : $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2 .

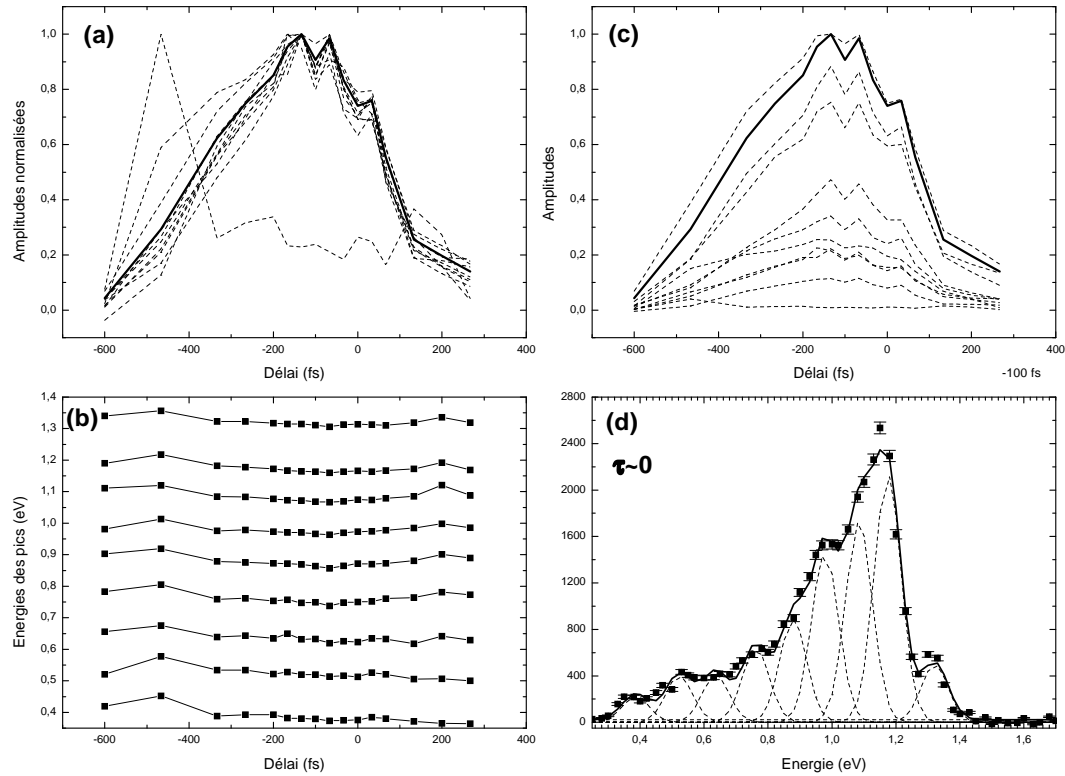


FIG. III.40 – Résultats de la procédure d’ajustement décrite dans le texte pour C_2H_2 .
 (a) Évolutions temporelles des amplitudes a_p^n (en pointillés) avec l’évolution temporelle des coefficients b_n (trait plein) normalisés,
 (b) Évolutions temporelles des positions en énergie des pics de photoélectrons,
 (c) Évolutions temporelles des amplitudes a_p^n (en pointillés) avec l’évolution temporelle des coefficients b_n (trait plein),
 (d) Résultat de l’ajustement réalisé avec les a_p pour le maximum de signal. Les données expérimentales sont tracées avec des carrés. Les différentes gaussiennes utilisées pour réaliser l’ajustement sont tracées en pointillé et leur somme en trait plein.

La forme ainsi déduite des spectres de photoélectrons à λ_1 va maintenant être utilisée pour déterminer les deux dépendances temporelles présentes dans les spectres de photoélectrons à λ_2 .

5.4.1.2 Spectres de photoélectrons à λ_2

Pour extraire les deux dynamiques, à chaque délai, le spectre de photoélectrons est ajusté en considérant qu’il est la somme de deux contributions : celle provenant de l’excitation d’un seul état déjà étudiée à λ_1 (S_{λ_1}) et celle provenant de l’ionisation d’un nouvel état ($S_{E4_0^2}$), l’état de valence $\tilde{E}4_0^2$ dont le spectre de photoélectrons est issu des expériences réalisées en régime nanoseconde à Orsay (voir figures III.35(b) et (e)). Nous avons en effet déjà montré qu’il y avait un bon accord entre les spectres de photoélectrons à λ_2 pour les

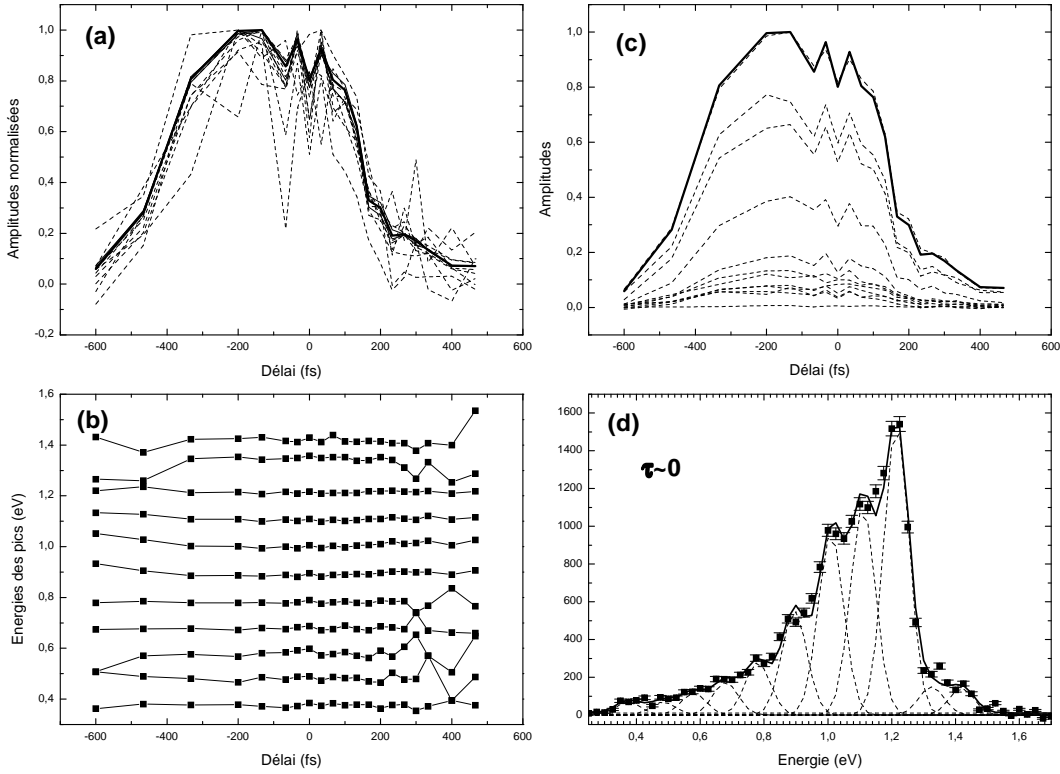


FIG. III.41 – Résultats de la procédure d'ajustement décrite dans le texte pour C_2D_2 .
 (a) Évolutions temporelles des amplitudes a_p^n (en pointillés) avec l'évolution temporelle des coefficients b_n (trait plein) normalisés,
 (b) Évolutions temporelles des positions en énergie des pics de photoélectrons,
 (c) Évolutions temporelles des amplitudes a_p^n (en pointillés) avec l'évolution temporelle des coefficients b_n (trait plein),
 (d) Résultat de l'ajustement réalisé avec les a_p pour le maximum de signal. Les données expérimentales sont tracées avec des carrés. Les différentes gaussiennes utilisées pour réaliser l'ajustement sont tracées en pointillé et leur somme en trait plein.

grands délais et les spectres REMPI (3+1) obtenus depuis l'état $\tilde{E}4_0^2$ (voir figures III.33 et III.34). On suppose donc à nouveau l'absence de dynamique de paquet d'onde qui aurait entraîné une déformation du spectre de photoélectrons.

L'ajustement des deux composantes S_{λ_1} et $S_{E4_0^2}$ constituant les spectres de photoélectrons obtenus en excitant à λ_2 est réalisé linéairement. Le poids respectif des contributions est calculé en minimisant l'erreur pour chaque délai :

$$Err = \sum_{k=1}^M \left(S_{exp}(E_k) - aS_{\lambda_1}(E_k) - bS_{E4_0^2}(E_k - \delta E) \right)^2 \quad (III.17)$$

Les coefficients a et b sont les poids des contributions. Il faut de plus faire intervenir un décalage en énergie δE afin de prendre en compte la différence de calibration entre les spectres réalisés à Lund et à Orsay, et la différence de la longueur d'onde UV d'ionisation.

En annulant simultanément la dérivée de l'erreur par rapport à a et b on obtient un système de deux équations linéaires pour a et b :

$$\begin{aligned} a \sum_k S_{\lambda_1}^2(E_k) + b \sum_k S_{E4_0^2}(E_k - \delta E) S_{\lambda_1}(E_k) &= \sum_k S_{exp}(E_k) S_{\lambda_1}(E_k) \\ a \sum_k S_{E4_0^2}(E_k - \delta E) S_{\lambda_1}(E_k) + b \sum_k S_{E4_0^2}^2(E_k - \delta E) &= \sum_k S_{exp}(E_k) S_{E4_0^2}(E_k - \delta E) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Le décalage δE est déterminé pour les longs délais, lorsque la contribution de l'état $\tilde{E}4_0^2$ est prédominante. On ajuste pour ce même délai la valeur de la largeur à mi-hauteur des gaussiennes utilisées pour représenter le spectre de photoélectrons correspondant à l'ionisation de l'état $\tilde{E}4_0^2$. Le nombre et la position en énergie des gaussiennes est tiré des ajustements de la structure Renner-Teller des spectres de photoélectrons obtenus à Orsay (cf. partie III.3). La largeur à mi-hauteur des pics du spectre de photoélectrons S_{λ_1} a été prise égale à celle déterminée précédemment (soit 100 meV). Par contre pour $S_{E4_0^2}$, la largeur à mi-hauteur n'est plus que de 70 meV. En effet, comme on l'a vu dans la partie III.3, les spectres de photoélectrons sont caractérisés par une densité de pics importante due à la structure Renner-Teller compliquée de l'état fondamental de l'ion. Par contre, pour représenter les spectres à la longueur d'onde λ_1 nous n'avons pas cherché à reproduire cette structure : nous avons utilisé un nombre minimal de pic pour reproduire les spectres. Le fait d'avoir un grand nombre de pics rapprochés, comme c'est le cas pour l'état $\tilde{E}4_0^2$, implique de prendre une largeur de ceux-ci plus petite. Les résultats de l'ajustement sont donnés dans les figures III.42 et III.43 pour un délai autour du signal maximum et un pour un délai positif où le spectre de photoélectrons est principalement issu de l'ionisation depuis l'état $\tilde{E}4_0^2$. Compte tenu des difficultés rencontrées, on peut considérer l'accord

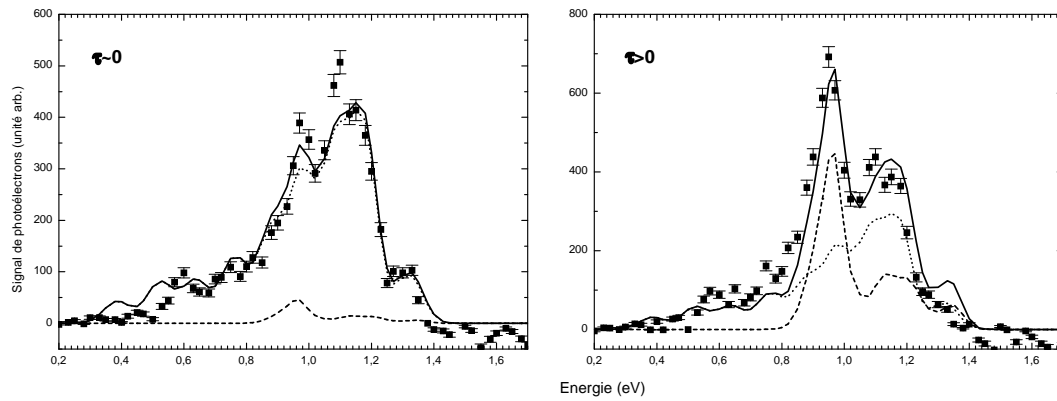


FIG. III.42 – Résultats de la procédure d'ajustement décrite dans le texte pour C_2H_2 à λ_2 . La figure de gauche correspond à un délai autour du signal maximum et celle de droite à un délai positif. Les données expérimentales sont tracées avec des carrés, la contribution S_{λ_1} est tracée en pointillé et $S_{E4_0^2}$ en tiret. Leur somme est tracée en trait plein.

expérience-simulations comme de bonne qualité. Les écarts résiduels proviennent d'une part de l'utilisation directe du spectre de photoélectrons REMPI pour l'ionisation depuis l'état $\tilde{E}4_0^2$, avec les inconvénients déjà cités. D'autre part, le spectre total est considéré

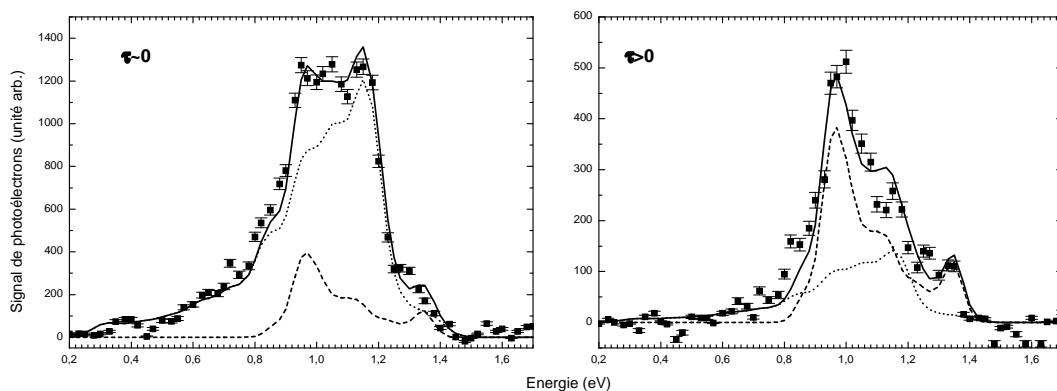


FIG. III.43 – Résultats de la procédure d’ajustement décrite dans le texte pour C_2D_2 à λ_2 . La figure de gauche correspond à un délai autour du signal maximum et celle de droite à un délai positif. Les données expérimentales sont tracées avec des carrés, la contribution S_{λ_1} est tracée en pointillé et $S_{E4_0^2}$ en tiret. Leur somme est tracée en trait plein.

comme résultant d’une simple somme de deux contributions, sans prendre en compte de possibles effets de propagation de paquets d’onde (entraînant une déformation du spectre de photoélectrons) ou d’interférences par exemple. Toutefois, dans l’expérience à λ_1 , on a pu voir que toutes les composantes en énergie du spectre de photoélectrons décroissent en même temps. Ceci implique qu’à partir de l’état $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 ($\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2), si il y a une dynamique de paquet d’onde, la résolution du spectromètre ne nous permet pas d’y être sensible. Cette procédure nous permet cependant de déduire les dépendances temporelles des deux composantes des spectres de photoélectrons à λ_2 . Ces dernières sont tracées sur la figure III.44 pour les deux isotopomères. Les deux composantes ont à peu près le même poids relatif pour les deux isotopomères, ce qui compte tenu des écarts d’énergie quasiment identiques entre les états considérés (227 cm^{-1} pour C_2H_2 et 292 cm^{-1} pour C_2D_2) n’est pas surprenant : le poids des composantes spectrales de l’impulsion pompe aux fréquences de transition est quasiment identique pour les deux isotopomères. Par contre d’après les données REMPI (cf. partie III.3) et d’absorption [116], l’état $\tilde{E}4_0^2$ a une section efficace d’absorption environ deux fois plus importante pour les deux isotopomères. On s’attend donc à avoir un poids plus important pour l’état $\tilde{E}4_0^2$ dans les spectres de photoélectron à la longueur d’onde d’excitation $\lambda_2=132\text{ nm}$. Il est possible que la longueur d’onde d’excitation déterminée ne soit pas assez courte. Il faut cependant se rappeler que la principale différence entre notre expérience et les études REMPI ou d’absorption est la sélectivité angulaire du spectromètre de photoélectron. Cette sélectivité peut changer les poids relatifs des composantes dans les spectres de photoélectrons.

5.4.2 Dépendances temporelles :

5.4.2.1 Modèle

Nous nous consacrons dans un premier temps à l’ajustement des signaux pompe-sonde correspondant à la longueur d’onde λ_1 . L’ajustement est réalisé à l’aide du modèle

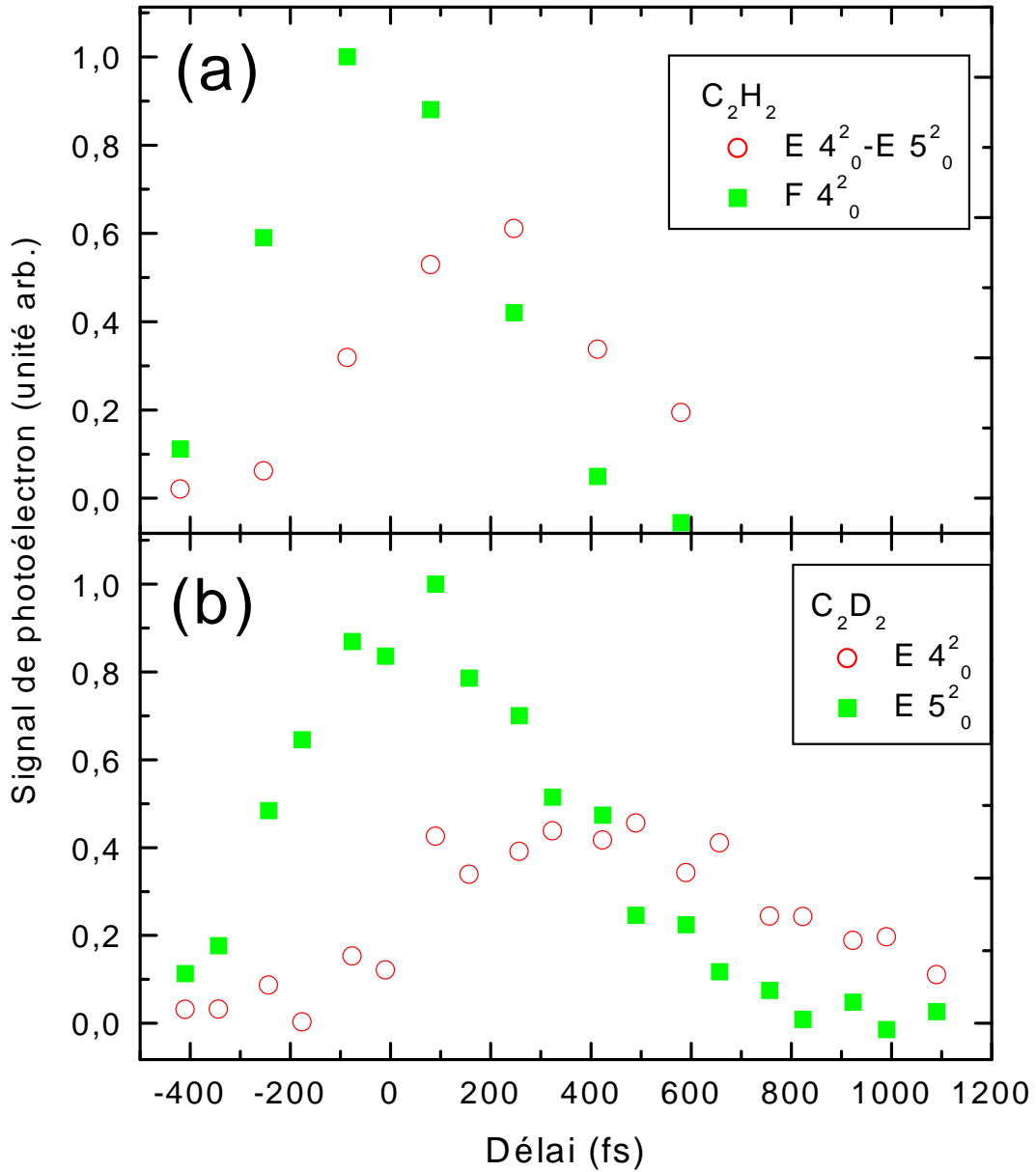


FIG. III.44 – Dépendances temporelles des composantes présentes dans le spectre de photoélectrons à la longueur d'onde λ_2 pour (a) C_2H_2 et (b) C_2D_2 .

décrit dans la partie II.4.2.2.3. Nous rappelons ci-dessous la forme analytique du signal pompe-sonde calculée dans cette partie pour un système à trois niveaux :

$$|f(\tau)|^2 \propto e^{-\tau/\tau_e} e^{\frac{\tau_{0p}^2 + \tau_{0s}^2}{8\tau_e^2}} e^{\frac{\delta_s \alpha_s \tau_{0s}^2 \tau_s^2 - \delta_p \alpha_p \tau_{0p}^2 \tau_p^2}{2\tau_e}} \left| 1 - \phi\left(\frac{\gamma \sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s \beta_p}}\right) \right|^2 \quad (\text{III.19})$$

avec $\gamma = \frac{i\beta_p \delta_s - i\beta_s \delta_p - 2\beta_p \beta_s \tau}{\beta_s + \beta_p} + 1/2\tau_e$ où τ_e est la durée de vie de l'état excité. Les autres coefficients sont les paramètres des impulsions.

Dans notre cas nous devons de plus tenir compte du fait que nous n'avons pas un seul état final mais un continuum pour le signal d'ion. Ce continuum est traité en sommant numériquement la population $|f(\tau)|^2$ pour plusieurs écarts à résonance $\delta_s = \omega_s - \omega_{fe}$ (ω_{fe} est la fréquence de la transition entre l'état excité et l'état final). L'énergie des photoélectrons est $\varepsilon = \hbar\omega_s - PI - \hbar\delta_s$, où PI est le potentiel d'ionisation. En pratique, cette intégration est réalisée en prenant 20 valeurs discrètes de l'écart à résonance δ_s réparties de $-2,5\Delta\omega_s$ à $2,5\Delta\omega_s$, c'est à dire en intégrant sur la largeur du spectre de la sonde. La largeur totale à mi-hauteur du spectre de la sonde est de 20 meV (soit une durée limitée par TF de 100 fs). Le pas d'intégration est donc de 5 meV. Nous utilisons cette intégration pour ajuster les dépendances temporelles de l'ion .

Pour le signal de photoélectrons la situation est un peu plus compliquée. Chaque pic de photoélectron correspond à une énergie vibrationnelle laissée dans l'état fondamental de l'ion différente. De plus suivant la nature de la fonction d'onde de l'électron correspondant aux états de l'ion atteints, on peut avoir des interférences si il y a un recouvrement des énergies des photoélectrons émis dans une même orbitale angulaire. Pour la longueur d'onde λ_1 , puisqu'une seule dépendance temporelle dans le spectre de photoélectrons est observée, l'ensemble du spectre évolue comme chaque composante énergétique et donc de façon équivalente au signal d'ion. De même, nous considérerons à λ_2 que les deux composantes du spectre de photoélectrons évoluent sans déformation et que l'intégrale décrite ci-dessus permet d'extraire correctement la dynamique. Cette approche suppose que la procédure d'ajustement des spectres de photoélectrons tient compte de possibles effets d'interférences, mais aussi de la dynamique dans les états excités. Cela semble être le cas, puisque la forme des spectres est bien reproduite par cette approche, même en supposant que la forme des composantes des spectres de photoélectrons n'évolue pas en fonction du délai. Nous ne sommes sans doute pas sensibles à une telle évolution du fait de la faible résolution du spectromètre de photoélectrons.

Nous donnons dans la figure III.45 un exemple de modification de la forme du spectre de photoélectrons causée par des dérives de fréquence des impulsions pompe et sonde. Nous avons vu avec les transitoires cohérents que dans un système à trois niveaux, la forme du signal pompe-sonde est affectée par la présence d'une dérive de fréquence, mais aussi par l'écart à résonance. Or dans le cas du signal de photoélectrons, chaque énergie des photoélectrons correspond à un état final différent et donc à un écart à résonance différent pour l'étape sonde. Afin d'illustrer ceci, nous avons tracé en contour la population de l'état final $|f\rangle$ en fonction du délai entre impulsions pompe et sonde et de l'écart à résonance δ_s . L'impulsion pompe est étirée de 60 à 300 fs et l'impulsion sonde de 200 à 500 fs. La dérive de fréquence est positive pour les deux impulsions. L'étape pompe est résonante. La figure III.45 illustre bien l'effet de la dérive de fréquence de l'impulsion sonde sur la forme d'un pic de photoélectron. Nous rappelons que le modèle utilisé ici ne tient pas compte de la création et de l'évolution d'un paquet d'onde. En effet ainsi que l'ont montré Meyer *et al*, la dérive de fréquence de l'impulsion sonde modifie radicalement la dépendance temporelle ainsi que le profil du spectre de photoélectrons reflétant normalement l'oscillation d'un paquet d'onde vibrationnel [160]. Mais comme nous l'avons déjà signalé, la basse résolution du spectromètre de photoélectron nous rend insensible à de tels changements de forme des pics de photoélectrons en fonction du délai entre impulsion pompe et sonde.

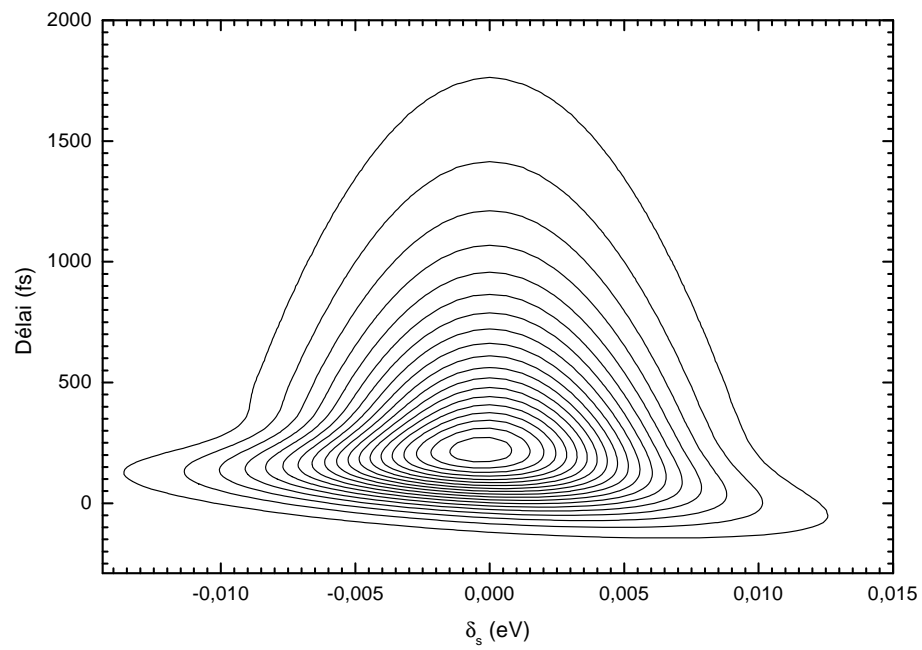


FIG. III.45 – Population $|f|^2$ en fonction du délai pompe-sonde et de l'écart à résonance de l'étape sonde δ_s . L'impulsion pompe est étirée de 60 à 300 fs et l'impulsion sonde de 200 à 500 fs. La dérive de fréquence est positive pour les deux impulsions. L'étape pompe est résonante. Les niveaux du contour augmentent par pas de 0,03.

Nous effectuerons donc l'intégration sur le spectre de la sonde pour ajuster les dépendances temporelles des spectres de photoélectrons. Les paramètres utilisés pour ajuster les signaux pompe-sonde sont :

- la durée étirée par dérive de fréquence de l'impulsion pompe τ_{Lp} ,
- la durée étirée par dérive de fréquence de l'impulsion sonde τ_{Ls} ,
- les durées de vie τ_e ,
- et un décalage temporel τ_0 .

Les paramètres fixés sont la longueur d'onde de l'impulsion pompe et les durées des impulsions pompe et sonde limitées par transformée de Fourier τ_{0p} et τ_{0s} . Dans tout ce qui suit, sauf mention contraire, les durées se rapportent à la largeur totale à mi-hauteur. Dans le tableau suivant sont donnés les paramètres fixés pris en compte pour l'ajustement : ces

Paramètre	Valeurs
Durée de l'impulsion pompe limitée par TF	60 fs
Durée de l'impulsion sonde limitée par TF	100 fs
λ_1	132,2 nm
λ_2	132 nm

TAB. III.8 – Paramètres fixes utilisés pour l'ajustement des signaux pompe-sonde.

paramètres sont tirés indirectement des mesures expérimentales. La largeur à mi-hauteur du spectre de la sonde est de 160 cm^{-1} , ce qui correspond approximativement à une durée de 100 fs. Nous avons supposé que par la génération d'harmonique, la largeur spectrale était divisée par $\sqrt{3}$, ce qui nous donne une durée limitée par TF de 60 fs pour l'impulsion pompe. Les paramètres à déterminer sont obtenus par la procédure d'optimisation "Simplex". L'optimisation est obtenue en minimisant l'erreur :

$$Err = \sum_k^N (S_{exp}(\tau_k) - aS_{theo}(\tau_k) - b)^2 \quad (\text{III.20})$$

où S_{exp} est le signal pompe-sonde expérimental, S_{theo} le signal-pompe sonde théorique et τ_k les délais entre impulsions pompe et sonde. Les coefficients a et b sont déterminés linéairement par annulation des dérivées premières $\frac{\partial Err}{\partial a}$ et $\frac{\partial Err}{\partial b}$:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\sum_k^N S_{exp} S_{theo} - \frac{\sum_k^N S_{exp} \sum_k^N S_{theo}}{N}}{\sum_k^N S_{theo}^2 - \frac{(\sum_k^N S_{theo})^2}{N}} \\ b &= \frac{\sum_k^N S_{exp} - a \sum_k^N S_{theo}}{N} \end{aligned} \quad (\text{III.21})$$

Nous serons amenés à souvent ajuster plusieurs signaux pompe-sonde à la fois. Pour la longueur d'onde λ_1 nous traiterons en même temps le signal d'ion et le signal de photoélectrons, pour la longueur d'onde λ_2 les deux dépendances temporelles dans les spectres de photoélectron seront ajustées en même temps pour les deux isotopomères. Dans ces cas,

l'erreur à minimiser sera une somme sur les erreurs Err_n des signaux individuels S_{exp}^n :

$$Err = \sum_n \frac{Err_n}{N_n} \quad (\text{III.22})$$

avec

$$Err_n = \sum_k^{N_n} \left(S_{exp}^n(\tau_k) - a_n S_{theo}^n(\tau_k) - b_n \right)^2 \quad (\text{III.23})$$

où N_n est le nombre de délais pompe-sonde pour chaque expérience.

Nous nous intéressons dans un premier temps aux résultats obtenus à λ_1 avant de passer aux expériences réalisées à λ_2 .

5.4.2.2 Dépendances temporelles à λ_1

Analyse des données

A cette longueur d'onde $\lambda_1=132,2$ nm, les quatre signaux pompe-sonde sont ajustés en même temps, *i.e.* les signaux d'ions et de photoélectrons pour les deux isotopomères. En effet, les caractéristiques du laser doivent être communes à ces quatre signaux. La figure III.46 rassemble les signaux pompe-sonde ainsi que les courbes théoriques résultant de l'ajustement. Pour chaque signal est aussi tracée la courbe de crosscorrélation théorique correspondante. Pour comparaison, nous avons aussi tracé une courbe de crosscorrélation expérimentale. Nous donnons dans le tableau III.9 les paramètres issus de l'ajustement.

Isotopomères	Espèces	Durées de vie (fs)	Décalage temporel τ_0 (fs)
C_2H_2	ions	130	-60
	électrons	55	-160
C_2D_2	ions	230	-270
	électrons	140	-280
Durée de la pompe (fs)	260		
Durée de la sonde (fs)	420		
Erreur	0.0155		

TAB. III.9 – Paramètres déduits de l'ajustement.

La crosscorrélation expérimentale tracée avec les signaux pompe-sonde (figure III.46) a une largeur de 430 fs. Elle a été enregistrée le même jour que les signaux pompe-sonde (excepté pour le signal de photoélectrons de C_2H_2 qui a été enregistré la veille). L'ajustement nous donne une durée de crosscorrélation théorique de $\sqrt{260^2 + 420^2} = 490$ fs. Aux fluctuations de signal de Xe^+ près, les crosscorrélations théoriques et expérimentales sont en bon accord comme illustré sur la figure III.46. Par contre de façon surprenante, la durée de l'impulsion sonde est beaucoup plus grande que celle de l'impulsion pompe. On s'attendait au contraire à avoir une impulsion pompe plus longue, notamment à cause de la traversée de la fenêtre de LiF. La dérive de fréquence déduite des durées de l'impulsion pompe est de $\phi''=5,5 \cdot 10^3$ fs² et celle de l'impulsion sonde est de $\phi''=1,5 \cdot 10^4$ fs².

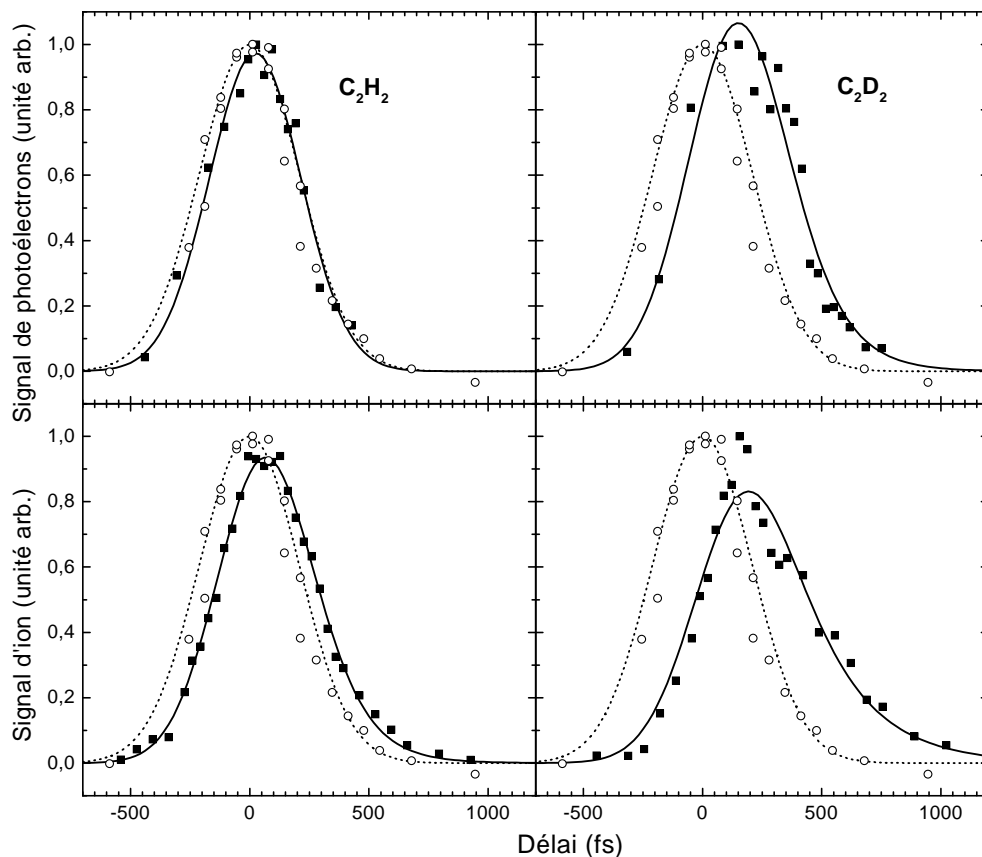


FIG. III.46 – Résultat de l'ajustement des signaux pompe-sonde pour la longueur d'onde λ_1 . Les courbes tracées en carré sont les données expérimentales pour les signaux pompe sonde. Une crosscorrélation obtenue expérimentalement sur le Xénon est tracée en cercles ouverts. Les courbes en trait plein correspondent aux signaux pompe-sonde et celles en pointillé aux traces de crosscorrélation théoriques déduites de l'ajustement. Les courbes expérimentales sont décalées temporellement pour avoir le délai nul théorique.

Il est intéressant de constater que la durée de vie mesurée sur le spectre de photoélectrons (~ 55 fs) et celle estimée pour une dissociation directe en prenant la demi-période de vibration de l'état $\tilde{F}4_0^2$ (~ 10 fs) sont du même ordre de grandeur (compte tenu de la résolution temporelle). Ceci implique que le couplage entre l'état $\tilde{F}4_0^2$ et la voie de dissociation est très important.

Nous avons pour C_2D_2 des durées de vie plus longues que pour C_2H_2 lorsqu'on compare deux à deux les signaux d'électrons et d'ions. C'est ce que nous attendons puisque la dissociation de C_2D_2 en $C_2D + D$ fait intervenir le deutérium deux fois plus lourd que l'hydrogène.

Concernant l'isotopomère C_2D_2 , les deux signaux (ions et électrons) ont été collectés en même temps, et on trouve de façon indépendante le même τ_0 , ce qui signifie que dans les deux cas un même délai nul a été trouvé. Le décalage τ_0 par contre diffère de 100 fs entre les signaux d'ions et de photoélectrons pour C_2H_2 . Ceci peut s'expliquer par le fait que les deux signaux n'ont pas été collectés le même jour. Cependant, pour cet isotopomère nous avons aussi un signal pompe-sonde sur les ions $C_2H_2^+$ collecté en même temps que le signal de photoélectron. Ce signal n'a pas été utilisé dans la procédure d'ajustement du fait du manque de points pour les délais longs. Nous le comparons sur la figure III.47 avec celui utilisé dans l'ajustement ainsi qu'avec le signal de photoélectrons. Les deux signaux d'ions se superposent assez bien, ce qui justifie d'utiliser la courbe obtenue sans le signal de photoélectrons. Par contre on observe un décalage très important entre les signaux pompe-sonde de photoélectrons et d'ions collectés en même temps. Le décalage entre les maxima des deux signaux est de 300 fs (cf. figure III.47). Nous reviendrons plus loin sur l'origine possible de ce décalage.

Les durées de vie déterminées ici pour les deux isotopomères (de l'ordre de la centaine de femtosecondes) sont tout à fait compatibles avec celles déduites par Löffler *et al* [110] pour les états dans cette gamme d'énergie. Nous trouvons notamment à travers le signal pompe-sonde de photoélectron de C_2D_2 la même durée de vie de 140 fs pour l'état $\tilde{E}5_0^2$. L'état $\tilde{F}4_0^2$ de C_2H_2 n'a pas été observé dans cette étude des énergies des fragments.

Discussion

Les durées de vie déduites de l'ajustement sont plus courtes pour le signal d'électron que pour le signal d'ion, et ce pour les deux isotopomères. Or nous avons supposé qu'un seul état était excité. Cela implique que nous sommes sensibles à deux dynamiques différentes suivant le signal observé. La seule différence entre la détection des photoélectrons et celle des ions est la sélectivité angulaire du spectromètre de photoélectrons. L'ionisation n'a lieu ici que lorsque la molécule d'acétylène est encore liée (autrement dit nous sommes sensibles à la partie du paquet d'onde encore présente dans la zone Franck-Condon). En effet pour une ionisation prenant place le long du chemin de dissociation, nous devrions avoir une diminution de l'énergie des photoélectrons, ce qui n'est pas observée⁹. Si nous sommes sensibles à deux dynamiques, par exemple deux voies de dissociation, elles donc doivent être accessibles depuis la fenêtre Franck-Condon d'excitation. Il est alors possible

⁹en fait il est possible que cette diminution soit invisible car nous n'avons pas assez de résolution pour la voir

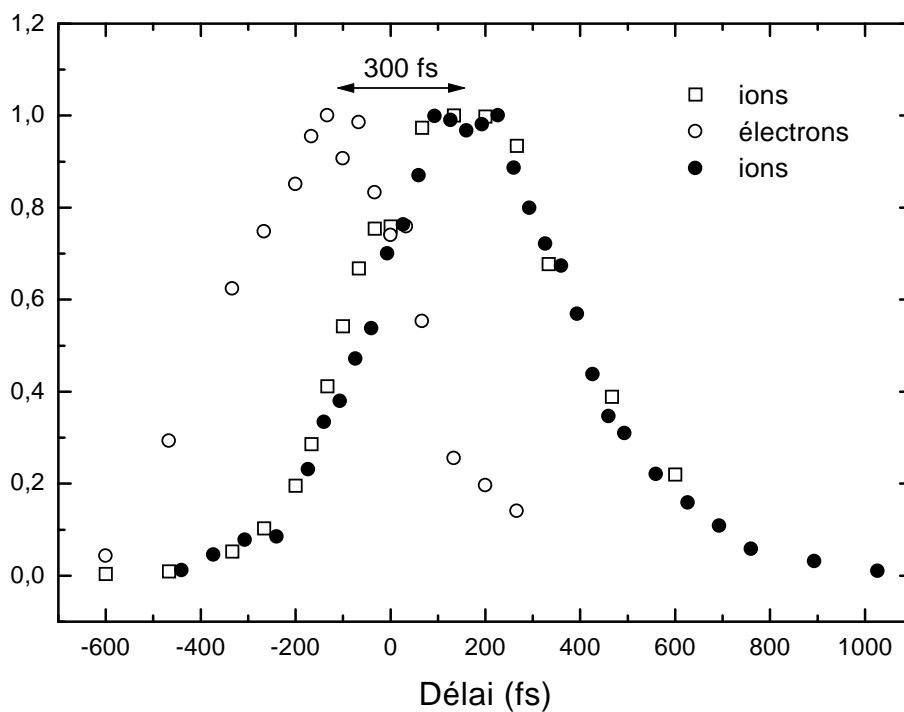


FIG. III.47 – Comparaison entre les signaux pompe-sonde de photoélectrons et d'ions pour C_2H_2 . Les courbes en symboles ouverts ont été acquises en même temps. Le signal d'ion tracé en ronds noirs a été enregistré le lendemain, il est décalé temporellement de 160 fs pour être superposée à la courbe en carrés ouverts.

que nous excitons deux états, un menant à une dissociation directe observée sur le signal de photoélectrons (durée de vie courte), l'autre état $\tilde{F}4_0^2$ étant prédissocié avec une constante de temps plus longue (signal d'ion). Le fait que le signal d'ion reflète principalement la prédissociation lente peut s'expliquer par une différence importante entre les moments dipolaires d'excitation. Mais cela implique aussi que dans les expériences REMPI, le spectre de photoélectrons provienne de ce même état (si la durée de vie d'un état est trop courte il devient difficile de le voir dans le régime nanoseconde). L'analogie entre les spectres de photoélectrons REMPI et pompe-sonde ne serait alors plus valable. L'ionisation depuis l'état purement dissociatif (dissociation rapide) conduirait à des électrons émis perpendiculairement à la polarisation du laser et seraient détectés préférentiellement par le spectromètre de photoélectrons. Cette hypothèse est illustrée schématiquement par la figure III.48. La voie de dissociation α étant visible principalement via la dépendance temporelle des spectre de photoélectrons tandis que la voie β serait visible principalement via la dépendance temporelle du signal d'ions.

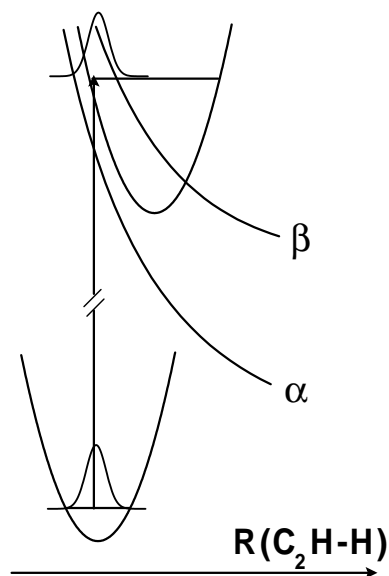


FIG. III.48 – Schéma d'excitation depuis l'état fondamental de l'acétylène. Dans les états excités la zone Franck-Condon recouvre à la fois un état purement dissociatif α et un état lié couplé à un second état dissociatif β .

Effectivement deux voies de dissociation ont été observées par le groupe de Welge en détectant l'énergie interne des fragments C_2H (déduite à partir des spectres d'énergie cinétique du fragment H) [112]. Dans C_2H_2 seul un niveau vibrationnel excité du mode d'étirement ν_2 de l'état \tilde{F} (figure III.1) a été étudié en faisant varier l'angle entre la polarisation du laser de photodissociation et l'axe du détecteur. L'état \tilde{F} a pour symétrie électronique $^1\Sigma_u^+$, donc la transition depuis l'état fondamental est une transition parallèle : les molécules excitées sont celles dont l'axe CC est parallèle à la polarisation. Dans le cas d'une géométrie parallèle à l'axe du détecteur Welge *et al* ont détecté que les fragments C_2H ont une distribution interne d'énergie structurée (figure 9 de la référence [112]) qui

est la signature d'une excitation vibrationnelle du fragment $C_2H(\tilde{A})$. Cela signifie que la dissociation est rapide, et qu'elle est sans doute linéaire (c'est à dire dans la direction CC ici) menant principalement à des fragments C_2H dans l'état excité \tilde{A} (cf. III.1). En configuration perpendiculaire par contre la distribution d'énergie interne du fragment C_2H n'est absolument pas structurée. De plus on retrouve cette distribution en fond quelque soit la polarisation : il y a donc deux voies de dissociation identifiées par Welge *et al.* La première, rapide, n'est visible qu'en configuration parallèle. La seconde est associée à une redistribution statistique de l'énergie (l'énergie est distribuée sur tout les modes d'excitation) dans C_2H_2 après excitation de l'état \tilde{F} . Les auteurs associent cette dernière voie à une conversion d'énergie interne vers les états \tilde{A} ou \tilde{B} de l'acétylène. Dans notre cas, nous ne regardons pas la voie de sortie de la dissociation que sont les fragments, mais le départ depuis l'état initial préparé (état $\tilde{F}4_0^2$) par l'impulsion pompe via l'ionisation. Il n'en reste pas moins que l'interprétation des données pompe-sonde en terme de plusieurs voies de dissociation est confortée par l'étude de Welge *et al.* Nous n'avons cependant à ce stade aucune interprétation sérieuse quant au phénomène conduisant à une anisotropie de la distribution angulaire des photoélectrons, sauf à supposer que l'ionisation a lieu depuis deux états différents.

Enfin, le décalage entre les maxima du signal pompe-sonde obtenu pour les photoélectrons et les ions pour C_2H_2 , nous indique que l'ionisation n'a peut être pas lieu au même endroit pour les deux états envisagés ci-dessus. Le signal de photoélectrons arrive le premier, ce qui est compatible avec l'excitation d'un état dissociatif : l'ionisation n'est possible que depuis la fenêtre d'excitation et la décroissance du signal correspond au temps que met le paquet d'onde créé pour quitter la zone Franck-Condon. Le signal d'ion arrive beaucoup plus tard car la zone Franck-Condon d'excitation ne correspondrait pas avec celle d'ionisation. Le délai de 300 fs serait alors le temps nécessaire au paquet d'onde pour aller d'une zone à l'autre par conversion interne d'énergie par exemple. Nous ne voyons cependant aucune raison pour que l'on puisse ioniser depuis l'état dissociatif et pas depuis l'état lié. D'un autre côté nous n'avons trouvé aucune raison permettant d'expliquer ce décalage par un artefact expérimental étant donné que pour C_2D_2 aucun décalage n'a été observé.

5.4.2.3 Dépendances temporelles à λ_2

Pour cette longueur d'onde $\lambda_2 = 132$ nm, l'ajustement est aussi réalisé simultanément sur les signaux pompe-sonde des deux isotopomères pour les ions et les spectres de photoélectrons. Pour les photoélectrons nous avons les deux dépendances temporelles à ajuster. Les paramètres ajustables sont les durées de vie pour chaque signal pompe-sonde, les durées des impulsions pompe et sonde et les décalages par rapport au délai nul. Le tableau III.10 rassemble les paramètres déduits de l'ajustement. Nous donnons de plus l'erreur individuelle pour chaque signal pompe-sonde. Les durées des impulsions déduites de l'ajustement sont en très bon accord avec celles trouvées à λ_1 (soit 260 fs et 420 fs). La durée de la sonde est ici encore très longue. Le fait que nous arrivions aux mêmes caractéristiques des impulsions par les deux procédures d'ajustement nous conforte dans l'hypothèse de l'importance de la dérive de fréquence. Les courbes résultantes sont présentées figure III.49. Les deux dépendances temporelles des spectres de photoélectrons sont

Isotopomères	Espèces	Durées de vie (fs)	Décalage temporel τ_0 (fs)	Erreur
C_2H_2	ions	210	295	0,0048
	électrons	120	310	$9,7 \cdot 10^{-4}$
		150		0,0020
C_2D_2	ions	310	220	0,0029
	électrons	250	260	0,0030
		640		0,0119
Durée de la pompe (fs)		240		
Durée de la sonde (fs)		420		
Erreur Totale				0,0257

TAB. III.10 – Paramètres déduits de l'ajustement.

bien reproduites, et ceci en ne prenant en compte que la dérive de fréquence des impulsions et les écarts à résonance.

Il y a cependant plusieurs "bémols" à apporter. En effet nous devrions normalement retrouver les mêmes durées de vie qu'à la longueur d'onde λ_1 pour les états communs aux deux longueurs d'onde d'excitation. Or pour le signal de photoélectrons, les durées de vie obtenues pour les dépendances temporelles attribuées aux états $\tilde{F}4_0^2$ pour C_2H_2 et $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2D_2 sont beaucoup plus longues à λ_2 qu'à λ_1 (120 fs au lieu de 55 fs pour C_2H_2 et 250 fs au lieu de 140 fs pour C_2D_2). Pour C_2H_2 cet écart n'est pas forcément significatif vu le peu de points des courbes expérimentales et la durée de vie courte comparée aux durées des impulsions pompe et sonde. En fait les points expérimentaux sont très proches de la courbe de crosscorrélacion, ce qui tend à indiquer que la durée de vie doit être très courte. Pour C_2D_2 , la courbe théorique pour les longs délais passe au dessus des points expérimentaux, ce qui semble indiquer une surévaluation de la durée de vie. Cependant, il ne faut pas oublier que c'est la forme de l'ensemble de la courbe qui doit être prise en compte.

Pour les signaux d'ions on observe aussi des durées de vie plus longues à λ_2 . Mais cet allongement peut avoir ici une explication très simple : il faut sans doute tenir compte de la contribution de l'état $\tilde{E}4_0^2$ au signal pompe-sonde.

Afin de vérifier cela, nous avons repris l'ajustement des courbes expérimentales en supposant que le signal d'ion est la somme de deux contributions. L'une des contributions est celle correspondant à la longueur d'onde λ_1 . La deuxième provient de l'état $\tilde{E}4_0^2$. L'ajustement est réalisé en fixant la durée de vie de la première contribution à celle trouvée à la longueur d'onde λ_1 , tandis que la durée de vie de l'état $\tilde{E}4_0^2$ est à nouveau ajustée à la fois pour les signaux d'ions et de photoélectrons. Six nouveaux paramètres doivent être ajustés qui sont les poids relatifs des contributions aux signaux d'ions pour les deux isotopomères, et la durée de vie (une par isotopomère) correspondant à une deuxième contribution au signal d'ion. Nous avons aussi fixé les durées de vie pour la contribution commune à λ_1 et λ_2 pour le spectre de photoélectrons aux valeurs trouvées par l'ajustement sur les signaux pompe-sonde à λ_1 . L'augmentation de l'erreur totale de 10% traduit la légère dégradation de la qualité de l'ajustement. Cette augmentation est notamment due à la moins bonne

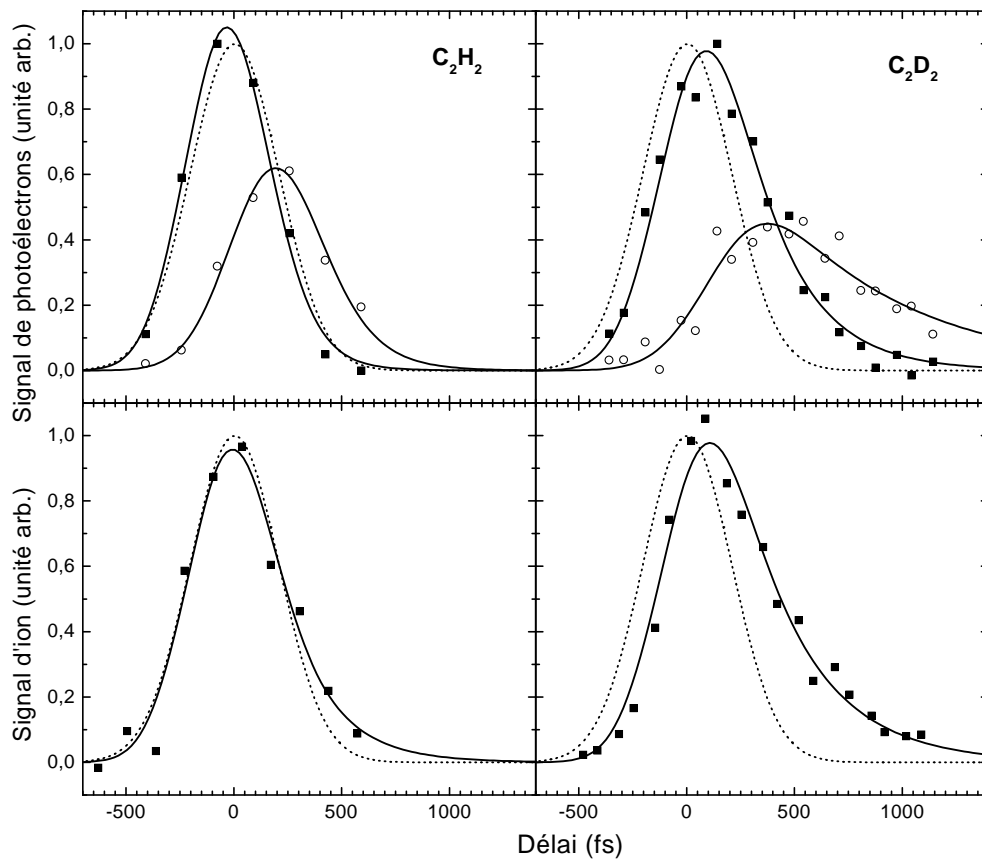


FIG. III.49 – Résultat de l'ajustement des signaux pompe-sonde pour la longueur d'onde λ_2 . Les carrés et ronds sont les données expérimentales pompe sonde. Les courbes en trait plein correspondent aux signaux pompe-sonde et celles en pointillé aux traces de crosscorrélation théoriques déduits de l'ajustement. Les courbes expérimentales sont décalées temporellement pour avoir le délai nul théorique.

Isotopomères	Espèces	Durées de vie (fs)	Décalage temporel τ_0 (fs)	Erreur
C_2H_2	ions	(130) 330	290	0,0053
	électrons	(55) 145	315	$6,8 \cdot 10^{-4}$ 0,0019
C_2D_2	ions	(230) 1000	220	0,0037
	électrons	(140) 550	300	0,006 0,0113
Durée de la pompe (fs)	210			
Durée de la sonde (fs)	460			
Erreur Totale				0,0287

TAB. III.11 – Paramètres déduits de l’ajustement. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs fixées déduites de l’étude à λ_1 . Les signaux d’ions sont reproduits par la somme de deux contributions.

reproduction de la composante supposée commune à λ_1 et λ_2 du signal pompe-sonde de photoélectron de C_2D_2 . En effet dans l’ajustement précédent la durée de vie trouvée était de 250 fs (tableau III.10) alors que nous l’avons fixée ici à 140 fs. Les durées des impulsions pompe et sonde restent assez proches de celles déduites à la longueur d’onde λ_1 , avec toujours une impulsion sonde très longue.

Le fait de considérer les signaux d’ions comme résultant de l’ionisation depuis deux états permet de bien les reproduire avec les durées de vie initialement déduites à λ_1 . Les durées de vie correspondant à la nouvelle contribution ne sont sans doute pas significatives : en effet, nous n’avons pas assez de point aux longs délais pour les déterminer avec certitude. Nous avons réalisé un autre ajustement où ces durées de vie sont fixées à celles correspondant à la contribution de l’état $\tilde{E}4_0^2$ du signal de photoélectrons (soit 145 fs pour C_2H_2 et 550 fs pour C_2D_2), et l’erreur totale est de 0,0291 (au lieu de 0,0287). Cela signifie que si cette deuxième contribution au signal d’ion est bien présente, elle peut très bien correspondre à celle observée sur le signal de photoélectrons.

Les signaux d’ion et de photoélectrons ayant été enregistrés en même temps, ils devraient donc avoir la même origine temporelle. Pour C_2H_2 , la différence n’est que de 25 fs sur ce dernier ajustement, contrairement aux 300 fs de décalage observés à la longueur d’onde λ_1 . Si un état commun est excité aux deux longueurs d’onde, il faut donc admettre que le décalage de 300 fs est sans doute un artefact expérimental. Par contre pour C_2D_2 la différence entre les décalage τ_0 sur les signaux d’ions et de photoélectrons est de 80 fs, mais elle n’était que de 40 fs sur l’ajustement précédent. Cette différence est donc peut-être due aux contraintes imposées sur les durées de vie. A moins qu’elle ne soit due elle aussi à un artefact. Nous n’excluons cependant pas une origine physique de ces décalages. D’autres investigations sont nécessaires pour pouvoir conclure avec certitude.

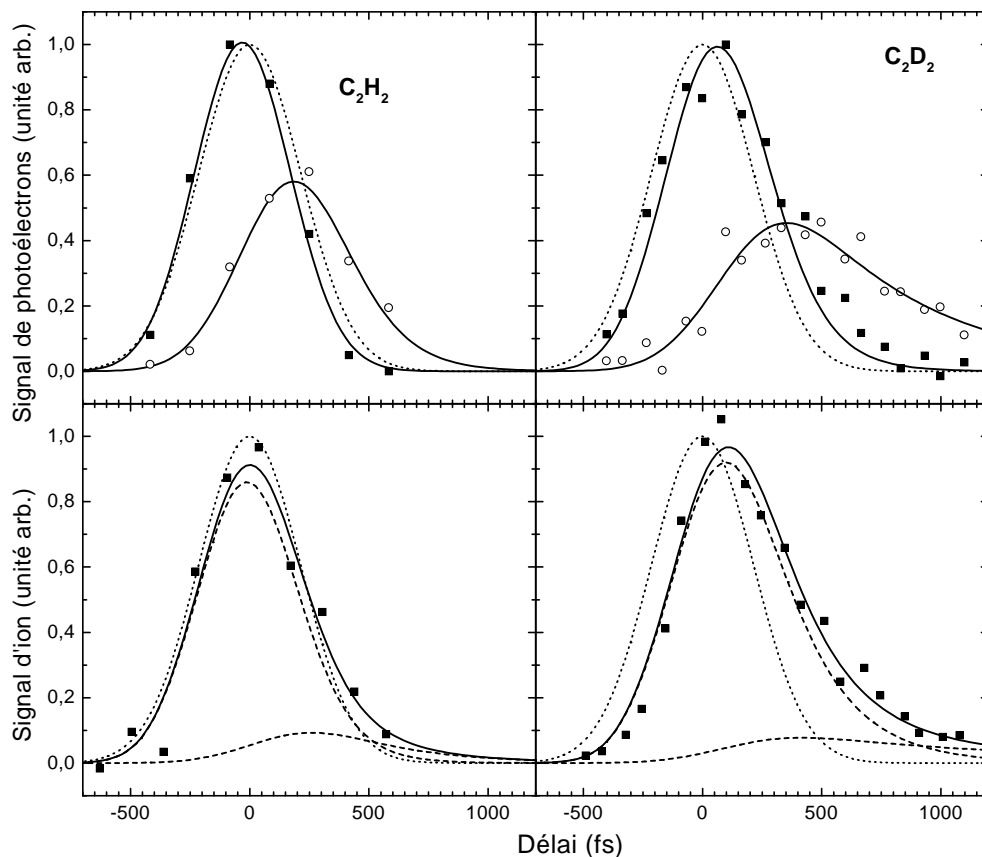


FIG. III.50 – Résultat de l'ajustement des signaux pompe-sonde pour la longueur d'onde λ_2 . Les carrés et ronds sont les données expérimentales pompe sonde. Les courbes en trait plein correspondent aux signaux pompe-sonde et celles en pointillé aux traces de crosscorrélation théoriques déduits de l'ajustement. Nous avons aussi tracé en tiret les deux contributions composant le signal d'ion. Les courbes expérimentales sont décalées temporellement pour avoir le délai nul théorique.

III.6 Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre trois différentes expériences : une expérience REMPI (3+1) en régime nanoseconde (Orsay) et deux expériences pompe-sonde en régime femtoseconde (Toulouse, Lund).

Les expériences d'ionisation multiphotonique nanoseconde des isotopomères C_2H_2 et C_2D_2 nous ont permis d'obtenir les spectres de photoélectrons de chacun des états compris entre 74500 et 76500 cm^{-1} . L'analyse de ces spectres de photoélectrons en tenant compte de la structure Renner-Teller de l'ion confirment les valeurs des énergies de vibration déjà déterminées. Les modes de vibration excités dans l'ion à partir de l'état de valence \tilde{E} semblent indiquer une géométrie d'équilibre pliée *trans* de cet état de valence, contrairement à celle en *cis* déterminée par Lundberg *et al.* Ces études confirment par ailleurs le fort mélange Rydberg-Valence dans cette région, se traduisant principalement par la possibilité d'exciter les modes de pliage des états de Rydberg. Le caractère fortement prédissocié de ces états se traduit par les bandes diffuses observées à la fois sur les spectres d'excitation REMPI et d'absorption.

Enfin, ces spectres de photoélectrons sont primordiaux pour interpréter les spectres de photoélectrons résolus en temps résultant de l'expérience pompe-sonde VUV+UV, notamment en ce qui concerne l'identification des états excités.

Si la technique de spectroscopie par ionisation multiphotonique résonante (REMPI 3+1) est efficace dans le régime nanoseconde, elle nous a par contre posé un certain nombre de problème lors des expériences pompe-sonde sur l'état $\tilde{F}0_0^0$. En effet, nous avons vu que dans les expériences pompe-sonde sur l'état $\tilde{F}0_0^0$ à deux couleurs (802 nm et 401 nm), chacune des impulsions pompe et sonde pouvait intervertir leurs rôles. Deux transitions pompe étant possibles, soit par une transition à 3 photons (401 nm) vers l'état *ungerade* $\tilde{F}0_0^0$ soit par une transition à 6 photons (802 nm) vers un état *gerade*. Ces deux états ont une durée de vie courte, comme en témoigne la diminution rapide du signal pompe-sonde pour les deux signes de délai entre les impulsions. Nous avons tenté d'extraire ces deux durées de vie en ajustant le signal expérimental par une somme des deux contributions. Les durées obtenues ne sont sans doute qu'indicatives, au vu de la simplicité du modèle utilisé pour reproduire le signal expérimental. Mais surtout, les durées de vie étant du même ordre de grandeur que les durées des impulsions, nous ne disposons pas d'une résolution temporelle suffisante pour séparer nettement ces deux signaux. Enfin la saturation partielle de l'excitation rend la déconvolution périlleuse. Afin de poursuivre l'étude de cet état $\tilde{F}0_0^0$ nous avons proposé une alternative, consistant à sonder le système à l'aide des impulsions délivrées par le NOPA. La courte durée des impulsions devrait permettre d'obtenir une meilleure résolution temporelle, et l'accordabilité en longueur d'onde d'éviter des résonances indésirables (cf. partie III.4).

En débutant ces études notre principale crainte était de ne pas pouvoir laisser de population dans l'état excité en effectuant une transition à trois photons (un quatrième photon ionisant le système étant très facilement absorbé). Il n'est pas sûr que le schéma pompe-sonde multiphotonique puisse s'étendre à l'étude d'autres états avec des forces de transition plus faibles (comme c'est le cas des états étudiés par une transition VUV à Lund). En effet, dans ce cas il sera nécessaire d'augmenter la densité de puissance, ce qui

augmentera d'autant la probabilité d'absorption du quatrième photon.

D'où l'intérêt des expériences pompe-sonde faisant intervenir une impulsion pompe dans le VUV qui permet d'atteindre les états que l'on souhaite étudier par une transition à un seul photon. Le but était dans un premier temps de reproduire les résultats déjà obtenus par Sorensen *et al* [158], avec en sus l'isotopomère C_2D_2 et les signaux d'ions, avant d'étudier d'autres états. Malheureusement, les difficultés de l'expérience et les contraintes de temps liés au fonctionnement d'un centre laser "serveur", ne nous ont pas permis de remplir complètement nos objectifs.

Malgré cela, les signaux obtenus se sont révélés être plus qu'une simple reproduction de résultats. D'une part la collecte des signaux de photoélectrons et d'ions semble indiquer deux mécanismes de dissociation (ou en tout cas de "fuite" de l'état préparé initialement) se traduisant par des durées de décroissance de ces deux signaux différentes, et ce pour les deux isotopomères. Le fait que nous soyons sensibles à deux dynamiques différentes sur les signaux d'ions et de photoélectrons est peut-être relié à la sélectivité angulaire dans la détection des photoélectrons.

D'autre part, un très léger décalage de la longueur d'onde centrale de l'impulsion pompe ($\sim 0,2$ nm) se traduit par des dépendances temporelles fort différentes sur le signal pompe-sonde de photoélectrons, avec notamment l'apparition d'un pic de photoélectron ayant une dynamique retardée par rapport au reste du spectre. La diminution de la longueur d'onde nous permet d'exciter des états supplémentaires, les états $\tilde{E}4_0^2$ et $\tilde{E}5_0^2$ pour C_2H_2 , et l'état $\tilde{E}4_0^2$ pour C_2D_2 . Nous avons vu qu'il était possible de reproduire les deux dépendances temporelles du spectre de photoélectrons en ne prenant en compte qu'une dérive de fréquence positive des impulsions pompe et sonde. Au cours de l'impulsion pompe la fréquence instantanée augmente, entrant en résonance à des temps différents avec les états excités, ce qui explique le décalage sur les signaux. Les ajustements réalisés avec ce modèle permettent de reproduire de façon satisfaisante les signaux pompe-sonde.

Il reste cependant une zone d'ombre sur l'origine du décalage temporel important (300 fs) entre les signaux d'ions et de photoélectrons de C_2H_2 observé à la longueur d'onde λ_1 . Un décalage, plus faible (80 fs) est aussi observé pour C_2D_2 à la longueur d'onde λ_2 .

C'est pourquoi nous n'excluons pas l'hypothèse d'une dynamique faisant intervenir une conversion interne depuis les états excités par l'impulsion pompe vers d'autres états. Pour trancher entre ces deux interprétations, l'idéal serait de reproduire ces expériences en faisant varier les polarisations relatives des impulsions pompe et sonde, et d'observer le spectre de photoélectrons par les techniques d'imagerie exposées dans le chapitre I. Nous aurions en effet accès à la fois à l'évolution de la distribution angulaire et à l'énergie cinétique des photoélectrons. Cette dernière technique peut cependant ne pas s'avérer utile : le signal de photoélectrons collecté par le spectromètre hémisphérique correspond à un angle de 1° , ce qui signifie que le signal collecté est très faible comparé au signal total. Si tous les angles d'émission sont collectés en même temps, il est possible que cette dynamique se retrouve noyée dans le signal total.

L'expérience pompe-sonde VUV+UV présentée ici est l'une des premières réalisées en phase gazeuse. La principale limitation à l'analyse des résultats est la perte de résolution temporelle dues aux dérives de fréquence des impulsions pompe et sonde. Toutefois par une analyse simultanée de l'ensemble des résultats obtenus sur les deux isotopomères, il

Isotopomères	Espèces	États	Durées de vie (fs) (a)	Durées de vie (fs)
C_2H_2	ions	$\tilde{F}0_0^0$	80	90 (c)
	ions	$\tilde{F}4_0^2$	130	
	électrons		55	
	ions	$\tilde{E}4_0^2$ - $\tilde{E}5_0^2$	≥ 150	
	électrons		145	150 (b)
C_2D_2	ions	$\tilde{E}5_0^2$	230	
	électrons		140	140 (b)
	ions	$\tilde{E}4_0^2$	≥ 500	210 (b)
	électrons		550	

TAB. III.12 – (a) Durées de vie déduites des signaux pompe-sonde.
 (b) Durées de vie déterminées par Löffler *et al.* [110, 112]
 (c) Durées de vie déduites des largeurs de bande REMPI.

est possible de réduire les incertitudes liées à une mauvaise détermination des paramètres des impulsions laser et d'extraire ainsi des informations sur la dynamique des états excités avec une résolution meilleure que la durée des impulsions.

Le tableau III.12 rassemble les durées de vie déterminées par les expériences pompe-sonde, celles déduites des largeurs de bande des spectres REMPI et celles déterminées par Löffler *et al* [110, 112] pour les différents états. L'accord obtenu est satisfaisant. L'état $\tilde{E}4_0^2$ du C_2D_2 a une durée de vie mesurée beaucoup plus longue que celle déduite par Löffler *et al.* Cette différence pourrait provenir d'un élargissement inhomogène (structure rotationnelle).

CONCLUSION

Au cours de cette thèse nous avons abordé l'interaction entre des impulsions ultracourtes et des atomes ou des molécules avec différents objectifs.

L'interaction avec les atomes consistait en une démonstration expérimentale de phénomènes relativement simples. Celle avec l'acétylène avait pour objectif de contribuer à l'élucidation de la prédissociation.

Les expériences pompe-sonde sur l'atome de potassium consistaient à exciter une superposition des niveaux de structure fine $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$. Une impulsion sonde décalée temporellement ionise alors les atomes excités. Le signal pompe-sonde augmente brusquement autour du délai nul, puis oscille avec une période correspondant à l'écart d'énergie des niveaux de structure fine. Nous avons montré que ces oscillations s'interprètent de façon naturelle dans la base des états brillant et noir comme la précession du spin autour du moment angulaire total. Si la polarisation de l'impulsion sonde est parallèle ou perpendiculaire à celle de l'impulsion pompe, alors ces oscillations sont en opposition de phase. En changeant la polarisation de l'impulsion sonde, on change les probabilités d'ionisation depuis les états brillant et noir. Ce simple changement dans l'étape de sonde met en lumière son importance pour l'interprétation d'un signal pompe-sonde. C'est en effet principalement l'étape sonde qui détermine quelle information sur la dynamique du système est observable.

L'oscillation entre états brillant et noir correspondant à un retournement du spin, elle peut permettre de créer une polarisation en spin de l'atome. En partant d'une distribution statistique $M_S = \pm 1/2$ d'atome, leur ionisation conduit à des électrons ayant la même distribution statistique $M_S = \pm 1/2$. Cependant nous avons montré théoriquement qu'en excitant le doublet de structure fine $4p$ de ces atomes à l'aide d'une impulsion polarisée circulairement σ^+ et en les ionisant soit depuis l'état noir, soit depuis l'état brillant, on peut contrôler le taux de polarisation en spin des électrons. Le taux de polarisation est contrôlé en faisant varier le délai entre l'impulsion de polarisation et celle d'ionisation. Nous avons calculé les taux de polarisation différentiels ainsi que les sections efficaces différentielles pour trois polarisations de l'impulsion d'ionisation (σ^\pm, π). Des taux de polarisation de 100% peuvent être atteints pour certaines directions avec des sections efficaces différentielles élevées.

Ce schéma théorique de production d'électrons de spin polarisé ouvre la voie pour produire des impulsions d'électrons de spin polarisé ultracourtes. On peut alors imaginer se servir de telles impulsions comme sonde de milieux magnétiques ou pour réaliser de la diffraction électronique résolue en temps. Cependant, la production d'électrons par l'ionisation d'atomes en phase gazeuse conduira à des courants d'électrons très faibles et sans doute inutilisables dans la pratique. Il serait alors intéressant de voir comment les idées exposées ici pourraient se transposer à l'état solide afin d'obtenir des flux de photoélectrons plus importants. Une autre limitation à l'utilisation de telles impulsions est le rôle dispersif du vide pour un paquet d'onde matériel. Une fois ces photoélectrons produits,

pour pouvoir les utiliser il faut qu'ils se propagent dans le vide avant d'interagir avec leur cible. Cette propagation conduit à un allongement de la durée de l'impulsion électronique et donc à une perte de la résolution temporelle. Cette dispersion pourrait être compensée en ionisant les atomes (ou le solide) par des impulsions à dérive de fréquence [161]. Ces paquets d'onde d'électrons seraient de plus cohérents. En effet les expériences réalisées en collaboration avec le groupe de G. Gerber à Würzburg ont montré qu'il était possible de faire interférer des paquets d'onde d'électrons libres et d'observer ces interférences après qu'ils aient parcouru plusieurs dizaines de centimètres. Dans ces expériences, des atomes de potassium sont ionisés par une succession de deux impulsions identiques. L'interaction avec chacune des impulsions produit un paquet d'onde d'électron. Ces paquets d'onde s'étalent en se propageant dans le vide, jusqu'à se recouvrir parfaitement, donnant lieu à des interférences.

Cette étude illustre comment on peut manipuler des systèmes simples par un choix judicieux de l'interaction avec la lumière.

L'interaction d'un système à deux niveaux avec une impulsion laser courte peut donner lieu à différents régimes de transferts de population depuis l'état fondamental vers l'état excité suivant les caractéristiques de l'impulsion laser. Ainsi si l'impulsion laser est limitée par transformée de Fourier et si l'énergie de l'impulsion est faible, on obtient un transfert perturbatif. Par contre si on augmente l'énergie de l'impulsion suffisamment, l'excitation du système à deux niveaux donne lieu à des oscillations de Rabi qui se traduisent temporellement par une oscillation de la population entre 0 et 1. La population finale de l'état excité dépend de l'énergie de l'impulsion. Le transfert adiabatique de population fait intervenir des énergies fortes avec une dérive de fréquence linéaire importante (la fréquence instantanée varie linéairement avec le temps pendant la durée de l'impulsion) : dans ce cas la population est totalement transférée de l'état initial vers l'état excité à la fin de l'impulsion, de manière monotone. Nous nous sommes intéressés au cas intermédiaire où l'impulsion a une énergie faible et une forte dérive de fréquence. Dans ce cas nous avons montré par une expérience sur l'atome de Rubidium que le transfert de population s'accompagnait de transitoires cohérents consistant en une oscillation de la population de l'état excité en fonction du temps. Ces oscillations sont dues à des interférences entre l'amplitude de probabilité transférée au moment du passage de la fréquence instantanée par la fréquence de résonance et celle transférée après le passage par la résonance. Nous avons montré que ces interférences pouvaient être amplifiées ou diminuées lorsque le passage par la résonance a lieu au début ou à la fin de l'impulsion.

L'analogie de ces transitoires cohérents avec la diffraction de Fresnel nous a suggéré la possibilité de "focaliser" (d'augmenter) la population dans l'état final en supprimant dans l'impulsion les parties correspondant aux interférences destructives. Cependant cette suppression conduit dans la pratique à une augmentation de la composante du spectre des impulsions correspondant à la longueur d'onde de transition : pour une transition à un photon en régime perturbatif, la population finale est proportionnelle au spectre de l'impulsion à la fréquence de transition. Ainsi, avec une mise en forme d'impulsion constituée par un filtre spectral passif, seule la population transitoire peut être modifiée, alors que la population finale reste limitée par la valeur du spectre à la fréquence de transition. Dans le cas d'une séquence de deux impulsions pompe et sonde, cette augmentation de la popula-

tion transitoire peut être utilisée pour effectuer un transfert de population plus important vers l'état final en choisissant le délai pompe sonde le plus adapté. On peut ainsi modifier le transfert de population dans une transition à deux photons en ne jouant que sur la phase des impulsions [94, 95, 162, 163]. Des études sont en cours au laboratoire pour optimiser le transfert de population entre les états $3s$ et $4d$ dans l'atome de Sodium dans le but de produire une étoile artificielle [164, 165].

D'un point de vue théorique nous avons étudié l'influence de ces transitoires cohérents sur la forme d'un signal pompe-sonde d'un état à courte durée de vie. La dérive de fréquence conjuguée à des écarts à la résonance conduit à des signaux pompe-sonde déformés. Le maximum du signal pompe-sonde est notamment fortement décalé suivant le signe de l'écart à résonance. La prise en compte de la dérive de fréquence et des écarts à la résonance sont cruciaux pour la déconvolution de signaux pompe-sonde sur des états à courte durée de vie, comme cela a été le cas pour les expériences pompe-sonde sur l'acétylène.

Les expériences pompe-sonde sur l'acétylène avaient pour but de comprendre comment cette molécule prédissocie. La principale limitation des expériences réalisées sur l'acétylène tient au fait que nous ne détectons que les ions $C_2H_2^+$ et les électrons correspondant. Cela implique que nous n'avons accès qu'aux tous premiers temps de la prédissociation. Cette expérience constitue une des premières expériences utilisant le rayonnement VUV (et particulièrement celui produit par la génération d'harmoniques) pour des expériences pompe-sonde. Un certain nombre de difficultés liées à cette gamme spectrale et aux durées de vie très courtes des états étudiés ont été rencontrées et identifiées.

Afin de reconstruire toute l'histoire de la prédissociation de l'acétylène, l'idéal serait de pouvoir ioniser les fragments, en utilisant par exemple la cinquième harmonique du 400 nm, soit une longueur d'onde de la sonde de 80 nm. Cette longueur d'onde permettrait d'ioniser à la fois les fragments H et C_2H . Si on détecte de plus les ions et les photoélectrons en coïncidence par un montage de type imageur décrit dans le chapitre I, on a alors accès à la distribution énergétique et angulaire des fragments, ainsi qu'à leur distribution d'énergie interne via le spectre de photoélectrons qui leur est associé. L'utilisation d'une telle longueur d'onde permet aussi d'avoir accès à une plus grande partie de la surface de potentiel de l'ion, ce qui peut permettre de suivre par ionisation l'amplitude de probabilité tout le long de la voie de dissociation [145]. La modification en énergie du spectre de photoélectrons révèle la différence de pente entre la surface de potentiel suivie pour la dissociation et celle de l'ion. Le manque d'accordabilité du VUV produit par génération d'harmoniques peut être un handicap pour l'étape pompe. Il ne l'est plus du tout pour une étape sonde photoionisante.

Pour réaliser ce genre d'expérience tous les outils existent. Le défi majeur est de réussir à créer une succession de deux impulsions pompe et sonde toutes deux dans le VUV. Jusqu'à présent, à notre connaissance, il n'existe aucune expérience pompe-sonde publiée faisant intervenir des impulsions pompe et sonde toutes les deux dans le VUV.

Annexe A

Calcul du signal pompe sonde dans la base des états brillants et noirs

Considérons le système dans la base des états brillant et noir tel qu'il est représenté sur la figure A.1. Ce système est soumis à une série de deux impulsions pompe et sonde de forme temporelle gaussienne et de fréquence centrale $\omega_{p,s}$. Les indices p et s se rapportent respectivement aux impulsions pompe et sonde. Dans un premier temps considérons seule-

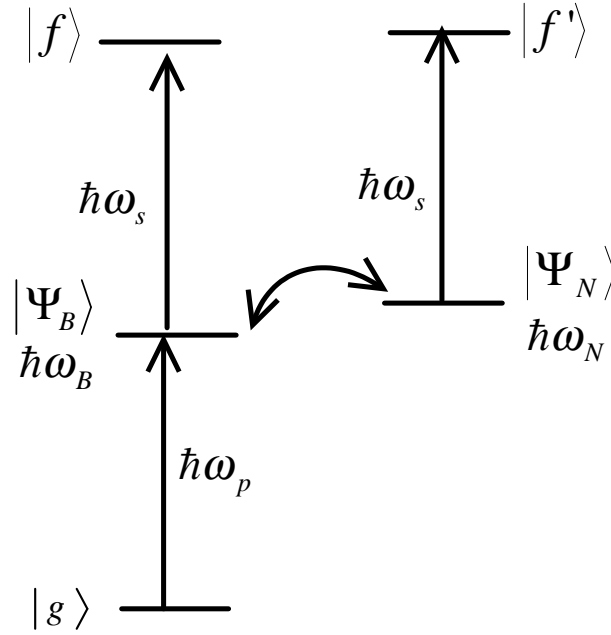


FIG. A.1 – Diagramme des niveaux d'énergie pour les états brillant et noir. Seul l'état brillant est couplé au fondamental par l'impulsion laser. L'impulsion pompe crée un paquet d'onde dans l'état brillant qui va évoluer entre les états brillant et noir sous l'action du couplage spin-orbite. L'impulsion sonde couple les états brillant et noir à des niveaux discrets différents.

ment l'étape pompe. La fonction d'onde du système peut s'écrire :

$$|\psi(t)\rangle = g(t) |g\rangle + (B(t) |\psi_B\rangle + N(t) |\psi_N\rangle) e^{-i\frac{\omega_N - \omega_B}{2}t} \quad (\text{A.1})$$

et au premier ordre de la théorie des perturbations, l'équation de Schrödinger devient :

$$\begin{pmatrix} \dot{B} \\ \dot{N} \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \frac{\Delta}{2} & \omega_o \\ \omega_o & -\frac{\Delta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\mu_{Bg} E_o}{i\hbar} e^{-(t/\tau_p)^2 - i\delta_p t} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

avec : $\omega_o = \langle \psi_N | H | \psi_B \rangle$, $\Delta = \omega_B - \omega_N$ et $\delta_p = \omega_p - \frac{\omega_B + \omega_N}{2}$. Cette équation est identique à $\dot{X} = -iAX + f$ dont la solution est $X = e^{-iAt} \int_{-\infty}^t e^{iAt'} f(t') dt'$.

Avec :

$$e^{-iAt} = \begin{pmatrix} \cos \omega t - i \frac{\Delta}{2\omega} \sin \omega t & -i \frac{\omega_o}{\omega} \sin \omega t \\ -i \frac{\omega_o}{\omega} \sin \omega t & \cos \omega t + i \frac{\Delta}{2\omega} \sin \omega t \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

où $\omega = \sqrt{\frac{\Delta^2}{4} + \omega_o^2} = \frac{\omega_a - \omega_b}{2}$. On obtient alors les expressions suivantes pour les populations des états brillant et noir :

$$\begin{aligned} B(t) &= \frac{\mu_{Bg} E_o}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/\tau_p)^2 - i\delta_p t'} (\cos \omega(t' - t) + i \frac{\Delta}{2\omega} \sin \omega(t' - t)) \\ N(t) &= \frac{\mu_{Bg} E_o \omega_o}{i\hbar \omega} \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t'/\tau_p)^2 - i\delta_p t'} \left(\frac{\Delta}{\omega} \sin \omega t \sin \omega t' + i \sin \omega(t' - t) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Si on considère maintenant l'étape sonde vers des états discrets, les amplitudes de probabilité $f(\tau)$ et $f'(\tau)$ des états discrets $|f\rangle$ et $|f'\rangle$ sont données par :

$$\begin{aligned} f(\tau) &= \frac{\mu_{fB} E_{os}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-((t-\tau)/\tau_s)^2 - i\delta_s(t-\tau)} B(t) \\ f'(\tau) &= \frac{\mu_{f'B} E_{os}}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-((t-\tau)/\tau_s)^2 - i\delta'_s(t-\tau)} N(t) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

ce qui donne après intégration :

$$\begin{aligned} f(\tau) &= -\frac{\pi \tau_s \tau_p \mu_{fB} \mu_{Bg} E_{op} E_{os}}{4\hbar^2} e^{-\frac{\delta_p^2 \tau_p^2}{4}} e^{-\frac{\delta_s^2 \tau_s^2}{4}} e^{-\frac{\omega^2(\tau_p^2 + \tau_s^2)}{4}} \\ &\times \left[\left(1 - \frac{\Delta}{2\omega}\right) e^{i\omega\tau} e^{\omega \frac{\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{4}} (1 - \phi_1^-) \right. \\ &\left. + \left(1 + \frac{\Delta}{2\omega}\right) e^{-i\omega\tau} e^{-\omega \frac{\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{4}} (1 - \phi_1^+) \right] \\ f'(\tau) &= -\frac{\pi \tau_s \tau_p \mu_{f'B} \mu_{Bg} E_{op} E_{os}}{4\hbar^2} \frac{\omega_o}{\omega} e^{-\frac{\delta_p^2 \tau_p^2}{4}} e^{-\frac{\delta_s'^2 \tau_s^2}{4}} e^{-\frac{\omega^2(\tau_p^2 + \tau_s^2)}{4}} \\ &\times \left[\left(1 + \frac{\Delta}{2\omega}\right) e^{-i\omega\tau} e^{-\omega \frac{\delta_s' \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{2}} (1 - \phi_1^+) \right. \\ &- \left(1 - \frac{\Delta}{2\omega}\right) e^{i\omega\tau} e^{\omega \frac{\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{2}} (1 - \phi_1^-) \\ &- \frac{\Delta}{2\omega} e^{i\omega\tau} e^{\omega \frac{\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{2}} (1 - \phi_2^+) \\ &\left. - \frac{\Delta}{2\omega} e^{-i\omega\tau} e^{-\omega \frac{\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2}{2}} (1 - \phi_2^-) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

et

$$\begin{aligned} \phi_1^\pm &= \phi \left(\frac{-2\tau + i(\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2) \pm i\omega(\tau_p^2 + \tau_s^2)}{2\sqrt{\tau_p^2 + \tau_s^2}} \right) \\ \phi_2^\pm &= \phi \left(\frac{-2\tau + i(\delta_s \tau_s^2 - \delta_p \tau_p^2) \pm i\omega(\tau_p^2 - \tau_s^2)}{2\sqrt{\tau_p^2 + \tau_s^2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Ayant à présent l'expression des contributions au signal pompe sonde pour les états brillant et noir, il faut encore intégrer sur l'énergie des photoélectrons ε afin d'obtenir le signal d'ion. Le signal pompe sonde est alors :

$$S(\tau) = \int_0^\infty d\varepsilon (|f(\tau)|^2 + |f'(\tau)|^2) \quad (\text{A.8})$$

La dépendance par rapport à ε est contenue dans le terme $\delta_s = \omega_s - I_P - \varepsilon$, où I_P est le potentiel d'ionisation. Cette dernière intégrale est réalisée numériquement afin de comparer l'expression théorique aux résultats expérimentaux.

Annexe B

What is the effect of coherent transients on a time-resolved signal?

B.1 Motivation

The UV-VUV wavelength range is a region of great interest to study the atmospheric chemical processes such as oxidation mechanisms and the reactivity of electronically excited species, or to control photochemical reactions on surface like surface bonds breaking [166]. Indeed, this energy domain allows excitations of electrons from p, d or π orbitals leading to informative dynamics as energy transfer of excited states of molecules in the upper atmosphere like bond breaking [158], or changes in the valence band of surface adsorbate [146]. The ultrafast laser sources are now stable enough in intensity [154, 167] to get macroscopic conversion efficiencies into the UV-VUV region [155]. It is possible now to monitor the evolution of these reactions via pump-probe experiments. Furthermore the time scale of these dynamics is comparable with the laser duration [144, 168–170]. However the characterization of these laser sources is far from complete especially in term of phase. In this paper, we will consider the simplest case of linearly chirped pulses where the instantaneous frequency drifts in time. This excitation scheme is often encountered with UV-VUV wavelengths. Indeed in this wavelength region filter windows are often used introducing a non negligible dispersion. Depending on the pump frequency sweep, the population of the photoexcited state can depend crucially on the extend of Coherent Transients (CT). The CT result in oscillating population, signature of interferences between resonant and non-resonant excitation paths [171] that appear at different times with a chirped pump pulse. Most of the population transfer occurs at resonance without leading to total population inversion [103]. The non-resonant excitation paths occurring after resonance can also lead to population transfer. However, these extra contributions have a phase which varies rapidly with respect to the phase of the dominant contribution. This results in the appearance of strong oscillations in the temporal profile of the population. This paper presents theoretical studies of the effects induced by CT on a pump-probe signal and illustrates experimentally the CT phenomenon on the simplest case of two level system.

B.2 Model

In order to point out the effect of Coherent Transients on a pump-probe signal recorded to measure the lifetime τ_e of an intermediate state, we study three excitation schemes. We consider a positively chirped pump pulse and a Transform limited probe pulse. As shown on Figure B.1, the three cases correspond to different detuning, which are defined as $\delta_p = (\omega_L - \omega_e)$ with ω_e the frequency of the transition and ω_L the carrier frequency of the pump pulse. In the on-resonance case (b) the resonance is reached at the temporal middle of the pump interaction, whilst in the two other cases, this phenomenon arises earlier for a positive detuning (a) and later for a negative one (c). The decay is assumed incoherent

such that we do not treat any wave packet dynamic. In the low field regime, assuming a first order perturbation theory, the analytical expression of the final state population is thus :

$$|f(\tau)|^2 \propto e^{-\tau/\tau_e} \left| 1 - \phi \left(\frac{\gamma \sqrt{\beta_s + \beta_p}}{2\sqrt{\beta_s \beta_p}} \right) \right|^2 \quad (\text{B.1})$$

where τ is the delay time between pump and probe and ϕ the error function. β_p and β_s characterize the pump and probe pulses respectively with

$$\beta_p = \frac{1}{\tau_{pc}^2} + i\alpha_p \quad \text{and} \quad \beta_s = 1/\tau_s^2 \quad (\text{B.2})$$

where τ_{pc} and τ_s are the durations of pump and probe respectively and α_p corresponds to the linear chirp of the pump pulse defined from the quadratic dispersion ϕ'' as follows :

$$\alpha_p = \frac{2\phi''}{\tau_p^4 + 4\phi''^2} \quad (\text{B.3})$$

where τ_p is the transform limited pump pulse duration. The electric field of a pulse is then given by $E(t) = E_0 e^{(-\beta t^2 - i\omega_L t)}$. In equation B.1 γ is a constant reflecting the excitation scheme with as the main parameter, the detuning δ_p and the lifetime τ_e

$$\gamma = \frac{-i\beta_s \delta_p - 2\beta_p \beta_s \tau}{\beta_s + \beta_p} + 1/(2\tau_e) \quad (\text{B.4})$$

Figure B.1 displays the pump-probe signal for the three detuning cases with a lifetime fixed at $\tau_e=500$ fs, a probe duration (FWHM) of 100 fs and a pump pulse stretched linearly from 100 fs to 200 fs FWHM (ie $\phi''=6240$ fs²). In the panels (a) and (b) of the figure B.1, the detuning is equal to a half of the pump pulse spectral width $\delta_p = \pm \frac{\Delta\omega_p^{FWHM}}{2}$. This leads to $\delta_p \simeq 7/\tau_e$, assuming a homogeneous band. The pump-probe signals calculated via equation B.1 are the straight line plots on fig.B.1. They can be compared to the cross-correlation trace between the two pulses displayed with dotted line on panel (b). For a resonant excitation, as long as the duration of the chirped pump pulse is shorter or comparable to the lifetime of the intermediate state, the coherent transients have no drastic effect on the pump-probe signal. But as soon as there is a detuning, the signal amplitude is strongly affected as shown on Fig.B.1(a,c). The amplitude damping decrease is mainly due to a weaker laser field at the resonance frequency. The maximum position shift corresponds simply to the temporal shift of the resonant path : the maximum arises earlier for a positive detuning and later for a negative detuning in comparison to the on-resonance case. Nevertheless, we need a more accurate understanding of CT to explain the decay changes as well as the difference on the amplitude signal when we compare each detuning case. In general, the lifetime is deduced from the curve fitting of the pump-probe signal by a rate equation model. This model is usefull in time-resolved studies and needs only the cross-correlation time and presupposes neither "chirp" or detuning. The fit represented by squared symbols in fig.B.1 gives different lifetimes τ_e for each detuning. Fit and pump-probe signal only agree in the case of a negative detuning (fig.B.1(c)). Indeed

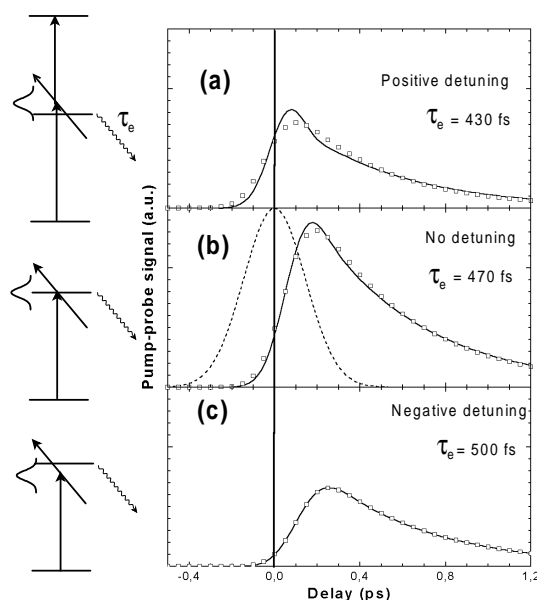


FIG. B.1 – Simulation of a 3 levels pump-probe signal with a short lived intermediate state (500 fs) in three cases : (a) Positive detuning (b) No detuning (c) Negative detuning. The probe is a transform limited pulse of 100 fs. The dashed curve in panel (b) is the cross-correlation of the pump and probe pulses. The straight line plots correspond to the simulation of the pump probe signal whereas the square symbols plot are the fit of these curves realized with a rate equation model. The lifetime indicated are the results of this rate equation fit procedure.

in this latter case, the result of CT are less important because the amount and weight of non-resonant paths are smaller than for the other detunings. The discrepancies observed between pump-probe signals and the equation rate fitting result from oscillations of the intermediate state population due to the existence of Coherent Transients. These CT are most often ignored in time-resolved experiments, although in some studies, they could mislead in the pump-probe signal interpretation.

B.3 Experiment

The main CT features can be impressively demonstrated in a pump-probe experiment involving a undamped intermediate state together with a significant chirp. To get a detailed understanding, we have illustrated experimentally the CT importance on the Rb ($5S \rightarrow 5P_{1/2}$) transition. The excitation scheme is depicted in Figure B.2. Two detuning cases are illustrated experimentally : (a) no detuning with a pump carrier frequency at resonance ($\lambda = 795$ nm) and (b) a negative detuning with a pump central wavelength ($\lambda \simeq 801$ nm) detuned below resonance by half the laser bandwidth . To ensure that the final state populations ($5P_{1/2} - nS, n'D$ probe transition) reproduce the oscillating population of the intermediate state, the probe pulse duration must be shorter than the chirped pump pulse duration. In the experimental data displayed in figure B.3, the pump pulse is negatively

chirped from 130 fs to 11 ps with a pair of gratings and the transform limited probe pulse duration is 30 fs (NOPA set up). The pump-probe signal is detected by monitoring the fluorescence from the radiative cascade $(nS, n'D) \rightarrow 6p \rightarrow 5s$ [171]. With a significant chirp and long lived intermediate state, we observe now the oscillations of the intermediate state population already mentioned. These large amplitude oscillations are the signature of the Coherent Transients.

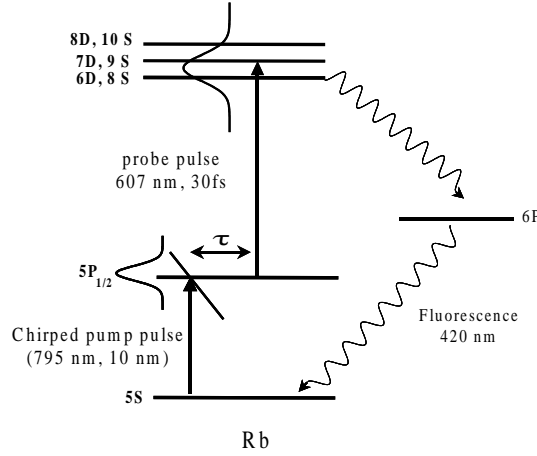


FIG. B.2 – Principle of the Coherent Transient experiment realized in the Rubidium levels.

The experiment performed in the perturbative regime (fluence of $2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) can be compared to the analytical solutions displayed in Fig.B.3 by the straight line curves. For a long lived intermediate state pumped by a long chirp pulse, the laser sweeping frequency goes through the atomic resonance at time $t_0 = -\delta_p \phi''$. The resonance takes place around $\tau = 0$ for no-detuning and $\tau < 0$ for negative detuning as observed in Fig.B.3(a) and (b) respectively. This is similar to the maxima shifts of pump-probe signals observed on Fig.B.1 except that the chirp is now negative. In the stationary phase approximation, the main contribution arises from delays within the interval $[t_0 - \sqrt{|\phi''|}; t_0 + \sqrt{|\phi''|}]$ during which the laser frequency is resonant with the atomic transition. In the measurements presented here, this time window has a width of 1.3 ps. As time increases from t_0 , contributions from non-resonant transitions are added to the probability amplitude of the intermediate state. These new contributions with smaller weights have a phase which increases more and more rapidly as the "instantaneous" frequency $\omega(t) = \omega_L + 2\alpha_p t$ varies. This leads alternatively to an increase and a decrease of the excited state amplitude with an increasing oscillation frequency. For a negative detuning and a negative chirp, the passage through resonance occurs at the beginning of the pulse with a maxima arising at negative delay time. Therefore the major part of the pump spectral components contributes after the resonance so that many oscillations result as can be seen on Fig.B.3(b). On the contrary, in the resonant case, only the second half of the pulse contributes to the interferences and less oscillations are observed on Fig.B.3(a). With a short intermediate state and a positive chirp as shown in figure (B.1), the positive detuning pump-probe signal (a) was more affected than the other detuning cases (b and c), because the oscillations were more important, similarly to

the case shown on Fig.B.3(b).

An other way to explain the CT phenomenon is to examine the behaviour of the pro-

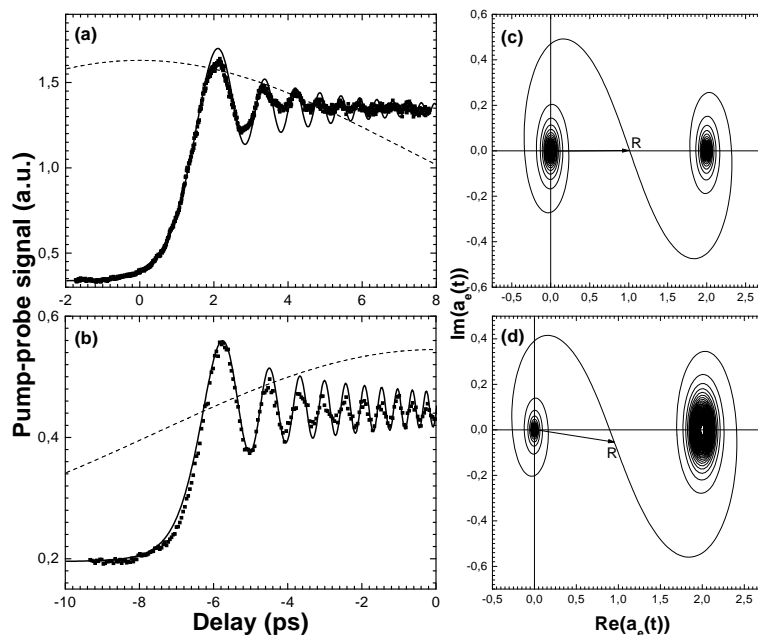


FIG. B.3 – Experimental curves (squares) together with the theoretical ones (line) for (a) 795 nm (no detuning) and (b) 801 nm (negative detuning). The chirp parameter $\phi'' = -4 \cdot 10^5 \text{ fs}^2$, leading to a pump duration of 11 ps. The imaginary part of the probability amplitude of the excited state is plotted as a function of the real part in panels (c) and (d). The point R represents the passage through resonance. The dashed curves represent the envelope of the pump pulse.

bability amplitude of the intermediate state $a_e(t)$ in the complex plane as displayed in Fig.B.3(c) and (d) for the experimental data presented on Fig.B.3(a) and (b) respectively. The probability amplitude follows a Cornu spiral starting from (0,0) (no population in the intermediate state). The passage through resonance marked on fig.B.3 by the R vector, is characterized by a sharp increase of $|a_e(t)|$, in an almost "straight" direction as expected from the stationary phase approximation. This passage looks the same for the two detuning cases because it arises on the same time interval $[t_0 - \sqrt{|\phi''|}; t_0 + \sqrt{|\phi''|}]$ as already mentioned. The two spirals play different roles. The first one winds round the origin with an increasing radius. Therefore the resulting probability increases slowly and regularly. After resonance, the second spiral winds round its asymptotic value leading to strong oscillations. For a central laser frequency equal to the resonance frequency, the two spirals have the same weight (Fig.B.3c) and the resonance occurs in the "middle" of the Cornu spiral as indicated by the R vector. Detuning changes their relative weight (Fig.B.3b). For negative chirp and negative detuning, the second spiral (after resonance) has a larger weight since the resonance is reached during the first half of the pulse. This leads to a higher number of oscillations, as can be observed by comparing Fig.B.3a and B.3c. Likewise, a positive chirp and a positive detuning lead to the same oscillations. Conversely, a negative

(positive) chirp and positive (negative) detuning reduce the number of oscillations. These experiments provide a detailed understanding of the behaviour of Coherent Transients.

B.4 Quantum Beating

In the case of a chirped pump pulse centered in energy between two excited levels $|1\rangle$ and $|2\rangle$, the CT would not result in the same change on the two populations. Indeed the detuning of the two excited levels differs in sign. The positive detuning corresponds to the

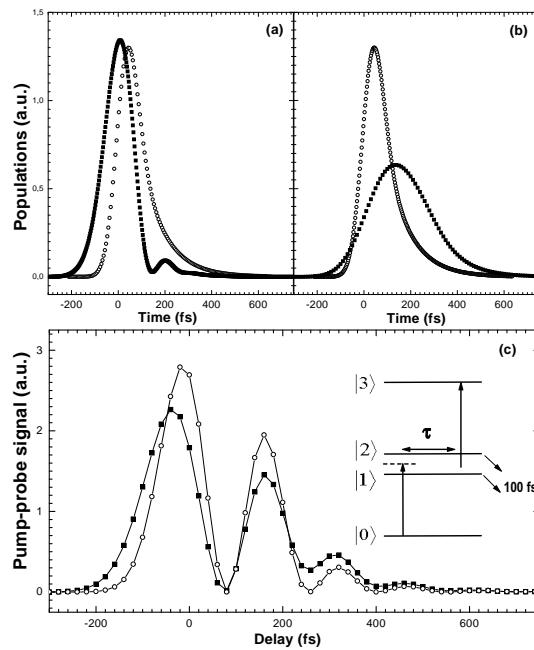


FIG. B.4 – Simulation of a pump-probe signal in a four levels system. The two intermediates states $|1\rangle$ and $|2\rangle$ have the same lifetime fixed at 100 fs. Population of (a) the $|1\rangle$ state and (b) the $|2\rangle$ state as a function of time. (c) Pump-probe signal as a function of the delay time τ between the pump and probe pulses. The open circles curves correspond to a Fourier transform limited pump pulse of 100 fs, the square curves correspond to a pump pulse stretched to 200 fs with a positive linear chirp. In both cases the probe is a 100 fs Fourier transform limited pulse.

excited state $|1\rangle$ and the negative one to the excited state $|2\rangle$ as drawn in the inset of Figure B.4 (c). We investigate this excitation scheme for a positively chirped pump pulse using by integrating numerically the Schrödinger equation. The two states have the same lifetime. The pump pulse is still chirped from 100 fs to 200 fs and the probe pulse stays Fourier limited to 100 fs. The pump and probe transition moments are set equal for the two states. The first resonant transition arises onto the excited state $|1\rangle$ and later into the excited state $|2\rangle$. In comparison with an excitation by a Fourier limited pump pulse, the maximum of the excited state population occurs thus earlier for the excited state $|1\rangle$ and later for the excited state $|2\rangle$, as shown on Figure B.4(a) and (b) respectively. Since the lifetime τ_e is of

the same magnitude than the pump duration, the CT have more impacts than in the case depicted in Figure B.1. A first oscillation is even observed for the positive detuning case corresponding to the excited state $|1\rangle$. The pump-probe signal in this numerical calculation corresponds to the population of a higher excited state $|3\rangle$, coherent summation of $|1\rangle$ and $|2\rangle$ populations. The signal oscillation observed on Fig.B.4(c) are the well-known signature of the quantum beats of $|1\rangle$ and $|2\rangle$ states [172]. Let compare now the two pump-probe signals plotted on figure B.4(c), one corresponding to a Fourier limited pump pulse and the other to the chirped one. The Coherent transients affects drastically the time-dependance of the signal both in intensity and contrast.

B.5 Conclusion

It has been shown that Coherent transients might seriously affect the pump-probe experiments. Such effect can be deconvoluted to get the constants of dynamics using realistic laser fields. For this, the laser pulses have to be characterized accurately, especially in the wavelength range as UV-VUV where the refraction index can vary rapidly. We should also note that Coherent Transients resulting from a chirp of the probe pulse, can also be observed in the special case of a unique final state. This leads to the same behaviour as the ones depicted here for a chirped pump pulse. Finally a better understanding of such transient phenomena can improve the implementation of new laser control scheme.

Bibliographie

- [1] J.-C. Diels and J.-C. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena*, (Academic Press, New York, 1996).
- [2] C. Rullière, *Femtosecond laser pulses*, (Springer, Berlin, 1998).
- [3] A. H. Zewail, *Femtochemistry : ultrafast dynamics of the chemical bond*, (World Scientific Publishing, Singapore, 1994).
- [4] M. H. M. Janssen, R. M. Bowman and A. H. Zewail, *Femtosecond temporal spectroscopy of ICl : inversion of the $A^3\Pi_1$ state potential*, Chem. Phys. Lett. **172**, 99 (1990).
- [5] T. Baumert, M. Grosser, R. Thalweiser and G. Gerber, *Femtosecond Time-Resolved Molecular Multiphoton Ionization - The Na_2 System*, Phys. Rev. Lett. **67**, 3753 (1991).
- [6] S. Rutz and E. Schreiber, Real-time vibrational dynamics of K_2 , in *Ultrafast Phenomena IX*, edited by P.F. Barbara, W.H. Knox, G.A. Mourou et al. (Springer Verlag, Berlin, 1994), Vol. 60, pp. 312.
- [7] M. J. J. Vrakking, I. Fisher, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Collision enhancement of Rydberg lifetimes observed in vibrational wave packet experiments.*, J. Chem. Phys. **103**, 4538 (1995).
- [8] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried and T. Baumert, *Femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy : Mapping of vibrational wave-packet motion*, Phys. Rev. A **54**, R4605 (1996).
- [9] S. Rutz, S. Greschik, E. Schreiber and L. Wöste, *Femtosecond Wave-Packet Propagation in Spin-Orbit Coupled Electronic States of the Na_2 Molecule*, Chem. Phys. Lett. **257**, 365 (1996).
- [10] I. Fisher, M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Femtosecond time-resolved zero kinetic energy photoelectron and photoionization spectroscopy studies of I_2 wavepacket dynamics*, Chem. Phys. **207**, 331 (1996).
- [11] G. Grégoire, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuze, E. Charron, C. Dedonder-Lardeux, C. Juvet, S. Martrenchard, D. Solgadi and A. Suzor-Weiner, *Photoionization of NaI : inward-outward asymmetry in the wave packet detection*, Eur. Phys. J. D **1**, 187 (1998).
- [12] C. Nicole, M. A. Bouchene, C. Meier, S. Magnier, E. Schreiber and B. Girard, *Competition of different ionization pathways in K_2 studied by ultrafast pump-probe spectroscopy : A comparison between theory and experiment*, J. Chem. Phys. **111**, 7857 (1999).
- [13] M. Dantus, M. J. Rosker and A. H. Zewail, *Real-Time Femtosecond Probing of "Transition States" in Chemical Reaction*, J. Chem. Phys. **87**, 2395 (1987).
- [14] T. S. Rose, M. J. Rosker and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions*, J. Chem. Phys. **88**, 6672 (1988).
- [15] M. J. Rosker, M. Dantus and A. H. Zewail, *Femtosecond real-time probing reactions. II. The dissociation reaction of ICN.*, J. Chem. Phys. **89**, 6128 (1988).

- [16] T. Baumert, B. Bühler, R. Thalweiser and G. Gerber, *Femtosecond Spectroscopy of Molecular Autoionization and Fragmentation*, Phys. Rev. Lett. **64**, 733 (1990).
- [17] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve and A. Stolow, *Nonadiabatic wave packet dynamics : Predissociation of IBr*, J. Chem. Phys. **105**, 5647 (1996).
- [18] P. Y. Cheng, D. Zhong and A. H. Zewail, *Microscopic solvation and femtochemistry of charged-transfer reaction : the problem of benzen(s)-iodine binary complexes and their solvent structures.*, Chem. Phys. Lett. **242**, 369 (1995).
- [19] V. Blanchet, M. Zgierski, T. Seidemann and A. Stolow, *Discerning Vibronic Molecular Dynamics using time-resolved photoelectron Spectroscopy*, Nature **401**, 52 (1999).
- [20] W. Radloff, V. Stert, T. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Jouvét, C. Dedonder Lardeux and D. Solgadi, *Internal conversion in highly excited benzene and benzene dimer : femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **281**, 20 (1997).
- [21] J. Michl and V. Bonacic-Koutecky, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, (Wiley, 1990).
- [22] J. C. Williamson, M. Dantus, S. B. Kim and A. H. Zewail, *Ultrafast Diffraction and Molecular Structure*, Chem. Phys. Lett. **196**, 529 (1992).
- [23] P. Brumer and M. Shapiro, *Control of unimolecular reactions using coherent light*, Chem. Phys. Lett. **126**, 541 (1986).
- [24] D. J. Tannor and S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985).
- [25] D. J. Tannor, R. Kosloff and S. A. Rice, *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions : Exact quantum mechanical calculations*, J. Chem. Phys. **85**, 5805 (1986).
- [26] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, *Control of Chemical Reactions by Feedback-optimized Phase-shaped femtosecond laser pulses*, Science **282**, 919 (1998). M. Shapiro, J. W. Hepburn and P. Brumer, *Simplified laser control of unimolecular reactions : simultaneous (w_1 , w_3) excitation*, Chem. Phys. Lett. **149**, 451 (1988).
- [27] V. D. Kleiman, L. Zhu, J. Allen and R. J. Gordon, *Coherent control over the photodissociation of CH_3I* , J. Chem. Phys. **103**, 10800 (1995).
- [28] G. Xing, X. Wang, X. Huang, R. Bersohn and B. Katz, *Modulation of resonant multiphoton ionization of CH_3I by laser phase variation*, J. Chem. Phys. **104**, 826 (1996).
- [29] C. Nicole, Dynamique de paquets d'ondes et contrôle cohérent temporel dans les atomes et les molécules d'alcalins, Docteur en Sciences, Paul Sabatier, 1998.
- [30] C. Le Blanc, Principes et réalisation d'une source laser terawatt femtoseconde basée sur le saphir dopé au titane. Caractérisation des impulsions produites et démonstration du régime d'intensité au niveau de 10^{18} W/cm², Docteur en Sciences, Ecole Polytechnique, 1993.
- [31] G. Cerullo, M. Nisoli and S. De Silvestri, *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*, Appl. Phys. Lett. **71**, 3616 (1997).

- [32] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller and P. Agostini, *Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation*, Science **292**, 1689 (2001).
- [33] V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, F. Noack, S. Skowronek, J. Jimenez and A. Gonzalez Urena, *Real-time study of the femtosecond harpooning reaction in Ba...FCH₃*, Phys. Rev. A **59**, R1727 (1999).
- [34] V. Blanchet and A. Stolow, *Nonadiabatic dynamics in polyatomic systems studied by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **108**, 4371 (1998).
- [35] V. Blanchet, M. Zgierski, Z. C. Yan, T. Seidemmann, S. Lochbrunner, J. J. Larsen, M. Schmitt, J. P. Shaffer and A. Stolow, *Towards Disentangling Coupled Electronic-vibrational Dynamics in Ultrafast Non-Adiabatic Processes*, Faraday Discussion **115**, (2000).
- [36] J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti and C. C. Hayden, *Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics*, J. Chem. Phys. **111**, 1 (1999).
- [37] J. A. Davies, R. E. Continetti, D. W. Chandler and C. C. Hayden, *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Angular Distributions Probed during Photodissociation of NO₂*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5983 (2000).
- [38] V. Stert, W. Radloff, C. P. Schulz and I. V. Hertel, *Ultrafast photoelectron spectroscopy : femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons*, Eur. Phys. J. D **5**, 97 (1999).
- [39] P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H. H. Ritze and I. V. Hertel, *Real time observation of hydrogen transfer : femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy in the excited ammonia dimer*, J. Chem. Phys. **111**, 633 (1999).
- [40] P. Farmanara, V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff and I. V. Hertel, *Control of the fragmentation of excited ammonia clusters by femtosecond infrared laser pulses*, J. Chem. Phys. **115**, 277 (2001).
- [41] K. L. Reid, J. L. David and R. N. Zare, *Complete description of molecular photoionization from circular dichroism of rotationally resolved photoelectron angular distributions*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3527 (1992).
- [42] P. Kruit and F. H. Read, *Magnetic field paralleliser for 2 π electron-spectrometer and electron-image magnifier*, Journal of Physics E **16**, 313 (1983). A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*, Rev. Sci. Instr. **68**, 3477 (1997).
- [43] H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis and M. Saeed, *Images of photoelectron formed in intense laser fields*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3221 (1993).
- [44] D. H. Parker and A. T. J. B. Eppink, *Photoelectron and photofragment velocity map imaging of state-selected molecular oxygen dissociation/ionization dynamics*, J. Chem. Phys. **107**, 2357 (1997).
- [45] H. L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna and M. J. J.

- Vrakking, *A magnifying lens for velocity map imaging of electrons and ions*, Rev. Sci. Instr. **72**, 3245 (2001).
- [46] J. J. Vrakking, *An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments*, Rev. Sci. Instr. **72**, 4084 (2001).
- [47] M. G. White, W. A. Chupka, M. Seaver, A. Woodward and S. D. Colson, *Resonant multiphoton ionization of NO via the $A^2\Sigma^+$ state : Photoelectron spectra and angular distribution*, J. Chem. Phys. **80**, 67 (1984).
- [48] V. Blanchet, *Spectroscopie femtoseconde et controle cohérent dans le césium atomique et le dimère de césium*, Thèse d'Université, Université Paul Sabatier, 1996.
- [49] J. A. Yeazell and C. R. Stroud Jr, *Observation of spatially localized atomic electron wave packets*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1494 (1988).
- [50] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk and H. B. van Linden van den Heuvell, *Observation of radially localized atomic electron wave packets.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2099 (1988).
- [51] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, (Springer, Berlin, 1985).
- [52] S. T. Wane, *Systématique de la photoionisation et de la recombinaison radiative dans les séquences isoélectroniques du potassium, du rubidium, du cuivre et de l'argent.*, Thèse d'état, Paris-Sud, 1988.
- [53] G. Scoles ed *Atomic and Molecular Beams Methods*, (Oxford University Press, New York, 1988).
- [54] C. Nicole, M. A. Bouchene, S. Zamith, N. Melikechi and B. Girard, *Saturation of wave-packet interferences : Direct observation of spin precession in potassium atoms*, Phys. Rev. A **60**, R1755 (1999).
- [55] U. Fano, *Spin orientation of photoelectrons ejected by circularly polarized light*, Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [56] J. Kessler and J. Lorenz, *Experimental verification of the Fano effect*, Phys. Rev. Lett. **24**, 87 (1970).
- [57] P. S. Farago and D. W. Walker, *Two-photon ionization of trivalent atoms as a source of polarized electrons*, J. Phys. B **6**, L280 (1973).
- [58] P. Lambropoulos, *Spin-orbit coupling and photoelectron polarization in multiphoton ionization of atoms*, Phys. Rev. Lett. **30**, 413 (1973).
- [59] P. Lambropoulos, *On producing totally polarized electrons through multiphoton ionization*, J. Phys. B **7**, L33 (1974).
- [60] S. N. Dixit, P. Lambropoulos and P. Zoller, *Spin polarization of electrons in two-photon resonant three-photon ionization*, Phys. Rev. A **24**, 318 (1981).
- [61] G. Alber and P. Zoller, *Spin polarization by selective laser induced interference*, Phys. Rev. A **27**, 1713 (1983).
- [62] L. G. Gray, K. W. Giberson, C. Cheng, R. S. Keiffer, F. B. Dunning and G. K. Walters, *Intense source of spin-polarized electrons using laser-induced optical pumping*, Rev. Sci. Instr. **54**, 271 (1983).
- [63] I. Brissaud, *Optical pumping of metastable helium atoms in polarized electron sources*, J. Phys. II France **5**, 497 (1995).

- [64] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, 2 ed. (Springer, Berlin, 1992).
- [65] Y.-Y. Yin and D. S. Elliott, *Photoelectron angular distributions for two-photon ionization of atomic rubidium*, Phys. Rev. A **47**, 2881 (1993).
- [66] A. Declémy, M. Jaouen, A. Rachman and G. Laplanche, J. Phys. B **14**, 969 (1981).
- [67] E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois and J.-Y. Bigot, *Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel*, Physical Review Letter **76**, 4250–4253 (1996).
- [68] E. Beaurepaire, M. Maret, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois and J.-Y. Bigot, *Spin dynamics in CoPt₃ alloy films : A magnetic phase transition in the femtosecond time scale*, Phys. Rev. B **58**, 12134 (1998).
- [69] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique Quantique*, (Hermann, 1990).
- [70] C. Davisson and L. H. Germer, *Diffraction of electrons by a crystal of Nickel*, Phys. Rev. **30**, 705 (1927).
- [71] L. De Broglie, *Recherches sur la théorie des quanta*, Ann. Phys. Fr. **3**, 22 (1925).
- [72] L. Marton, *Matter wave interferometry with electrons*, Phys. Rev. **85**, 1057 (1952).
- [73] M. M. Salour and C. Cohen-Tannoudji, *Observation of Ramsey's Interference Fringes in the Profile of Doppler-Free Two-Photon Resonances*, Phys. Rev. Lett. **38**, 757 (1977).
- [74] R. Teets, J. Eckstein and T. W. Hänsch, *Coherent Two-Photon Excitation by Multiple Light Pulses*, Phys. Rev. Lett. **38**, 760 (1977).
- [75] C. R. Ekstrom, J. Schmiedmayer, M. S. Chapman, T. D. Hammond and D. E. Pritchard, *Measurement of the electric polarizability of sodium with an atom interferometer*, Phys. Rev. **51**, 3883 (1995).
- [76] R. Colella, A. W. Overhauser and S. A. Werner, *Observation of gravitationally induced quantum interference*, Phys. Rev. Lett. **34**, 1472 (1975).
- [77] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romerorochin, J. A. Cina, G. R. Fleming and S. A. Rice, *Fluorescence-Detected Wave Packet Interferometry - Time Resolved Molecular Spectroscopy with Sequences of Femtosecond Phase-Locked Pulses*, J. Chem. Phys. **95**, 1487 (1991).
- [78] V. Blanchet, M. A. Bouchene and B. Girard, *Temporal coherent control in the photoionization of Cs₂ : Theory and Experiment*, J. Chem. Phys. **108**, 4862 (1998).
- [79] L. D. Noordam, D. I. Duncan and T. F. Gallagher, *Ramsey fringes in atomic Rydberg wave packets*, Phys. Rev. A **45**, 4734 (1992).
- [80] J. F. Christian, B. Broers, J. H. Hoogenraad, W. J. Van der Zande and L. D. Noordam, *Rubidium Electronic Wavepackets probed by a phase-sensitive pump-probe technique*, Opt. Commun. **103**, 79 (1993).
- [81] L. Marmet, H. Held, G. Raithel, J. A. Yeazell and H. Walther, *Observation of Quasi-Landau Wave Packets.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3779 (1994).
- [82] V. Blanchet, C. Nicole, M. A. Bouchene and B. Girard, *Temporal coherent control in two-photon transitions : from optical interferences to quantum interferences*, Phys. Rev. Lett. **78**, 2716 (1997).

- [83] M. A. Bouchene, V. Blanchet, C. Nicole, N. Melikechi, B. Girard, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber and L. Wöste, *Temporal coherent control from wave packet interferences in one- and two-photon atomic transitions*, Eur. Phys. J. D **2**, 131 (1998).
- [84] J. N. Yukich, C. T. Butler and D. J. Larson, *Observation of Ramsey interference in a one-dimensional continuum : Short-pulse photodetachment in a magnetic field*, Phys. Rev. A **55**, R3303 (1997).
- [85] S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek and A. P. Heberle, *Optical Dephasing in Cu(111) Measured by Interferometric Two-Photon Time-Resolved Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1339 (1997).
- [86] G. M. Lankhuijzen and L. D. Noordam, *Atomic Streak Camera*, Opt. Commun. **129**, 361 (1996).
- [87] L. Lepetit, G. Cheriaux and M. Joffre, *Linear techniques of phase measurement by femtosecond spectral interferometry for applications in spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 2467 (1995).
- [88] R. R. Jones, D. W. Schumacher, T. F. Gallagher and P. H. Bucksbaum, *Bound-state interferometry using incoherent light*, J. Phys. B **28**, L405 (1995).
- [89] V. S. Letokhov and V. P. Chebotayev, *Nonlinear laser spectroscopy*, (Springer, Berlin, 1977).
- [90] C. J. Bardeen, J. Che, K. R. Wilson, V. V. Yakovlev, P. Cong, B. Kohler, J. L. Krause and M. Messina, *Quantum Control of NaI Photodissociation Reaction Product States by Ultrafast Tailored Light Pulses*, J. Phys. Chem. A **101**, 3815 (1997).
- [91] T. C. Weinacht and P. H. Bucksbaum, *Controlling the shape of a quantum wavefunction*, Nature **397**, 233ä (1999).
- [92] R. S. Judson and H. Rabitz, *Teaching lasers to control molecules*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1500 (1992).
- [93] T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, *Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback*, Appl. Phys. B **65**, 779 (1997).
- [94] D. Meshulach and Y. Silberberg, *Coherent Quantum Control of 2-Photon Transitions by a Femtosecond Laser-Pulse*, Nature **396**, 239 (1998).
- [95] N. Dudovich, B. Dayan, S. H. G. Faeder and Y. Silberberg, *Transform-limited pulses are not optimal for resonant multiphoton transitions*, Phys. Rev. Lett. **86**, 47 (2001).
- [96] B. Broers, H. B. van Linden van den Heuvell and L. D. Noordam, *Efficient population transfer in a three-level ladder system by frequency-swept ultrashort laser pulses*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2062 (1992).
- [97] Y. B. Band, *Multiphoton Absorption via Chirped-Pulse Adiabatic Passage - Dynamics Within the Excited-State Manifolds*, Phys. Rev. A **50**, 5046 (1994).
- [98] J. S. Melinger, A. Hariharan, S. R. Gandhi and W. S. Warren, *Adiabatic Population Inversion in I2 Vapor with Picosecond Laser Pulses*, J. Chem. Phys. **95**, 2210 (1991).

- [99] D. J. Maas, D. I. Duncan, R. B. Vrijen, W. J. van der Zande and L. D. Noordam, *Vibrational ladder climbing in NO by (sub)picosecond frequency-chirped infrared laser pulses*, Chem. Phys. Lett. **290**, 75 (1998).
- [100] J. Oreg, G. Kazak and J. H. Eberly, *Multilevel inversion schemes in and beyond the adiabatic limit*, Phys. Rev. A **32**, 2776 (1985).
- [101] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk and P. B. Corkum, *Efficient Molecular Dissociation by a Chirped Ultrashort Infrared Laser Pulse*, Phys. Rev. Lett. **65**, 2355 (1990).
- [102] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schieman and K. Bergmann, *Population transfer between molecular vibrational levels by stimulated Raman scattering with partially overlapping laserfields. A new concept and experimental results*, J. Chem. Phys. **92**, 5363 (1990).
- [103] N. V. Vitanov, *Transition times in the Landau-Zener model*, Phys. Rev. A **59**, 988 (1999).
- [104] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series, and product*, (Academic press, Inc., San Diego, 1980).
- [105] T. Rowan, *Functional Stability Analysis of Numerical Algorithms*, , University of Texas, 1990.
- [106] J. P. Pérez, *Optique géométrique et ondulatoire*, (Masson, Paris, 1994).
- [107] J. P. Mathieu, *Optique électromagnétique*, (SEDES, Paris, 1965).
- [108] G. B. Kistiakowsky, *On the ultraviolet absorption of acetylene*, Phys. Rev. **37**, 276 (1931).
- [109] W. C. Price, *The absorption spectra of acetylene, ethylene and ethane in the far ultraviolet*, Phys. Rev. **47**, 444 (1935).
- [110] P. Löffler, D. Lacombe, A. Ross, E. Wrede, L. Schnieder and K. H. Welge, *Photofragment Action Spectroscopy of the Acetylene Molecule in the Vacuum-Ultraviolet*, Chem. Phys. Lett. **252**, 304 (1996).
- [111] J. Levin, H. Feldman, A. Baer, D. Ben Hamu, O. Heber, D. Zajfman and Z. Vager, *Study of unimolecular reactions by Coulomb explosion imaging : the nondecaying vinylidene*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3347 (1998).
- [112] P. Löffler, E. Wrede, L. Schnieder, J. B. Halpern, W. M. Jackson and K. H. Welge, *Dissociation dynamics of acetylene Rydberg states as a function of excited state lifetime*, J. Chem. Phys. **109**, 5231 (1998).
- [113] Boyé and al, *à paraître*, J. Chem. Phys. (2001).
- [114] M. Peric, R. J. Buenker and Peyerimhoff, *Theoretical study of the U.V. spectrum of acetylene I. Ab initio calculation of singlet electronic states of acetylene by a large-scale CI method*, Mol. Phys. **53**, 1177 (1984).
- [115] J. K. Lundberg, D. M. Jonas, B. Rajaram, Y. Chen and R. W. Field, *Rotationally resolved ultraviolet-ultraviolet double resonance study of the nonplanar \tilde{E} state of acetylene*, J. Chem. Phys. **97**, 7180 (1992).
- [116] M. Herman and R. Colin, *The absorption spectra of C_2H_2 , C_2D_2 and C_2HD in the region 1260 to 1370 Å*, J. Mol. Spectr. **85**, 449 (1981).

- [117] S. T. Pratt, P. M. Dehmer and J. L. Dehmer, *Photoelectron Spectroscopy from the \tilde{A}^1A_u State of Acetylene - The Bending Vibrations of $C_2H_2^+$ $X^2\Pi_u$* , J. Chem. Phys. **95**, 6238 (1991).
- [118] S. T. Pratt, P. M. Dehmer and J. L. Dehmer, *Zero-kinetic-energy photoelectron spectroscopy from the \tilde{A}^1A_u state of acetylene : Renner-Teller interactions in the trans-bending vibration of $C_2H_2^+$ $\tilde{X}^2\Pi_u$* , J. Chem. Phys. **99**, 6233 (1993).
- [119] J. E. Reutt, L. S. Wang, J. E. Pollard, D. J. Trevor, Y. T. Lee and D. A. Shirley, *Photoelectron spectroscopy and inferred femtosecond intramolecular dynamics of $C_2H_2^+$ and $C_2D_2^+$* , J. Chem. Phys. **84**, 3022 (1986).
- [120] M. Peric, B. Ostojic, B. Schäfer and B. Engels, *Ab initio treatment of the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules undergoing large amplitude bending vibrations*, Chem. Phys. **225**, 63 (1997).
- [121] M. Peric, B. Ostojic and B. Engels, *On a theoretical model for the Renner-Teller effect in tetra-atomic molecules*, J. Chem. Phys. **105**, 8569 (1996).
- [122] M. Peric and J. Radic-Peric, *Ab initio investigation of the vibronic structure and the spin orbit coupling in the $X^2\Pi_u$ state of $C_2D_2^+$* , Chem. Phys. Lett. **290**, 443 (1998).
- [123] M. Peric and S. D. Peyerimhoff, *Ab initio investigation of the Renner-Teller effect in the $X^2\Pi_u$ electronic state of $C_2H_2^+$* , J. Chem. Phys. **102**, 3685 (1995).
- [124] M. Peric, H. Thümmel, C. M. Marian and D. Peyerimhoff, *Ab initio study of the vibronic and spin-orbit coupling in the $X^2\Pi_u$ state of $C_2H_2^+$* , J. Chem. Phys. **102**, 7142 (1995).
- [125] M. Peric, B. Ostojic and J. Radic-Peric, *Ab initio investigation of the Renner-Teller effect in the ground electronic state of $HCCD^+$* , J. Chem. Phys. **110**, 4783 (1999).
- [126] J.-H. Fillion, Etude des états de Rydberg de petites molécules et de petits agrégats par ionisation multiphotonique résonante. Application à C_2H_2 et $NO - Ar$, Docteur en sciences, Université de Paris-sud, 1995.
- [127] M. I. El Idrissi, J. Liévin, A. Compargue and M. Herman, *The vibrational energy pattern in acetylene (IV) : Updated global vibration constants for $^{12}C_2H_2$* , J. Chem. Phys. **110**, 2074 (1999).
- [128] M. Herman, M. I. El Idrissi, A. Pisarchikb, A. Compargue, A. C. Gaillot, L. Bien-nier, G. di Lonardo and L. Fusina, *The vibrational energy levels in acetylene. III. $^{12}C_2D_2$* , J. Chem. Phys. **108**, 1377 (1998).
- [129] H. Hattori, Y. Hikosaka, T. Hikida and K. Mitsuke, *Two-dimensional photoelectron spectroscopy of acetylene : Rydberg-valence interaction between the $(3\sigma_g)^{-1}(3p\sigma_u)^1$ and $(3\sigma_g)^{-1}(3\sigma_u)^1$ states*, J. Chem. Phys. **106**, 4902 (1997).
- [130] N. Shafizadeh, J.-H. Fillion, D. Gauyacq and S. Couris, *Spectroscopy and dynamics of the Rydberg states of C_2H_2 and their relevance to astrophysical photochemistry*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **355**, 1637 (1997).
- [131] D. H. Mordaunt, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, P. Löffler, L. Schnieder and K. H. Welge, *Near threshold photodissociation of acetylene*, J. Chem. Phys. **108**, 519 (1998).

- [132] R. P. Schmid, T. Arusi-Parpar, R.-J. Li, I. Bar and S. Rosenwaks, *Photodissociation of rovibrationally excited C_2H_2 : Observation of two pathways*, J. Chem. Phys. **107**, 385 (1997).
- [133] Y. C. Hsu, M. S. Lin and C. P. Hsu, *The multiphoton dissociation of acetylene. I. Long-lived intermediates, sequential and concerted processes of dissociation*, J. Chem. Phys. **94**, 7832 (1991).
- [134] H. Okabe, *Photodissociation of acetylene and bromoacetylene in the vacuum ultraviolet : Production of electronically excited C_2H and C_2* , J. Chem. Phys. **62**, 2782 (1975).
- [135] J. A. Pople, *The Renner effect and spin-orbit coupling*, Mol. Phys. **3**, 16 (1960).
- [136] J. S. Miller, E. D. Poliakoff, T. F. Miller III, A. P. P. Natalense and R. R. Lucchese, *Excitation of the symmetry forbidden bending mode in molecular photoionization*, J. Chem. Phys. **114**, 4496 (2001).
- [137] Petelin and Kisilov, International Journal of Quantum Chemistry **6**, 701 (1972).
- [138] W. P. Kraemer and W. Koch, *A CASSCF-CI study of the ground and low-lying excited electronic states of $C_2H_2^+$* , Chem. Phys. Lett. **212**, 631 (1993).
- [139] S. Guizard, N. Shafizadeh, M. Horani and D. Gauyacq, *nf Rydberg complexes of NO in a magnetic field, probed by double resonance multiphoton ionization*, J. Chem. Phys. **94**, 7046 (1991).
- [140] T. M. Orlando, S. L. Anderson, J. R. Appling and M. G. White, *MPI photoelectron spectroscopy of ungerade excited states of acetylene : Intermediate state mixing and ion state selection*, J. Chem. Phys. **87**, 852 (1987).
- [141] D. Gauyacq and C. Jungen, *Orbital angular momentum in triatomic molecules V. Vibronic corrections and anharmonic effects in linear molecules*, Mol. Phys. **41**, 383 (1980).
- [142] M. N. R. Ashfold and B. Tutchter, *Gerade Rydberg states of acetylene studied by multiphoton ionization and photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **87**, 5105 (1987).
- [143] J. K. Song, M. Tsubouchi and T. Suzuki, *Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine : Spectroscopy of $3s$ and $3p$ Rydberg states*, J. Chem. Phys. **115**, 8810 (2001).
- [144] M. Wittmann, M. T. Wick, O. Steinkellner, P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, G. Korn and I. V. Hertel, *Generation of femtosecond VUV pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase*, Opt. Commun. **173**, 323 (2000).
- [145] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. A. Samuels, A. M. Mulhisen, E. R. Grant, X. Yang, V. M. Bierbaum and S. R. Leone, *Ultrafast Time-Resolved Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Dissociating Br_2* , Phys. Rev. Lett. **87**, 193002 (2001).
- [146] M. Bauer, C. Lei, K. Read, R. Tobey, J. Gland, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Direct Observation of Surface Chemistry Using Ultrafast Soft-X-Ray Pulses*, Phys. Rev. Lett. **87**, 025501 (2001).
- [147] F. Seifert, J. Ringling, F. Noack, V. Petrov and O. Kittelmann, *Generation of tunable*

- femtosecond pulses to as low as 172,7 nm by sum-frequency mixing in lithium triborate*, Opt. Lett. **19**, 1538 (1994).
- [148] A. L'Huillier and P. Balcou, *High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser*, Phys. Rev. Lett. **70**, 774 (1993).
- [149] J. J. Macklin, J. D. Kmetec and C. L. Gordon III, *High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses*, Phys. Rev. Lett. **70**, 766–769 (1993).
- [150] P. B. Corkum, *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [151] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier and P. B. Corkum, *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*, Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
- [152] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2967–2970 (1997).
- [153] T. E. Glover, R. W. Schoenlein, A. H. Chin and C. V. Shank, *Observation of Laser Assisted Photoelectric Effect and Femtosecond High Order Harmonic Radiation*, Phys. Rev. Lett. **76**, 2468–2471 (1996).
- [154] C. G. Durfee, III, S. Backus, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Ultrabroadband phase-matched optical parametric generation in the ultraviolet by use of guided waves*, Opt. Lett. **22**, 1565 (1997).
- [155] L. Misoguti, S. Backus, C. G. Durfee, R. Bartels, M. M. Murnane and H. C. Kapteyn, *Generation of Broadband VUV Light Using Third-Order Cascaded Processes*, Phys. Rev. Lett. **87**, 013601 (2001).
- [156] A. Nazarkin, G. Korn, O. Kittelmann, J. Ringling and I. V. Hertel, *Femtosecond-pulse two-photon resonant difference-frequency mixing in gases : A technique for tunable vacuum-ultraviolet femtosecond-pulse generation and a spectroscopic tool for studying atoms in strong laser fields*, Phys. Rev. A **56**, 671 (1997).
- [157] P. Salieres, T. Ditmire, M. D. Perry, A. L'Huillier and M. Lewenstein, *Angular distributions of high-order harmonics generated by a femtosecond laser*, J. Phys. B **29**, 4771 (1996).
- [158] S. L. Sorensen, O. Björneholm, I. Hjelte et al., *Femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy of predissociative Rydberg states in acetylene*, J. Chem. Phys. **112**, 8038 (2000).
- [159] J. Paye, *The chronocyclic representation of ultrashort light pulses*, IEEE of quantum electronics **28**, 2262 (1992).
- [160] S. Meyer, C. Meier and V. Engel, *Photoelectron distribution from femtosecond pump-probe excitation with chirped probe pulses.*, J. Chem. Phys. **108**, 7631 (1998).
- [161] J.-C. Delagnes and M. A. Bouchene, *Compensation of electron wave packet spreading with linearly chirped pulses. Theoretical analysis.*, J. Phys. B **sumis**, (2001).
- [162] P. Balling, D. J. Maas and L. D. Noordam, *Interference in climbing a quantum ladder system with frequency-chirped laser pulses*, Phys. Rev. A **50**, 4276 (1994).
- [163] D. Meshulach and Y. Silberberg, *Coherent quantum control of multiphoton transitions by shaped ultrashort optical pulses*, Phys. Rev. A **60**, 1287 (1999).

- [164] J. Biegert, J. C. Diels and P. W. Milonni, *Bichromatic 2-Photon Coherent Excitation of Sodium to Provide a Dual-Wavelength Guidestar*, Opt. Lett. **25**, 683 (2000).
- [165] S. Stock, Coherent excitation with chirped or shaped ultrashort pulses, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 2001.
- [166] A. Pusel, U. Wetterauer and P. Hess, *Photochemical Hydrogen Desorption from H-Terminated Silicon(111) by VUV Photons*, Phys. Rev. Lett. **81**, 645 (1998).
- [167] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, C. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin and P. Agostini, *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1668 (1999).
- [168] H. Petek and S. Ogawa, *Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metal*, Progress in surface science **56**, 239 (1997).
- [169] W. Fuss, W. E. Schmid and S. A. Trushin, *Time-resolved dissociative intense-laser field ionization for probing dynamics : Femtosecond photochemical ring opening of 1,3-cyclohexadiene*, J. Chem. Phys. **112**, 8347 (2000).
- [170] V. Stert, P. Farmanara and W. Radloff, *Electron configuration changes in excited pyrazine molecules analyzed by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **112**, 4460 (2000).
- [171] S. Zamith, J. Degert, S. Stock, B. De Beauvoir, V. Blanchet, M. A. Bouchene and B. Girard, *Observation of Coherent Transients in Ultrashort Chirped Excitation of an undamped Two-Level System*, Phys. Rev. Lett. **87**, 0330011 (2001).
- [172] S. Zamith, M. A. Bouchene, E. Sokell, C. Nicole, V. Blanchet and B. Girard, *Pump probe experiment in atomic fine structure levels : observation of the oscillation of an angular wave packet*, Eur. Phys. J. D **12**, 255 (2000).

RÉSUMÉ

Cette thèse présente l'étude de dynamique à l'échelle femtoseconde de systèmes atomiques et moléculaires.

Dans une première partie nous décrivons l'oscillation d'un paquet d'onde dans un doublet de structure fine de l'atome de potassium, observée expérimentalement. Cette oscillation est reliée à la précession du spin autour du moment angulaire total. Nous montrons théoriquement comment mettre à profit cette oscillation pour produire des électrons polarisés en spin.

En ionisant ce même atome par deux impulsions ultracourtes séparées en temps, deux paquets d'électrons libres sont émis. Nous montrons qu'il est possible de les faire interférer.

L'étude expérimentale, par la technique pompe-sonde, de l'excitation d'un système à deux niveaux dans l'atome de rubidium par une impulsion à dérive de fréquence nous a permis d'observer en temps réel le transfert de population de l'état fondamental vers l'état excité. Ce transfert s'accompagne de transitoires cohérents résultant d'interférences entre les amplitudes de probabilité transférées au passage et après le passage par la résonance.

Dans une seconde partie, nous nous intéressons à la prédissociation d'états très excités de l'acétylène, de durées de vie très courtes (100 fs). Nous avons dans un premier temps réalisé des expériences en régime nanoseconde REMPI (3+1). Les signatures des spectres de photoélectrons correspondant aux différents états permettent de mettre en évidence le mélange des caractères Rydberg-Valence dans cette gamme d'énergie. La dynamique de ces états est observée en fonction du délai entre des impulsions ultracourtes pompe VUV (132 nm) et sonde UV (396 nm) en collectant le signal d'ion et/ou le spectre de photoélectrons. Nous montrons par ces résultats que la détermination des durées de vie doit passer par une analyse des signaux pompe-sonde tenant compte des caractéristiques des impulsions laser.

Mots clés : Impulsions à dérive de fréquence, Spectroscopie femtoseconde, Expériences pompe-sonde, Transitoires cohérents, Spectroscopie de photoélectrons résolue en temps, Interférences de photoélectron, Impulsions VUV, Prédissociation de l'acétylène

This thesis is about the study of dynamics of atoms and molecules on the femtosecond time scale by the pump-probe technique.

In a first part the oscillation of a wave packet created by a superposition of fine structure states in atomic potassium has been observed. This oscillation is interpreted as the precession of the spin momentum around the total angular momentum. This is followed by a theoretical study showing that this oscillation can be used to produce spin polarised electrons.

Another experiment performed has permitted the observation of interferences of free electron wave packets created by ionising potassium atoms with a sequence of two time delayed ultrashort pulses. The pump-probe technique has been applied to the study of the population transfer in a two level system interacting with a chirp pulse. This experiment has led to the observation of coherent transients due to interferences between the amplitude of probability transferred at and after resonance.

In a second part, I have studied the predissociation of highly excited states of acetylene, which leads to very short lifetimes of these states. A first step consists in a nanosecond REMPI (3+1) experiment. The photoelectron spectra of the different states were collected. They show a strong Rydberg-Valence mixing. The dynamics of these states has been then studied in a pump-probe experiment. The pump step consists in the excitation by a VUV (132 nm) photon while the probe step is done by ionising the system with UV (396 nm) pulse. We show that the determination of the lifetimes must be done carefully by taking into account the pulses characteristics.

Keywords : Chirped pulses, Femtosecond spectroscopy, Pump-probe experiment, Coherent transients, Time resolved photoelectron spectroscopy, Photoelectron interferences, VUV pulses, Predissociation of acetylene