



HAL
open science

Mécanismes de relaxation de fullerènes photoexcités de l'IR lointain à l'extrême UV - Etude par imagerie de vitesse

Cécilia Cauchy

► **To cite this version:**

Cécilia Cauchy. Mécanismes de relaxation de fullerènes photoexcités de l'IR lointain à l'extrême UV - Etude par imagerie de vitesse. Agrégats Moléculaires et Atomiques [physics.atm-clus]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT: . tel-00678808v1

HAL Id: tel-00678808

<https://theses.hal.science/tel-00678808v1>

Submitted on 14 Mar 2012 (v1), last revised 13 Sep 2013 (v2)

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE PHAST

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 30 Septembre 2011

par

Cécilia CAUCHY

*Mécanismes de relaxation de fullerènes photoexcités
de l'IR lointain à l'extrême UV – Etude par imagerie de vitesse*

JURY :

M. Bertrand Carré

Mme Li Chen

M. Jérôme Leygnier (Rapporteur)

M. Fernand Spiegelman (Rapporteur)

M. Franck Lépine (Co-directeur de thèse)

M. Christian Bordas (Directeur de thèse)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Secrétaire Général

M. A. Bonmartin

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. le Professeur J-F. Mornex

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. Fleury

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Département GEP

Directeur : M. N. Siauve

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Département Physique

Directeur : Mme S. Fleck

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme le Professeur I. Daniel

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. Collignon

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Directeur : M. P. Fournier

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. Pignault

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Après trois ans de réalisation de thèse qui s'est achevée en septembre dernier, il est important que je revienne sur mon parcours afin de rendre hommage à tous ceux qui m'ont aidé, soutenu, réconforté ou tout simplement fait rire quelques minutes pour ne pas déprimer face à l'ampleur de la tâche.

J'ai eu la chance d'être considérée par mes deux directeurs de thèse comme une collègue et non une étudiante, d'être encouragée, guidée tout au long de ces années et jusqu'à maintenant à l'heure où je dois prendre certaines décisions pour mon avenir. Donc merci ex-Big Boss, Christian Bordas pour ta bienveillance, ton écoute, ta porte toujours grande ouverte et ta sérénité (même si elle était feinte pour me rassurer !) Tout cela m'a beaucoup aidé à tenir le coup pendant les derniers mois de ma thèse.

Merci ex-Boss, Franck Lépine, pour m'avoir montré que je pouvais aller plus loin que je ne l'aurais imaginé. Ta présence et tes encouragements ont toujours été d'un grand soutien. Et surtout merci pour m'avoir transmis une partie de tes connaissances avec une patience et une confiance qui m'ont permis de devenir la scientifique que je suis. Ha! quel plaisir d'user de cynisme, de sarcasme et d'abuser du second degré (voire troisième ou quatrième) à longueur de temps sans restriction aucune. Je dirais même plus : en ayant pour toutes réponses... encore plus de sarcasme et d'ironie! À vrai dire je pourrais te citer quasiment à chaque fois mais je ne le ferais pas, au vu d'une certaine interdiction du "copy/past".

Sincères remerciements à Li Chen, Bertrand Carré, Jérôme Leygnier et Fernand Spiegelman d'avoir accepté de faire parti de mon jury.

A présent je tiens à saluer certaines personnes pour leur aide précieuse dans différents aspects de ma thèse :

Je n'aurais peut être pas fait une thèse (voir même le M2 recherche) si je n'avais pas découvert le plaisir de la recherche durant un stage (M1) ici même au LASIM dans l'équipe Agrégats et Nanostructures. Pour leur accueil chaleureux, je remercie Michel Pellarin, Christophe Bonnet, Salem Maharba et surtout mes encadrants : Emmanuel Cottancin et Jean Lermé qui m'ont initié à la recherche.

Une autre personne a fortement contribué à me guider dans mes choix, même si je ne m'en suis aperçue plus tard : Bruno Masenelli en illustrant ses cours avec des exemples concrets souvent liés à des recherches effectuées dans les différents laboratoires de

l'université, a su attiser ma curiosité et mon intérêt et m'a fait découvrir pour la première fois une salle de "manip" (le centre agrégats).

Je tiens aussi à remercier Driss Rayane qui par sa franchise m'a guidé vers mon sujet de thèse et une équipe dans laquelle je pouvais me développer scientifiquement à ma convenance.

Au cours de ma thèse, j'ai passé de nombreuses heures au sous-sol du bâtiment Kastler à travailler sur la "petite manip" sans jamais pour autant m'y sentir seule ; il y avait toujours quelqu'un pour m'aider et me conseiller. Merci à tous ceux qui ont participé au développement de l'expérience : Evangelos Papalazarou, Rodolphe Antoine, Isabelle Compagnon (ainsi que pour ton aide durant les répétitions de soutenance de thèse), Christian Clavier, Franck Bertorelle, Bernard Erba, Philippe Dugourd et surtout mes chers Jacques Maurelli et Marc Barbaire.

Je n'appréciais pas particulièrement la programmation, avoir à écrire un programme pour simuler l'émission thermoélectronique n'était pas vraiment une bonne nouvelle mais finalement ce fut un autre aspect du travail de chercheur que j'ai fini par apprécier et cela en partie grâce à Paul-Antoine Hervieux (de l'IPCMS) qui m'a aidé tout au long de la conception du programme et qui m'a accueilli une semaine à Strasbourg pour ce travail ; aussi grâce au conseil de Abdul-Rahman Allouche. Merci à vous deux.

Durant ma thèse j'ai eu la chance de pouvoir travailler, lors de beam-time, dans des laboratoires étrangers et avec différentes équipes de recherches. J'ai appris beaucoup avec eux dans une ambiance très conviviale. Donc un grand merci à Marc Vrakking, Ymkje Huisman, Georg Gademan, Lex Van der Meer, Britta Redlich, Joost Bakker, Arnaud Rouzée et Sébastien Zamith (rencontrés lors des "manips" à AMOLF et au FELICE user's facility, aux Pays-bas) et Stacey Sørensen, Mathieu Gisselbrecht, Joakim Lakšman, Erik Mansson, Per Johnsson et Sophie Canton (rencontrés lors des "manips" au Max-lab en Suède). Merci à Kåvs Hansen (Chalmers [Suède]) pour les discussions scientifiques et pour son soutien durant ma première conférence internationale. Merci à Eric Cormier (CELIA [France]) pour son travail théorique indispensable à la compréhension d'une partie de mes résultats expérimentaux.

Lorsque l'on débute dans l'enseignement sans aucune formation, bénéficier de la confiance, du soutien, des conseils des enseignant-chercheurs est une aide précieuse. Cela permet "d'affronter" sans (trop) paniquer les classes de TDs de 35 élèves ; d'apprendre à gérer le travail de thèse et le monitorat de front et peut être, surtout, de s'améliorer dans un art négligé dans nos formations et pourtant si important que l'on nomme pédagogie. Pour cela je tiens à remercier chaleureusement : Abdul-Rahman Allouche, David Amans, Antoine Cazes,

Fabien Chirot, Catherine Journet-Gautier, Marie-Ange Lebeault, Alfonso San Miguel, Sorin Périnasu, Franck Rabilloud et Clémentine Symonds.

Pour le soutien indéfectible de nombreux permanents et pour leurs conseils avisés : Guillaume Bachelier, Véronique Boutou, Florent Calvo, Bruno Concina, Patrick Crozet, Aurélien Crut, Xavier Dagany, Marie-Ange Lebeault, Noëlle Lascoux, Paolo Maioli, Sad Mezzour, Alexis Mosset, Francisco Pinto, Estelle Salmon et Amanda Ross. Merci.

Merci à Marie-Louise Grivel pour ses décorations de Noël.

Merci à Aurélie Bordas pour son écoute et ces petits mails qui faisaient chaud au cœur.

Merci à Véronique Chavret pour son écoute et sa gentillesse.

Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé un bureau pour avoir toujours maintenu une bonne ambiance de travail et des discussions sur tous les sujets possibles et imaginables : Mossab Harb, Amandine Racaud, Chawki Awada, Marion Girod, Anna Lombardi, Zeinab Atieh, et surtout merci à Wenqi Lei qui était là aux premières heures de rédaction et de doute, à Cyril Richard et à ma chère Myriam Boueri.

Merci à tous les stagiaires, doctorants et Post-docs que j'ai eu le plaisir de rencontrer pendant ma thèse : Florian Albrieux, Atim Baida, Thomas Barillot (merci pour ton aide à la fin de ma thèse), Renaud Bavillan, Alice Berthelot, Elisabeth Bonneton, Claire Brunet, Jérémy Butet, Anastasia Drozdova, Mahdi Harb, Laure Joby, Qianli Ma, Denis Mongin, Rami Salame, Xiaochun Wang, Tristan Doussineau et surtout Vincent Juvé, Delphine Manchon, Bruno Bellina, Yara Harfouch Hodroj et Maya Abouchacra.

Je tiens à saluer la bande d'amis de la L3 : Diane Chainot, Davide Costa, Laurent Gole, Louis Helary, Robert Kieffer, Cyrille Mairesse, Lucas Muller, Gaetan Parseihian et Laëtitia Pascal (tu es la meilleure, n'en doute jamais).

A mes amis : Yann, Jérémy, Virginie, Elise, Stéphane, et surtout Juliette, Mary-Louise et Ghyslaine. Je ne serai pas allé bien loin sans vous.

A ma famille : Géraldine, Jacques, Alexandra, Marie-Laure et tous mes tantes, oncles, cousins, cousines. A mes grands-parents.

Et bien sur à Maman, Papa, mes frères... Les mots me manquent pour dire à quel point vous m'êtes chers.

A mon Grand-Père...

Table des matières :

<u>Liste des acronymes</u>	5
<u>INTRODUCTION</u>	7
<u>PARTIE I : Photophysique moléculaire et fullerènes : généralités</u>	13
<u>Chapitre 1 : Fullerènes</u>	15
I. Intérêt de l'étude des structures de Carbone	17
II. Le buckminsterfullerène C ₆₀	20
<u>Chapitre 2 : Présentation des mécanismes photoinduits</u>	23
I. Présentation générale	25
II. Excitation et ionisation à un photon	25
III. Excitation multiphotonique et ionisation cohérente	26
IV. Excitation multiphotonique et ionisation incohérente.	30
A) Excitation vibrationnelle résonante	31
1) Vibration dans une molécule diatomique	31
2) Vibrations dans une molécule non linéaire à N atomes (N>>2)	33
3) Infrared multi photon excitation (IR-MPE) :	34
B) Modèle du Bilan Détaillé	35
1) Postulat statistique d'évolution	35
2) Application à l'émission d'un électron	36
<u>Chapitre 3 : Velocity map imaging</u>	39
<u>Bibliographie de la Partie I</u>	45
<u>PARTIE II : Evolution des mécanismes d'ionisation et de fragmentation en fonction de la longueur d'onde (IR lointain -> XUV) : exploration de dynamiques de l'attoseconde à la microseconde</u>	49
<u>Chapitre 1 : Excitation en IR lointain : laser à électrons libres intracavité</u>	51
I. Introduction	53
II. Dispositif expérimental	55
A) Description de FELICE	55
1) FELIX : Free Electron Laser for Infrared eXperiments :	55
2) FELICE : Free Electron Laser Intra-Cavity Experiment :	58
B) Description du dispositif expérimental	59
III. Mécanisme statistique dans les agrégats	62
A) Approche de Weisskopf	62
B) Résultats	74
1) Mesures thermométriques sur des fullerènes C ₆₀ , C ₇₀ et C ₈₄ par sélection en masse en IR-REMPI.	75
a. Introduction	75
b. Excitation de résonances spécifiques aux molécules : utilisation de l'IR-REMPI	76

c. La molécule C ₆₀	78
d. La molécule C ₇₀	80
e. La molécule C ₈₄	81
f. Discussion et conclusion	86
2) Etude de la fragmentation de la molécule C ₆₀ : effets dynamiques en IR-MPD.	89
a. Introduction	89
b. Comparaison excitation UV-Visible/IR : IR-MPD	89
c. Etude de l'effet de la variation de la longueur d'onde de FELICE sur la fragmentation.	93
Conclusion	96
IV. Dynamique d'ionisation de l'atome de Xénon : holographie atomique résolue en temps et dynamique attoseconde.	96
Conclusion	108
<u>Bibliographie</u>	109
<u>Chapitre 2 : Excitation en proche IR / impulsion femtoseconde :</u> <u>dynamique d'ionisation ultrarapides</u>	111
I. Introduction	113
II. Dispositif expérimental	114
A) Chaîne laser femtoseconde amplifiée	114
B) Description du dispositif expérimental	115
III. Résultats expérimentaux	115
A) Evolution des spectres de masses en fonction de l'intensité laser.	115
B) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de l'intensité laser.	117
C) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de la durée de l'impulsion laser.	121
IV. Simulations : C ₆₀ , "macro-atome" vs gaz d'électrons	123
A) ATI	123
1) Réponse d'une molécule à un champ laser incident	123
a. TDSE	123
b. Potentiel moléculaire effectif : cas du C ₆₀	124
2) Probabilité d'ionisation de la molécule C ₆₀	126
3) Distribution des impulsions des électrons émis	128
B) Emission thermoélectronique : Approche de Weisskopf	133
1) Taux différentiel d'émission thermoélectronique	134
2) Variation de l'énergie interne	136
3) Taux total d'émission	141
4) Populations	143
5) Distribution d'énergie cinétique des électrons	149
6) Intégration sur le volume d'interaction	151
7) Température en fonction de l'intensité laser	152
V. Discussion des résultats	153
VI. Conclusion	160
<u>Bibliographie</u>	161
<u>Chapitre 3 : Ionisation de C₆₀ par un rayonnement XUV :</u> <u>étude par imagerie de photoélectrons du plasmon de surface.</u>	163
I. Introduction	165
II. Dispositif expérimental : Ligne I3 du Synchrotron Max-lab	166
III. Résultats expérimentaux	169

A) Rendement d'ions en fonction de la longueur d'onde	169
B) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de la longueur d'onde du synchrotron.	169
IV. Simulations	172
V. Discussion des résultats	175
VI. Conclusion	178
<u>Bibliographie</u>	179
<u>PARTIE III : Perspectives : méthode d'imagerie pour l'étude de biomolécules</u>	181
I. Introduction	183
II. Dispositif expérimental complet	184
III. Production – Source par électronébulisation	185
A) Phase liquide	186
B) Formation de gouttelettes chargées	187
C) Evaporation du solvant et fission des gouttelettes	188
D) Ions en phase gazeuse	188
IV. Sélection – Spectrométrie de masse	189
A) Guidage et formation de paquets d'ions – Hexapôle	189
B) Spectromètre de masse quadrupolaire	189
1) Description	190
2) Trajectoire des ions	192
3) Diagramme de stabilité et résolution en masse	194
4) Balayage en masse	195
C) Détection d'ions	195
1) Détecteur – Dynode et MCP	195
2) Spectre de masse	195
V. Détection – Imagerie de photoélectrons	197
A) Imagerie sur les ions I ⁻ - Calibration du détecteur	197
B) Premiers résultats – Dianions de Stilbène 420	203
VI. Conclusion	207
<u>Bibliographie</u>	209
<u>CONCLUSION et PERSPECTIVES</u>	211

Liste des acronymes

Tous les acronymes sont en langue anglaise :

ATI: Above Threshold Ionization

CCSFA: Coulomb Correction of Strong Field Approximation

CID: Collision Induced Dissociations

DFT: Density Functional Theory

ESI: Electrospray Ionization

FEL: Free Electron Laser

FELICE: Free Electron Laser for Intra-Cavity Experiment

FELIX: Free Electron Laser for Infrared eXperiments

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IP: Ionization Potential

IR: Infrared

IR-MPD: Infrared Multiple Photon Dissociation

IR-MPE: Infrared Multiple Photon Excitation

IR-REMPI: Infrared Resonant Enhanced MultiPhoton Ionisation

LDA: Local Density Approximation

LID: Laser Induced Dissociations

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MAE: Multiple Active Electron

QMS: Quadrupole Mass Spectrometer

TDFT: Time Dependent Density Functional Theory

TDLDA: Time Dependent Local Density Approximation

TDSE: Time Dependent Schrödinger Equation

SAE: Single Active Electron

SFA: Strong Field Approximation

UV: Ultraviolet

VMI: Velocity Map Imaging

Introduction

Les différents mécanismes de relaxation possibles d'un système photoexcité peuvent intervenir à des échelles de temps très variées. Dans le cas de systèmes atomiques ou moléculaires complexes, on observe aux temps courts (fs ou sub-fs) des mécanismes de relaxation quantiques cohérents, purement électroniques (c'est par exemple le cas pour un atome) et aux temps longs (de quelques centaines de fs à la ms), des mécanismes statistiques, mettant en jeu les degrés de liberté électroniques et/ou vibrationnels du système, comme cela est couramment observé dans des solides. Aux échelles de temps intermédiaires (typiquement 20 à 200 fs) on observe une compétition entre les deux. C'est pourquoi les systèmes tels que la molécule C_{60} sont particulièrement intéressants à étudier afin de comprendre les mécanismes de relaxation et la dynamique intervenant à plusieurs échelles de temps.

Le groupe « dynamique des états excités », dirigé par Christian Bordas, s'est constitué autour de l'utilisation de l'imagerie de photoélectrons pour l'étude des agrégats. Le premier dispositif expérimental couplant imagerie d'électrons et source d'agrégats a été développé dans notre équipe à cette occasion par Bruno Baguenard et Christian Bordas. Les premières expériences novatrices sur ce sujet ont été réalisées pendant la thèse de doctorat de Jean-Charles Pinaré (2000). Une amélioration décisive a été apportée au cours de ce développement par l'adoption du velocity-map imaging (VMI) qui présente des performances supérieures à la méthode initiale. Depuis lors, notre équipe utilise l'imagerie de photoélectrons (ou plus généralement de particules chargées) comme instrument de mesure dans l'ensemble de ses recherches. La mise au point, lors de la thèse de doctorat de Franck Lépine (2003), de mesures d'imagerie résolue en temps a permis d'accéder à la dynamique aux temps long des processus de relaxation, ce qui a mené, en premier lieu, à clarifier la relation entre la température extraite des spectres d'énergie des électrons et l'instant d'observation, et ainsi à une compréhension plus détaillée de l'émission thermoïonique. L'imagerie d'ions a aussi permis de réaliser, pendant la thèse de doctorat de Bruno Climen (2006), une étude détaillée de la fragmentation de la molécule C_{60} excitée par une impulsion laser nanoseconde dans le proche UV. Tous ces processus sont statistiques, et sont la conséquence de la mise en jeu de couplages menant à une émission thermique des particules.

A mon arrivée, l'équipe commençait à explorer les processus de relaxation intervenant à des échelles de temps plus courtes (essentiellement femtoseconde), afin d'accéder à la dynamique complète des différents processus et de comprendre les mécanismes d'excitation, de relaxation et d'émission statistiques. De plus, l'énergie de photons utilisée joue aussi un rôle significatif par rapport à la réponse du système à l'excitation d'où l'idée d'explorer la réponse du système en fonction de la longueur d'onde. Ainsi, ce manuscrit traite de l'étude des processus de relaxation de systèmes modèles, tels que les fullerènes, excités à l'aide

d'impulsions lumineuses sur une très large gamme de longueurs d'onde, de l'infrarouge (IR) lointain à l'extrême ultraviolet (UV), afin d'explorer les différents mécanismes de relaxation intervenant à différentes échelles de temps et qui traduisent des dynamiques électroniques et nucléaires variées. Le fil conducteur de cette thèse est ainsi la compréhension de la dynamique électronique de systèmes modèles et son interaction avec la dynamique d'ensemble du système atomique ou moléculaire. La question « technique » qui lie l'ensemble de ce travail est de savoir si l'imagerie de vitesse permet d'observer la signature de ces dynamiques. Autrement dit, la seule distribution énergétique et angulaire de photoélectrons est-elle une observable suffisante pour une observation « multi-échelles » de la dynamique électronique ?

Dans la partie I, nous discuterons des généralités concernant les différents mécanismes observés lors de nos expériences. Nous décrirons également brièvement les méthodes expérimentales communes à l'ensemble des expériences décrites par la suite.

Les différentes sources lumineuses nécessaires à ce projet n'étant pas disponible *in situ*, de nombreuses collaborations ont été établies. Cela nous a, entre autres, donné l'occasion de participer aux premières expériences utilisant un laser à électron libre développé pour des expériences intra cavité dans l'infrarouge lointain (Free Electron Laser for Intra-Cavity Experiment : FELICE), situé sur le site du FELIX user's Facility (Free Electron Laser for Infrared eXperiments : FELIX), aux Pays-Bas. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Mark Vrakking et les membres du FELICE user's facility (Alexander Van Der Meer, Britta Redlich). Deux sessions de mesures ont été effectuées, durant lesquelles nous avons réussi à sélectionner en masse des fullerènes neutres ce qui nous a permis d'observer l'ionisation thermoïonique de ces systèmes et d'obtenir des informations sur leur taux de dissociation. Nous avons également étudié, afin de poursuivre les travaux initiés par B. Climen, la dissociation du fullerène C_{60} pour laquelle nous avons constaté une nette différence entre les résultats obtenus avec FELIX et les résultats obtenus précédemment dans l'UV/visible en régime nanoseconde, en raison des mécanismes d'excitation différents. En plus de l'étude des processus statistiques sur les fullerènes, nous avons pu suivre la dynamique électronique d'atomes de xénon métastables à l'échelle attoseconde, révélée par différents motifs d'interférence notamment holographique. Les résultats obtenus à FELIX sont discutés dans la Partie II, Chapitre 1.

Une seconde collaboration avec l'équipe de Mark Vrakking dédiée à l'étude des processus ultra rapides dans la molécule C_{60} , grâce à un laser infrarouge femtoseconde (au FOM-AMOLF, Pays-Bas), a mené à l'observation simultanée de deux processus purement

électroniques où dans le premier un seul électron est considéré comme actif ce qui conduit à une émission cohérente tandis que le second met en jeu les interactions entre électrons ce qui mène à une émission statistique. Afin de mieux comprendre ces mécanismes, deux modèles correspondant chacun à l'un de ces processus ont été développés. Le premier consistant à résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps dans le cadre d'un seul électron actif a été développé par Eric Cormier (CELIA, Bordeaux) et Paul-Antoine Hervieux (IPCMS, Strasbourg). Nous avons développé le second basé sur une approche statistique pour des systèmes de taille finie. Les résultats expérimentaux, ainsi que les calculs sont exposés et comparés dans la Partie II, Chapitre 2.

Nous avons également collaboré avec les équipes d'Anne L'Huillier et Stacey Sørensen lors d'une campagne de mesures effectuée au MAX-lab, en Suède, afin d'étudier la dynamique électronique autour de la résonance de plasmon de surface de la molécule C_{60} . Pour cela nous avons utilisé un faisceau de lumière de longueur d'onde dans l'extrême ultraviolet délivré par la ligne I3 du Synchrotron couplé à un imageur de vitesse. Les résultats obtenus sont présentés dans la Partie II, Chapitre 3.

Durant ce doctorat, en parallèle aux travaux sur les systèmes modèles, une expérience dédiée à l'étude des mécanismes de relaxation de systèmes biologiques complexes a été développée, au laboratoire, en collaboration avec l'équipe de Philippe Dugourd. Ce dispositif associe une source de production couramment utilisée par les physico-chimistes, la source à nébulisation, suivie d'un spectromètre de masse quadripolaire, avec un détecteur VMI. Les résultats obtenus sont présentés dans la Partie III.

Partie I :

*Photophysique moléculaire
et fullerènes : Généralités*

Chapitre 1 :
Fullerènes

I. Intérêt de l'étude des structures de Carbone

Le carbone est un des éléments les plus abondants dans l'espace. Il est présent sur terre depuis sa formation et on le trouve de façon naturelle sous forme pure telle que le graphite ou le diamant et sous forme de sédiments avec le pétrole et le charbon. Le carbone possède six électrons et une configuration électronique de l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$.

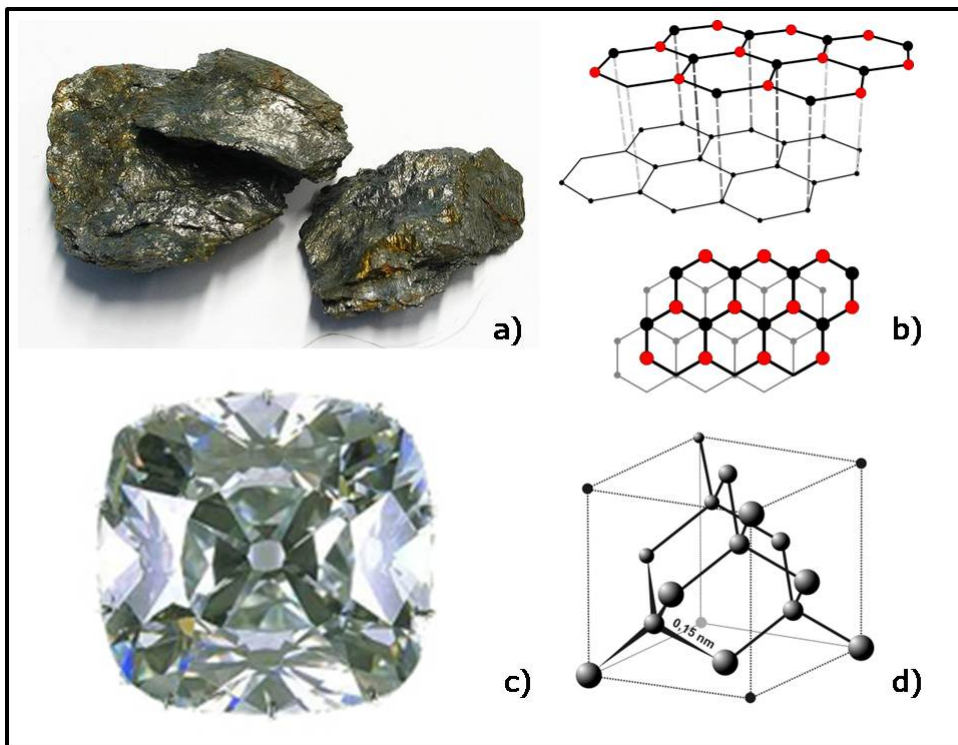


Figure 1 : Exemple de graphite au naturel (a) et son schéma de structure (b). Exemple d'un diamant taillé ("Le Régent", Musée du Louvre) (c) et son schéma de structure (d).

Le graphite est composé d'un empilement de feuillets de type graphène, c'est-à-dire de structures cristallines planes hexagonales dues au fait que sur les quatre électrons de la couche externe, trois sont dans des orbitales hybridées sp^2 . Cette structure en feuillet a pour conséquence que les propriétés physiques du graphite sont anisotropes, par exemple la conductivité électrique est très différente dans le plan (conducteur) et perpendiculairement au plan (semi-conducteur) graphitique.

Le diamant quant à lui possède une structure cristalline tétraédrique, ainsi les quatre électrons de la couche de valence d'un atome de carbone forment des liaisons covalentes avec les quatre atomes de carbone voisins, avec une hybridation sp^3 , et complètent sa couche extérieure. Ces liaisons covalentes sont difficiles à briser d'où la grande dureté du diamant.

Elles ont également pour conséquence une conductivité électrique très faible. Par contre le diamant est connu pour être un excellent conducteur thermique grâce aux vibrations cohérentes des atomes de la structure.

Ces deux exemples illustrent la relation qui existe entre la géométrie d'un système et le type de liaisons chimiques, elles même fortement reliées aux propriétés physiques. Ainsi une modification de la forme entraîne un changement, parfois radical, des propriétés du système. D'où l'importance d'étudier le lien entre géométrie et les propriétés d'un système.

Une classe de systèmes pertinents pour l'étude des effets de forme ou de taille sont les agrégats : systèmes de taille intermédiaire entre l'atome, ou la molécule simple, et le solide massif. Ces systèmes de taille finie, composés de deux à plusieurs centaines d'atomes, fournissent un terrain parfait pour l'étude de la dépendance en taille des propriétés physiques afin de relier les propriétés microscopiques et macroscopiques de la matière. Un moyen d'étudier les propriétés intrinsèques d'un système de taille finie sans avoir à prendre en compte les effets de son environnement est de le produire isolé en phase gazeuse.

Dans le cas de systèmes carbonés, les fullerènes semblent tout désignés pour être les sujets de nos expériences. Les fullerènes sont des molécules complexes composées de 20 à une centaine d'atomes de carbone formant des cages plus ou moins sphériques. Alors que dans un feuillet de graphène les liaisons entre les carbones forment des hexagones et permettent une structure plane, dans les fullerènes la présence de pentagones, et parfois heptagones, impose une courbure. Ils peuvent être produits en phase gazeuse avec une pureté plus ou moins grande. Parmi tous les fullerènes certains sont beaucoup plus stables, on désigne le nombre d'atomes qui les constitue sous le terme de nombre magique. Ainsi C_{60} , C_{70} , C_{84} ... sont particulièrement abondants. Les molécules C_{60} et C_{70} peuvent être produites avec une pureté de 99,9%. La société MER Corporation vend également un mélange de fullerènes plus lourds avec une distribution typique de masse suivante : C_{70} (quelques %), C_{76} (~20%), C_{78} (~20%), C_{84} (~40%) et des fullerènes de masses supérieures sont présents avec plus ou moins d'abondance. Parmi tous les fullerènes, le buckminsterfullerène C_{60} est le plus stable et ses propriétés sont les mieux connues.

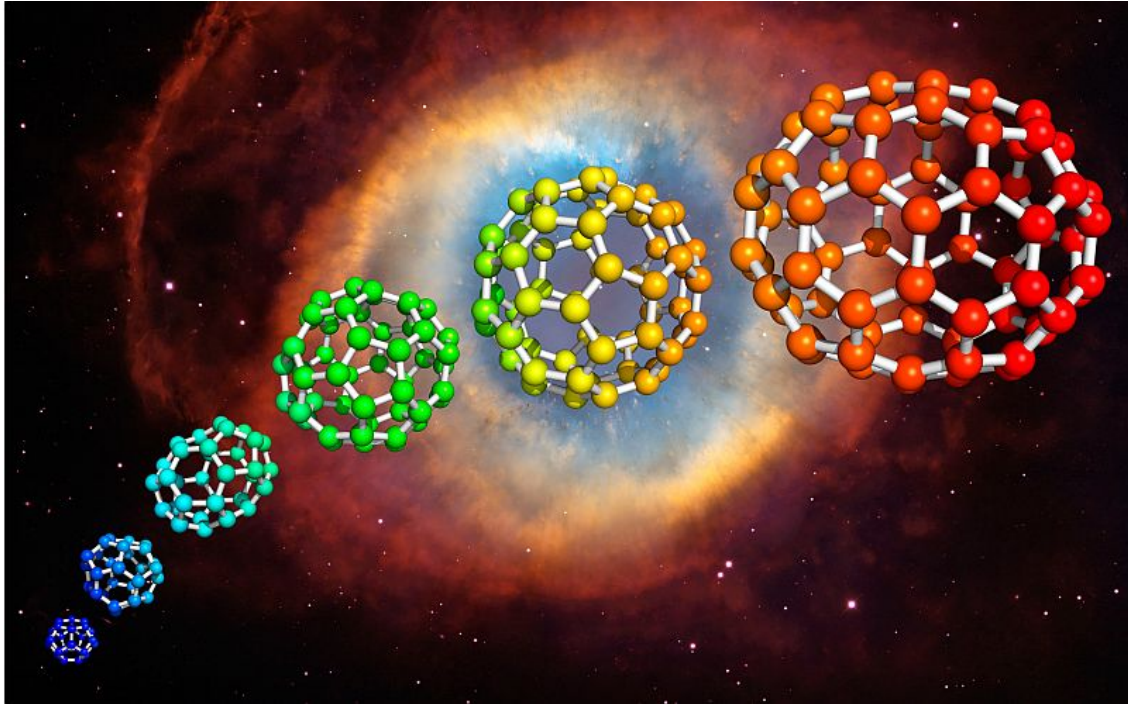


Figure 2 : Exemple de la "séquence magique" de fullerènes (de gauche à droite : C_{24} , C_{28} , C_{50} , C_{60} et C_{70}) prédits théoriquement par Kroto (1) et observés expérimentalement par Cox et al. (2). En fond l'image de la Nébuleuse Helix obtenue avec le télescope spatial Hubble. L'image est extraite du site du British Carbon Group (3).

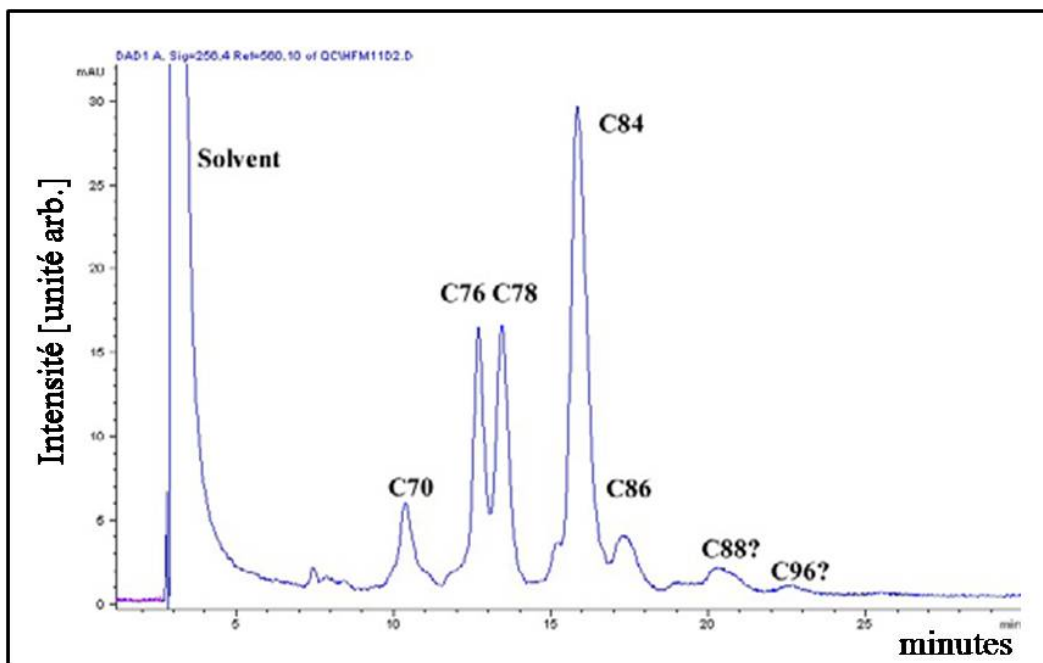


Figure 3 : Chromatogramme HPLC typique fourni par MER Corporation dans le cas d'un mélange de fullerènes de grandes tailles.

II. Le buckminsterfullerène C_{60}

L'architecte Buckminster Fuller a introduit dans un brevet, en 1954, une structure formée par un icosaèdre tronqué décrivant une cage sphéroïdale constituée par l'arrangement de 12 pentagones et 20 hexagones. C'est pourquoi des années plus tard la molécule de C_{60} , qui possède exactement cette géométrie, fut baptisée, en hommage, Buckminster fullerène.

La molécule C_{60} fut mise en évidence expérimentalement, avec les autres fullerènes, en 1985 par H.W. Kroto, R.E. Smalley et R.F. Curl (4), c'est d'ailleurs eux qui choisirent le nom de « fullerènes ». Ils reçurent le prix Nobel de chimie en 1996 pour cette découverte. En 1990, W. Krätschmer et al. (5) synthétisèrent du C_{60} pur ($\geq 95\%$) avec des quantités de l'ordre du gramme (de poudre). De nos jours, une poudre de C_{60} est produite par plusieurs sociétés de chimie avec une pureté supérieure à 99%, ce qui permet de l'étudier dans d'excellentes conditions. La production débute par l'évaporation d'un barreau de graphite dans une atmosphère d'hélium. Une suie est récupérée et est dissoute dans du benzène. Finalement, le solvant est séché par un chauffage modéré pour ne garder que le C_{60} . La société MER Corporation est la seule à posséder la licence de la méthode de production de Huffman – Krätschmer.

La géométrie de C_{60} est celle d'une sphère de rayon 3.55 Å, cette forme de ballon de football de taille microscopique lui vaut parfois le nom de « buckyball ». Plus précisément, c'est un icosaèdre tronqué, avec 120 transformations de symétries différentes, appartenant au groupe de symétrie ponctuel I_h . En plus de lui conférer une très grande stabilité, cette géométrie en fait un système parfait pour le développement de modèles théoriques, ce qui est une des raisons qui explique l'immense intérêt des chercheurs à son égard. En raison de son grand nombre d'électrons (240 électrons de valence) et de son grand nombre de modes de vibrations (174), le C_{60} est un système de référence pour l'investigation des mécanismes d'excitation, de couplage (électron/électron, électron/vibration) et de déclin dans un objet polyatomique complexe.

Chaque atome de carbone de la molécule possède quatre électrons de valence dont trois occupent les orbitales moléculaires de moindre énergie, formant les liaisons σ constituant la cage, et dont le quatrième occupe l'orbitale moléculaire de plus haute énergie formant les liaisons π .

La grande symétrie de la molécule conduit à des orbitales moléculaire hautement dégénérées. L'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie, HOMO, est 5 fois dégénérée et a une symétrie H_u . L'HOMO-1 est 9 fois dégénérée et a une symétrie $H_g + G_g$. L'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie, LUMO, est 3 fois dégénérée et a une symétrie T_u . La LUMO+1 est 3 fois dégénérée également et a une symétrie T_{1g} . La haute symétrie de C_{60} implique également que seulement 4 modes de vibrations actifs en IR, chacun 3 fois dégénérés, sont présents (T_{1u}) ce qui conduit à une spectroscopie IR simple, très caractéristique et identifiée très tôt par les spectroscopistes (6).

La molécule C_{60} est donc un système dont les propriétés sont relativement bien connues. Il nous sert de système de référence dans les expériences décrites dans la suite de ce document. Nous avons étudié la réponse du fullerène à une photoexcitation induite par différentes sources de lumière. Nous explorons une très large gamme de longueurs d'onde de l'IR lointain à l'XUV afin d'étudier les mécanismes de relaxations électroniques et nucléaires intervenant à différentes échelles de temps. Une brève introduction aux mécanismes mis en jeu dans nos études est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 :
Présentation des mécanismes
photoinduits

I. Présentation générale

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie par collision, photoexcitation ou de manière générale par interaction, elle sort de son état fondamental. Elle doit alors libérer cette énergie en excès. Cette réaction peut se traduire par l'éjection d'un électron (ionisation), d'un morceau de la molécule (fragmentation) ou par l'émission de photons (émission radiative). Les échelles de temps caractéristiques de chacun de ces processus peut être très différente selon la nature de la particule émise, l'énergie interne, le rôle que jouent les couplages entre degrés de libertés et suivant la molécule considérée. La nature de la relaxation dépend également du type d'excitation.

Dans le cas d'une photoexcitation, l'énergie des photons utilisés joue un rôle crucial dans la réponse de la molécule. L'observation de l'ionisation ou de la fragmentation d'une molécule implique que l'énergie de photon(s) absorbée est supérieure à son seuil d'émission (IP) de l'électron ou du fragment. Par conséquent, dans le cas des fullerènes (avec par exemple le potentiel d'ionisation de C_{60} à 7.6 eV), une excitation dans l'XUV impliquera qu'un processus à un photon suffit à ioniser la molécule là où une ionisation par un rayonnement IR sera obligatoirement multiphotonique. Dans ce dernier cas cela signifie que le rayonnement laser doit être suffisamment intense.

II. Excitation et ionisation à un photon

En mécanique quantique, l'excitation à un photon est décrite par une transition entre un état initial i , vers un état final j , induite par le couplage entre la matière et le rayonnement. Dans l'approximation dipolaire, l'amplitude de transition D s'écrit simplement :

$$D_{ij} \propto \langle i | \hat{D} | j \rangle \quad (I.2.1)$$

\hat{D} désignant l'opérateur dipolaire électrique. La probabilité de la transition est proportionnelle au module carré de D_{ij} .

Lorsque l'état final appartient au continuum d'ionisation, la probabilité d'ionisation vers un état d'énergie \mathcal{E} , de moment angulaire l et moment magnétique m peut être réécrite :

$$P(i, \varepsilon) \propto \left| \langle i | \hat{D} | \varepsilon, l, m \rangle \right|^2 \rho(\varepsilon) \quad (\text{I.2.2})$$

avec $\rho(\varepsilon)$ la densité d'état.

Cette transition détermine le spectre d'énergie cinétique de la particule. En développant l'état initial et l'état final sur la base des harmoniques sphériques, la fonction d'onde de l'électron du continuum sera décrite par une superposition d'ondes partielles qui détermineront la distribution angulaire de la vitesse de la particule.

La distribution angulaire de photoélectrons est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β défini par :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{\sigma_{total}}{4\pi} [1 + \beta P_2 \cos(\theta)] \quad (\text{I.2.3})$$

où σ_{total} est la section efficace de photoionisation totale. P_2 est le second polynôme de Legendre. Ainsi $-1 \leq \beta \leq 2$ et lorsque $\beta = 0$ l'émission est isotrope. Si $\beta = -1$, les photoélectrons sont émis perpendiculairement à la polarisation du laser.

III. Excitation multiphotonique et ionisation cohérente

Dans le cas d'une excitation multiphotonique, le champ laser doit être suffisamment intense. Lorsque l'on souhaite obtenir une excitation cohérente intense, nous avons recours à des impulsions de lumière courtes et intenses. Dans ce cas, on parle d'ionisation ultrarapide en champ fort. Ce type de mécanisme a été largement étudié dans le cas des atomes. Une idée clef de ces mécanismes est que le champ électrique lumineux est de force comparable à l'interaction responsable de la cohésion entre électrons et noyaux. Autrement dit, l'impulsion laser peut ne pas être une simple perturbation du système. Le champ électrique intense crée une perturbation du système quantique, décalant les valeurs propres de l'énergie. Notons que lorsque le champ évolue temporellement le système subit un effet Stark alternatif, dénommé décalage AC-Stark.

Le mécanisme d'éjection d'électrons dépend fortement du système étudié et des propriétés de l'impulsion lumineuse. Habituellement, on distingue deux régimes d'ionisation : l'ionisation multiphotonique et l'ionisation tunnel. Ces régimes sont regroupés sous le terme

générique d'ionisation au dessus du seuil (Above Threshold Ionisation : ATI). Pour déterminer dans quel régime on se trouve on introduit le paramètre de Keldysh (γ) :

$$\gamma = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}} = \sqrt{\frac{2IP\omega_L^2}{I_L}} \quad (I.2.4)$$

où, en unité atomique, I_L est l'intensité laser et ω_L sa fréquence, U_p est le potentiel pondéromoteur qui correspond à l'énergie moyenne d'oscillation acquise par un électron libre dans le champ électrique de l'onde incidente, IP est le potentiel d'ionisation du système.

Le paramètre de Keldysh compare le temps tunnel à la période d'oscillation du champ laser. Si la période d'oscillation est suffisamment longue l'électron aura le temps de traverser la barrière de potentiel ($\gamma \ll 1$) et l'ionisation tunnel domine. Dans le cas contraire, c'est-à-dire si cette période est trop courte par rapport au temps tunnel, alors l'ionisation multiphotonique dominera ($\gamma > 1$). Cette séparation entre tunnel et multiphoton est une première approximation de la réalité qui souvent donne une bonne intuition des mécanismes que l'on observe, en réalité la séparation entre les deux mécanismes dépend de différents paramètres dont une description plus détaillée est donnée par M. Ivanov en termes de transition adiabatique et non adiabatique (8).

En 1979, Agostini et al. (9) ont montré l'existence des mécanismes multiphotonique d'ionisation au dessus du seuil, en mesurant le spectre d'énergie des photoélectrons dans lesquels des pics séparés par l'énergie d'un photon apparaissent.

Si l'on se place dans un régime laser où une excitation multiphotonique conduit à une ionisation ATI, on observe un effet non négligeable de l'énergie pondéromotrice suivant la durée d'impulsion utilisée. Cet effet vient du fait que le potentiel d'ionisation d'un atome croît en présence d'un champ intense de U_p (10) et par conséquent l'énergie cinétique des photoélectrons est réduite de la même quantité.

Or, dans le cas d'une impulsion laser longue, c'est-à-dire lorsque la durée de l'impulsion laser est plus longue que le temps pris par le photoélectron pour quitter le volume d'interaction, ce dernier quitte donc le champ laser alors que le champ est encore présent. Cela permet à l'électron de compenser la réduction de son énergie cinétique initiale par la conversion de l'énergie pondéromotrice dans le champ laser en énergie cinétique. La position des pics ATI dans le spectre d'énergie est donnée par :

$$E_{longue} = (n + s)\hbar\omega - IP \quad (I.2.5)$$

où n est le nombre minimum de photons avec l'énergie $\hbar\omega$ nécessaire au dépassement du potentiel d'ionisation IP , et $s = 0,1,2\dots$ est le nombre de photons absorbé par l'atome au dessus du seuil d'ionisation et par conséquent le nombre d'ordre ATI. Dans le cas des impulsions longues il n'y a pas de décalage pondéromoteur.

Inversement, dans un régime à impulsion courte (i.e. quand la durée de l'impulsion laser ionisante est plus courte que le temps pris par un photoélectron pour quitter le volume d'interaction, typiquement en dessous de 1 ps) les électrons ne reçoivent aucune énergie du champ laser après l'ionisation, et donc les pics ATI dans le spectre d'énergie sont décalés vers les plus faibles énergies par la valeur du potentiel pondéromoteur U_p :

$$E_{courte} = (n + s)\hbar\omega - IP - U_p \quad (I.2.6)$$

Ainsi la compensation ou non de l'énergie pondéromotrice affecte la position des pics ATI dans un spectre en énergie des photoélectrons et dans le cas d'une impulsion courte le spectre d'énergie présente directement l'énergie cinétique de l'électron au moment de l'ionisation.

Dans un spectre d'énergie des photoélectrons émis, les électrons de plus basse énergie obtenus peuvent être décrits par une théorie de l'ionisation semi-classique, dans laquelle on considère le mouvement classique de l'électron libre oscillant dans le champ laser après son émission avec une impulsion nulle (11, 12). L'énergie cinétique maximale que l'électron peut alors acquérir grâce au mouvement classique dans le champ laser est égale à $2U_p$ et désignée sous le terme de « cut-off ». De ce fait, l'apparition sur le spectre d'énergie cinétique d'électrons d'énergies supérieures à $2U_p$ ne peut pas être expliquée par la théorie semi-classique. Pour expliquer la production d'électrons d'énergies allant jusqu'à $10U_p$ (13), l'interaction de l'électron libre avec l'ion parent durant l'ionisation doit être prise en compte, on parle de rediffusion (ou re-scattering).

Un autre effet du champ laser intense a été étudié par Freeman et al. (14), qui démontrèrent qu'en régime à impulsions courtes chacun des pics ATI à basse énergie se sépare en une série de pics étroits. Ces sous-structures sont liées aux états de Rydberg de l'atome. De manière similaire au potentiel d'ionisation, l'énergie des états de Rydberg augmente sous l'effet du potentiel pondéromoteur du champ laser intense (décalage AC-Stark). Quand le décalage

Stark des niveaux de Rydberg devient résonnant avec un nombre entier de photons du laser, une ionisation accrue par résonance survient, on parle de résonances de Freeman.

Ces mécanismes sont largement étudiés dans le cas des atomes, par contre l'ionisation en champ fort de molécules est évidemment plus complexe à décrire et à analyser. A priori, pour décrire de manière précise les processus d'excitation et de déclin de molécules soumises à un champ laser externe, il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps en incluant tous les degrés de liberté des molécules. Or un tel calcul TDSE *ab initio* est très complexe. En conséquence, le plus souvent on utilise une description approchée. Un des modèles les plus utilisés dans le cas de l'ionisation tunnel est le modèle Ammosov – Delone - Krainov (ADK) (15). A la base, ce modèle considère un système de type hydrogène ionisé dans un champ électrique statique. Des modifications sont apportées à l'atome afin de prendre en compte les autres électrons du système. La théorie ADK est basée sur la forte dépendance du rendement d'ionisation par rapport au potentiel d'ionisation. Ce modèle analytique simple permet d'obtenir le rendement d'ionisation d'atomes et de molécules en bon accord avec les mesures expérimentales (16, 17). Dans la référence (17) Kjeldsen et al. présentent certaines limitations à la théorie MO-ADK (i.e. molecular-ADK) telles qu'un mauvais accord avec les résultats expérimentaux si ceux-ci ne sont pas obtenus avec une intensité laser correspondant à un régime strictement tunnel. De même, la distribution angulaire des électrons émis n'est pas correctement décrite en MO-ADK, en dehors de la situation dans laquelle l'ionisation se fait préférentiellement le long de l'axe de polarisation du laser.

Un second modèle cité dans cette référence, et couramment utilisé, est l'approximation en champ fort (Strong Field Approximation : SFA) qui permet d'obtenir le spectre d'énergie des électrons émis ainsi que leur distribution angulaire. D'abord développé par Keldysh pour décrire l'ionisation en champ fort de l'atome d'hydrogène (7) il fut ensuite étendu afin, par exemple, de prendre en compte la structure moléculaire (18), ou l'effet du potentiel de Coulomb à longue distance (19) (on parle de correction Coulombienne, notée CCSFA). Dans ce document, un calcul SFA sera présenté partie II Chapitre 1. Il nous a permis de décrire l'ionisation en champ fort d'atomes de Xénon métastables.

Une autre approche pour décrire l'ionisation en champ fort de molécules est de résoudre la TDSE dans l'approximation d'un seul électron actif (Single Active Electron : SAE). Cette approximation part de l'hypothèse que le champ électrique interagit « doucement » avec l'électron le moins lié, c'est-à-dire que lorsque l'électron le moins lié est placé dans un état excité, la probabilité de voir cet électron à nouveau excité et/ou ionisé est plus importante que

la probabilité de voir un second électron être excité. Dans ce document, la résolution de la TDSE dans l'approximation SAE à l'aide d'une méthode B-spline sera présentée Partie II Chapitre 2. Cette méthode nous a permis de décrire l'ionisation en champ fort de molécules C_{60} (ionisation multi-photonique). La complexité de la molécule (électrons et noyaux) sera prise en compte au travers d'un potentiel effectif obtenu à partir d'un calcul dans l'approximation de la densité locale (LDA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et d'un modèle de Jellium sphérique. Le modèle a été développé par Eric Cormier (Université Bordeaux 1 CELIA, Talence, France) et Paul-Antoine Hervieux (IPCMS, Strasbourg, France).

IV. Excitation multiphotonique et ionisation incohérente.

Le processus ATI, pour lequel de nombreux résultats seront présentés dans ce document, est un processus que l'on considère le plus souvent à un seul électron actif et où cet électron absorbe plus d'énergie qu'il ne lui est strictement nécessaire pour passer la barrière de potentiel. C'est donc un processus d'émission directe. On discutera dans ce document de la validité d'une approximation à un seul électron actif dans le cas où la molécule considérée possède un très grand nombre d'électrons équivalents comme c'est le cas pour la molécule C_{60} .

Lors d'une excitation multiphotonique, l'absorption de photons peut intervenir de manière simultanée (non-séquentielle) ou au contraire en plusieurs étapes (séquentielle). Durant ces étapes, il est possible que d'autres degrés de libertés du système interviennent et impliquent une redistribution de l'énergie sur une partie ou sur l'ensemble de l'édifice moléculaire. Au cours, ou à la suite, de cette redistribution, l'énergie accumulée par la molécule peut être transférée à un électron et conduire à l'ionisation. Ce mécanisme est analogue à un processus d'autoionisation dans un système moléculaire simple (électronique ou vibrationnelle).

Les travaux de E. E. B. Campbell et al. (20) ont montré que lorsque l'on augmente la durée de l'impulsion laser qui photoexcite un fullerène, la complexité de la molécule ne pouvait plus être négligée, en ce sens que les autres degrés de liberté de la molécule vont alors jouer un rôle.

Au bout de quelques dizaines de femtosecondes les interactions entre électrons entrent en jeu, le grand nombre d'électrons de la molécule complexe doit alors être pris en compte dans les calculs. On ne peut donc plus se placer dans l'approximation à un seul électron actif. La

redistribution de l'énergie des photons absorbée sur tous les degrés de liberté électroniques conduit à une thermalisation du nuage d'électrons. Ce gaz d'électrons chaud peut à son tour émettre de manière statistique un électron, on parle alors d'ionisation thermoélectronique. Notons que l'on considère toujours un processus d'excitation et de déclin purement électronique.

Au bout de quelques centaines de femtosecondes les couplages entre électrons et vibrations entrent en jeu. La thermalisation des vibrations de la molécule est par contre beaucoup plus longue. Lorsque la molécule est vibrationnellement "chaude", les degrés de liberté vibrationnels peuvent transmettre une partie de l'énergie aux électrons ce qui peut conduire à l'émission statistique d'un électron, au bout de plusieurs nanosecondes voir microsecondes, on parle alors d'ionisation thermoionique. Par contre, du fait de l'échauffement des vibrations du système l'ionisation n'est pas le seul processus de relaxation possible : le processus de dissociation par exemple lui fait fortement concurrence.

Une ionisation thermoionique peut intervenir à la suite d'une excitation directe des vibrations de la molécule. Dans ce cas l'excitation peut être résonnante vibrationnellement, suivit d'une thermalisation du bain vibrationnel qui mène à l'éjection thermique de l'électron ou/et à une dissociation.

A) Excitation vibrationnelle résonante

1) Vibrations dans une molécule diatomique :

Une description en mécanique quantique des vibrations moléculaires est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\varphi(r, R) = E\varphi(r, R) \quad (I.2.7)$$

avec l'opérateur Hamiltonien \hat{H} , la fonction d'onde φ du système et la valeur propre de l'Hamiltonien E . R et r sont respectivement les coordonnées de l'électron et du noyau (dans le cas d'une molécule à un seul électron actif).

Si l'on se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et du modèle de l'oscillateur harmonique pour une molécule diatomique composée de deux atomes de masses m_1 et m_2 et donc de masse réduite :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (I.2.8)$$

l'équation de Schrödinger pour les noyaux est résolue avec l'Hamiltonien :

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_n = \frac{1}{2} \mu \dot{q}^2 + \frac{1}{2} k q^2 \quad (I.2.9)$$

avec q le déplacement des noyaux de leur position d'équilibre, k la constante de force de vibration et μ la masse réduite.

Les valeurs propres sont :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (I.2.10)$$

où la fréquence de vibration est :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (I.2.11)$$

et où v est le nombre quantique de vibration et peut avoir les valeurs 0, 1, 2,...

Dans ce modèle approché le potentiel est infini ce qui signifierait que la molécule ne se brise jamais quelle que soit la distance entre ces protons. De plus, les niveaux d'énergie vibrationnelle sont équidistants ce qui peut s'avérer vrai pour les niveaux proches de la position d'équilibre mais pas pour ceux plus hauts en énergie. On a donc utilisé le potentiel de Morse (21) :

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 + V(r_e) \quad (I.2.12)$$

où r est la distance entre atomes, r_e est la longueur de la liaison à l'équilibre, D_e est la profondeur du puits et le paramètre a est défini tel que $a = \sqrt{k_e/2D_e}$ avec k_e la constante de force au minimum du puits.

Les valeurs propres dans cette approximation anharmonique deviennent :

$$E_v = h\nu_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{I.2.13})$$

où ν_e est la fréquence correspondant à la correction au premier ordre pour l'anharmonicité. L'amplitude de l'anharmonicité est donnée par le produit $\nu_e x_e$. Ainsi, le potentiel a une asymptote et peut décrire la dissociation de la molécule et les niveaux vibrationnels ne sont plus équidistants mais sont de plus en plus proches en énergie.

2) Vibrations dans une molécule non linéaire à N atomes ($N \gg 2$) :

Une molécule non linéaire de N atomes possède $3N-6$ degrés de liberté vibrationnels donc chaque degré de liberté d'une molécule polyatomique a son « propre » oscillateur. Ainsi, tout mouvement vibrationnel de la molécule peut être décrit par une combinaison linéaire des modes normaux.

Les transitions entre les niveaux vibrationnels induites par la radiation peuvent provoquer des changements dans la distribution de charge induisant un moment dipolaire. Selon la symétrie du mode considéré l'excitation est possible ou non. Les modes de vibrations associés à cette modification sont appelés IR-actifs et ceux où le moment de transition dipolaire ne change pas sont appelés IR-inactifs.

3) Infrared multiphoton excitation (IR-MPE) :

Une excitation vibrationnelle se fait au moyen de rayonnement infrarouge. Les résonances vibrationnelles correspondent à des longueurs d'onde qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Les lasers à électrons libres infrarouges tels que FELIX ou FELICE délivrent un rayonnement accordable dans ce spectre. Ils nous permettent d'exciter les molécules de façon multiphotonique. Dans ce cas la molécule absorbe un grand nombre de photons de même longueur d'onde et peut atteindre le seuil d'ionisation ou de dissociation. La voie de déclin choisie dépend du taux d'émission de chacune des voies en compétition. Si l'ionisation a un taux plus élevé que celui de la dissociation, alors le processus d'émission d'un électron sera privilégié par la molécule et le spectre infrarouge de cette molécule donnée peut être enregistré au moyen de l'ionisation multiphotonique valorisée par résonance infrarouge (Infrared Resonant Enhanced MultiPhoton Ionisation : IR-REMPI). C'est le cas des

fullerènes, comme nous en discuterons par la suite. Si à l'inverse, la dissociation est privilégiée par rapport à l'ionisation, le spectre infrarouge d'une molécule donnée peut être enregistré au moyen de la dissociation multi photonique par spectroscopie infrarouge (Infrared Multiple Photon Dissociation : IR-MPD).

La structure temporelle des FEL est constituée d'une série de micro impulsions séparées d'une nanoseconde et cadencées au GHz. Lorsque la longueur d'onde du laser correspond à un mode IR-actif de la molécule, le mode de vibration résonnant absorbe un voire plusieurs photons pendant une micro impulsion. Du fait du grand nombre de degrés de liberté d'une molécule telle qu'un fullerène, l'énergie absorbée est redistribuée en quelques centaines de femtosecondes sur tout l'édifice de la molécule durant l'intervalle entre deux micros impulsions. Le mode vibrationnel excité retourne à l'état fondamental. La molécule peut alors à nouveau absorber des photons à la longueur d'onde résonante durant la prochaine micro impulsion. Cette énergie sera elle aussi redistribuée, ainsi de suite jusqu'à ce que le grand nombre de photons absorbés permette à la molécule d'atteindre le seuil d'ionisation ou de dissociation. On a donc une excitation multiphotonique séquentielle, puisque que FELICE délivre un train d'impulsions ce qui laisse un certain laps de temps à la molécule pour redistribuer l'énergie absorbée pendant une impulsion avant la prochaine impulsion et donc la prochaine absorption.

On voit que, suite à l'excitation résonnante et multiphotonique, l'énergie déposée est redistribuée sur l'ensemble de la molécule, ce qui engendre des mécanismes de relaxation statistiques. La description de tels mécanismes nécessite une théorie microscopique propre aux systèmes de taille finie. Une des approches possibles est présentée dans la suite.

B) Modèle du Bilan Détaillé

La description de l'émission statistique d'un électron par une molécule se fait à l'aide du modèle de V. Weisskopf (22) développé en 1937, qui est basé sur la relation de la balance détaillée. Ce modèle fut d'abord utilisé en physique nucléaire pour décrire la probabilité d'émission d'un neutron ou d'une particule chargée par un noyau fortement excité. La grande généralité de ce modèle créé dans le cadre de la physique nucléaire a permis à P.C. Engelking (23) puis à K. Hansen, J.U. Andersen et E. Bonderup (24, 25) de l'adapter afin de décrire la relaxation de molécules et d'agrégats par émission de photons, d'électrons ou de fragments. Le modèle de la balance détaillée est à la base des simulations des processus d'ionisation statistique d'une molécule complexe excitée présentés dans cette thèse.

1) Postulat statistique d'évolution

Considérons un système isolé dans un ensemble microcanonique, c'est-à-dire sans échange d'énergie ou de matière avec l'extérieur. On note I ses états microcanoniques possibles. A un instant t donné, on note P_I l'ensemble des probabilités du système de se trouver dans chacun des états I possibles. La probabilité de transition par unité de temps de l'état I vers l'état m est notée k_{Im} . On peut écrire la relation du bilan détaillé :

$$k_{Im}P_m = k_{mI}P_I \quad (\text{I.2.14})$$

Cette équation signifie qu'à l'équilibre à un instant t , le peuplement de l'état I à partir de l'état m est exactement compensé par son dépeuplement vers ce même état.

2) Application à l'émission d'un électron

Le processus de relaxation de la molécule parent considéré dans la démonstration qui suit est l'ionisation. Le système parent d'énergie comprise entre E et $E + dE$ a une probabilité (par unité de temps) $k(E, \epsilon)d\epsilon$ d'émettre un électron d'énergie cinétique comprise entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$. L'énergie E_d qui subsiste dans le système fils est égale à $E_d = E - IP - \epsilon$, avec IP le potentiel d'ionisation. Dans le cas de l'ionisation, l'équation (I.2.14) devient:

$$k_{\text{émission}}\rho_{\text{parent}} = k_{\text{attachement}}\rho_{\text{produit}} \quad (\text{I.2.15})$$

avec k les taux différentiels et ρ les densités d'états.

Dans un volume V , le taux d'attachement caractérise la collision du système fille avec l'électron de masse m et d'énergie cinétique ϵ . Il dépend surtout de la section efficace de capture $\sigma(\epsilon)$ et est défini par :

$$k_{\text{attachement}}(\epsilon) = \sigma(\epsilon) \left(\frac{2\epsilon}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{V} \quad (\text{I.2.16})$$

La section efficace de capture $\sigma(\epsilon)$ dépend la molécule considérée. Dans le cas des fullerènes on se placera dans une géométrie sphérique et la section efficace sera liée à un potentiel coulombien.

La densité d'état ρ_{parent} liée à la molécule parent dépend de l'énergie interne de la molécule E , par la suite on la notera $\rho(E)$. La densité d'état $\rho_{produit}$ est le produit de la densité d'état du système fille après émission $\rho(E - IP - \varepsilon)$ par la densité d'état de l'électron $\rho_{cinétique}(\varepsilon)$. Cette dernière est décrite comme la densité d'une particule d'énergie cinétique ε dans un volume V :

$$\rho_{cinétique}(\varepsilon) = \frac{g\sqrt{2V}}{2\pi^2\hbar^3} m^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (I.2.17)$$

où g est la dégénérescence du spin (pour l'électron $g = 2$) et \hbar la constante de Planck.

En insérant les équations (I.2.16) et (I.2.17) dans l'équation (I.2.15), on obtient le taux différentiel d'émission d'un électron par un système isolé :

$$k(E, \varepsilon) = \frac{2m\sigma(\varepsilon)}{\pi^2\hbar^3} \varepsilon \frac{\rho(E - IP - \varepsilon)}{\rho(E)} \quad (I.2.18)$$

A partir de cette relation il est possible de déterminer, avec $g(E)$ la distribution d'énergie interne de l'ensemble des molécules contribuant au processus d'émission, le spectre d'énergie cinétique des particules émises:

$$P(\varepsilon, t) \propto \int g(E) k(E, \varepsilon) \exp(-K_{tot}(E)t) dE \quad (I.2.19)$$

Ce spectre est dépendant du temps, ainsi en utilisant expérimentalement des portes temporelles de détection l'on pourra suivre l'évolution du processus d'ionisation au cours du temps. Au travers de la compétition de l'ionisation avec d'autres mécanismes de désexcitation mis en jeu aux mêmes échelles de temps, tels que la dissociation ou l'émission de photon, les spectres nous apportent également des informations sur ces processus. Cette compétition est introduite dans le calcul par l'intermédiaire du taux total de déclin K_{tot} qui est la somme de tous les taux de désexcitation des processus mis en jeu.

Par intégration sur ε , on obtient le taux de déclin qui décrit la durée de vie du système à l'énergie interne E .

$$K_i(t) = \int_0^{E_i(t)-IP_i} k_i(E_i(t), \varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{I.2.20})$$

Ce taux détermine le déclin en fonction du temps de molécules excitées qui vont se désexciter en émettant un électron d'énergie cinétique ε .

Ces dernières formules sont très générales. Les caractéristiques du système choisi sont contenues dans la section efficace d'attachement électronique et dans les densités d'état. Elles sont à la base de nos simulations des processus d'ionisation thermoélectronique et thermoïonique de fullerènes. Le développement du calcul ainsi que les paramètres choisis pour chaque fullerène seront donnés dans les chapitres correspondant à l'étude de chaque processus. Notons que la différence, que nous discuterons, entre ces deux processus est principalement la prise en compte de l'évolution temporelle de l'énergie interne E de la molécule parent dans le calcul de l'émission thermoélectronique et non dans le calcul de l'émission thermoïonique.

Chapitre 3 :
Velocity Map Imaging

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales pour l'étude de la réponse d'une molécule à une excitation lumineuse par spectrométrie d'électrons (TOF, bouteille magnétique, etc...). Notre équipe a choisi depuis plusieurs années d'utiliser l'imagerie de photoélectrons ou de photoions. Cette méthode donne accès à des cartes de la distribution angulaire des vitesses des électrons ou des ions. Notons que ce choix implique que les propriétés des électrons et des ions sont nos observables, par conséquent pour obtenir des informations sur les propriétés physiques d'une molécule il nous faut obligatoirement l'ioniser ou la fragmenter. Notons que d'autres approches permettent de mesurer, par exemple, l'absorption de photons.

Après un développement technologique débuté avec la mise au point de l'imagerie de photoions par D. W. Chandler et al. (26) puis du premier spectromètre à imagerie d'électrons par H. Helm et al. en 1993 (27), et s'étalant sur plusieurs années, le spectromètre Velocity Map Imaging existe actuellement dans une version simple et flexible (Figure 1 et 2). Récemment, une analogie entre la propagation des électrons et des rayons lumineux nous a permis d'obtenir un modèle analytique capable de décrire quantitativement le fonctionnement d'un spectromètre VMI standard ou amélioré d'une lentille d'agrandissement ainsi que d'en prévoir les propriétés (28). Cette dernière version a été utilisée pour observer des photoélectrons très lents. Le modèle utilisé dans toutes les expériences présentées dans cette thèse a été conçu suivant la géométrie standard proposée par Eppink et Parker (29).

La cartographie des vitesses de particules chargées repose sur la projection des sphères de vitesse, dites sphères de Newton, sur un détecteur sensible en position. Si l'on considère un système ponctuel émettant un électron avec une certaine énergie cinétique à un instant t , et que l'on attend pendant un temps dt , alors à l'instant $t+dt$ l'électron se trouvera sur une sphère dont le rayon sera proportionnel à la vitesse de l'électron (et donc à la racine carré de l'énergie cinétique). Si l'on projette cette sphère à l'aide d'un champ électrique suffisamment élevé, les électrons sont dirigés vers le détecteur avec des trajectoires quasi-paraboliques pour lesquelles l'approximation balistique reste valable. Dans cette approximation, une méthode mathématique appelée « inversion » permettra de reconstruire la distribution en 3D des vitesses initiales des particules émises (module et angle) à partir de la projection 2D mesurée.

Les électrons sont accélérés au moyen d'un champ électrique créé par trois électrodes sans grilles formant une lentille électrostatique. Comme ces électrodes ne possèdent pas de grilles, le champ créé est inhomogène, ce qui a pour effet de focaliser le faisceau d'électrons. Ainsi les électrons émis avec le même vecteur vitesse mais issus de positions initiales différentes arriveront à la même position sur le détecteur. Il en va de même pour toutes particules

identiquement chargées, de même masse et de même vecteur vitesse. Précisons que la focalisation spatiale est obtenue lorsque les différentes tensions appliquées aux électrodes sont judicieusement choisies. Dans nos expériences, l'électrode la plus proche du détecteur est toujours mise à une tension nulle, donc c'est le rapport de tension entre les deux autres électrodes, nommées « repeller » et « extractor », qui nous permettra la focalisation. Le VMI nous permet donc d'enregistrer des images, constituées de l'accumulation des électrons mesurés avec une bonne résolution malgré l'utilisation de sources (de molécules et de lumière) ayant des extensions spatiales de l'ordre du mm³. Notons que la focalisation des particules fonctionne très bien dans le plan parallèle aux électrodes par contre perpendiculairement aux électrodes le champ varie rapidement et par conséquent la dispersion de vitesse est mal compensée. Il faut donc utiliser un faisceau laser bien focalisé.

Le détecteur sensible en position est composé de galettes de micro canaux fonctionnant comme des multiplicateurs d'électrons, suivies d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD. L'écran de phosphore convertit le courant d'électrons en signal lumineux qui est enregistré par le capteur CCD de la caméra. Afin d'enregistrer la position de l'électron détecté, une routine de « comptage » est utilisée, dans laquelle le point lumineux de l'écran de phosphore correspondant à la position d'un électron, est remplacé par un « coup » à la position du pixel central du point de lumière. Ainsi, le barycentre du point de lumière est ramené à un seul pixel de la caméra CCD. Afin de suivre la distribution d'énergie cinétique des électrons dans le temps, la détection est synchronisée avec les impulsions du laser à l'aide d'un interrupteur qui délivre la haute tension appliquée sur le détecteur sensible en position.

Après accumulation de plusieurs dizaines de milliers d'électrons, une image est obtenue. La distribution de vitesse des particules est reconstruite par une méthode d'inversion de type « Onion Peeling » (30), par une inversion d'Abel (31), par une inversion de type pBasex (32), ou par une inversion itérative (33).

Le détecteur VMI, en photo ci-dessous, a été conçu dans notre laboratoire en utilisant des galettes à micro-canaux et un écran de phosphore de la société Hamamatsu. La résolution du détecteur est de $E/\Delta E \approx 1\%$. Les galettes micro-canaux ont un diamètre effectif de 40 mm, l'écran phosphore est de même diamètre. Les électrodes ont un diamètre de 88 mm et un diamètre intérieur de 66 mm.

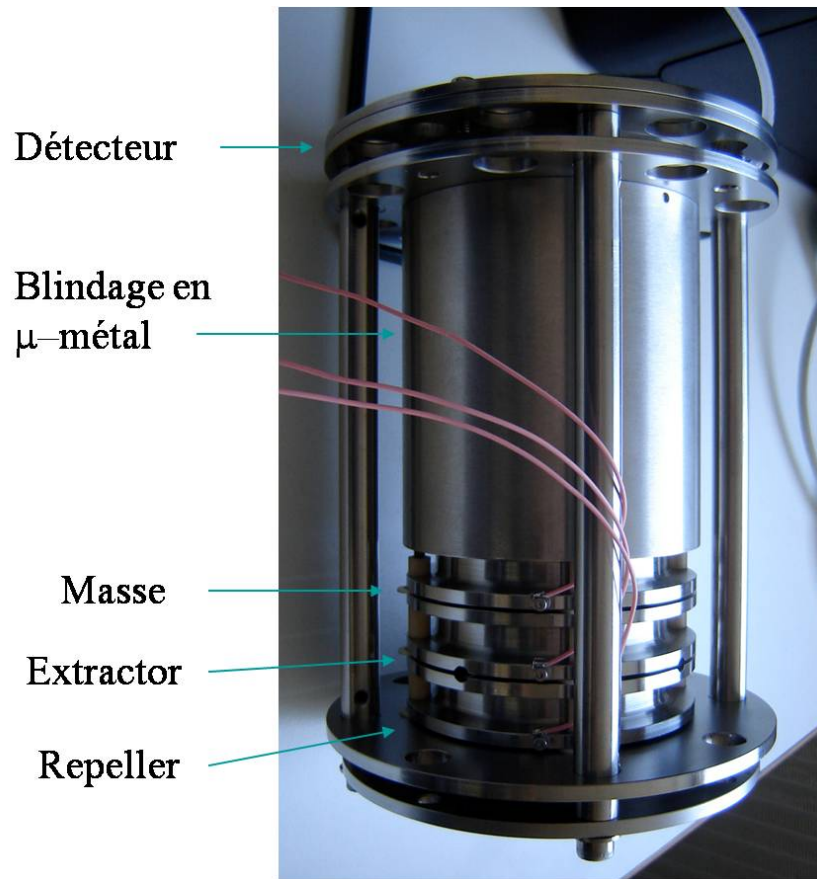


Figure 1 : Photographie d'un spectromètre VMI.

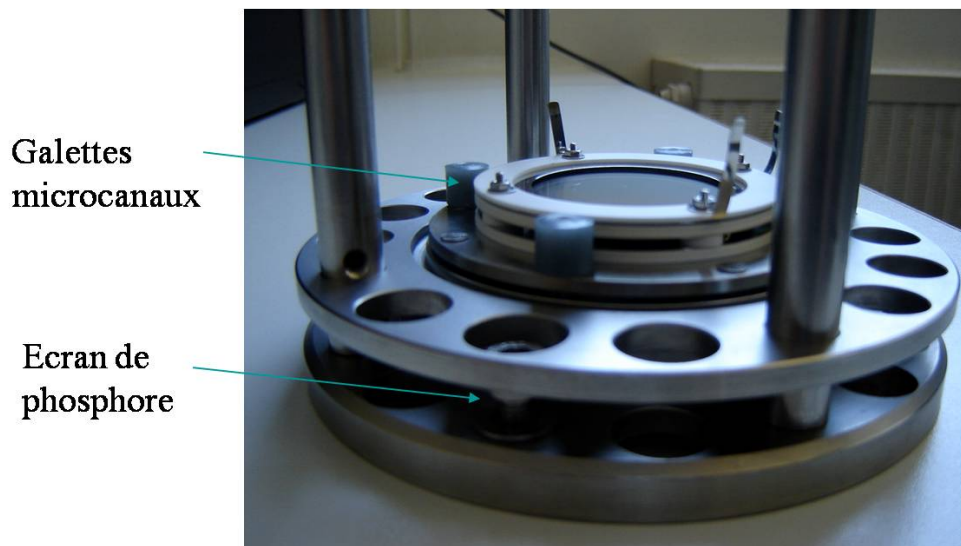


Figure 2 : Photographie du détecteur sensible en position.

Bibliographie

1. H. W. Kroto, The Stability Of The Fullerenes C-24, C-28, C-32, C-36, C-50, C-60 And C-70. *Nature* **329**, 529 (Oct, 1987).
2. D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, Carbon Clusters Revisited - The Special Behavior Of C-60 And Large Carbon Clusters. *Journal of Chemical Physics* **88**, 1588 (Feb, 1988).
3. The British Carbon Group of the Royal Society of Chemistry, Institute of Physics, and Society of Chemical Industry. <http://www.britishcarbon.co.uk/>.
4. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162 (1985).
5. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Solid C-60 - A New Form Of Carbon. *Nature* **347**, 354 (Sep, 1990).
6. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, The Infrared And Ultraviolet-Absorption Spectra Of Laboratory-Produced Carbon Dust - Evidence For The Presence Of The C-60 Molecule. *Chemical Physics Letters* **170**, 167 (Jul, 1990).
7. L. V. Keldysh, Ionization In Field Of A Strong Electromagnetic Wave. *Soviet Physics JETP-USSR* **20**, 1307 (1965).
8. M. Y. Ivanov, M. Spanner, O. Smirnova, Anatomy of strong field ionization. *Journal of Modern Optics* **52**, 165 (Jan-Feb, 2005).
9. P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N. K. Rahman, Free-Free Transitions Following 6-Photon Ionization Of Xenon Atoms. *Physical Review Letters* **42**, 1127 (1979).
10. P. H. Bucksbaum, R. R. Freeman, M. Bashkansky, T. J. McIlrath, Role Of The Ponderomotive Potential In Above-Threshold Ionization. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **4**, 760 (May, 1987).
11. T. F. Gallagher, Above-Threshold Ionization In Low-Frequency Limit. *Physical Review Letters* **61**, 2304 (Nov, 1988).
12. P. B. Corkum, N. H. Burnett, F. Brunel, Above-Threshold Ionization In The Long-Wavelength Limit. *Physical Review Letters* **62**, 1259 (Mar, 1989).
13. K. J. Schafer, B. Yang, L. F. Dimauro, K. C. Kulander, Above Threshold Ionization Beyond The High Harmonic Cutoff. *Physical Review Letters* **70**, 1599 (Mar, 1993).
14. R. R. Freeman *et al.*, Above-Threshold Ionization With Subpicosecond Laser-Pulses. *Physical Review Letters* **59**, 1092 (Sep, 1987).
15. M. V. Ammosov, N. B. Delone, V. P. Krainov, Tunnel Ionization Of Complex Atoms And Atomic Ions In A Varying Electromagnetic-Field. *Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki* **91**, 2008 (Dec, 1986).

16. X. M. Tong, Z. X. Zhao, C. D. Lin, Theory of molecular tunneling ionization. *Physical Review A* **66**, 11 (Sep, 2002).
17. T. K. Kjeldsen, C. Z. Bisgaard, L. B. Madsen, H. Stapelfeldt, Influence of molecular symmetry on strong-field ionization: Studies on ethylene, benzene, fluorobenzene, and chlorofluorobenzene. *Physical Review A* **71**, 12 (Jan, 2005).
18. J. Muth-Bohm, A. Becker, F. H. M. Faisal, Suppressed molecular ionization for a class of diatomics in intense femtosecond laser fields. *Physical Review Letters* **85**, 2280 (Sep, 2000).
19. G. Duchateau, E. Cormier, R. Gayet, Coulomb-Volkov approach of ionization by extreme-ultraviolet laser pulses in the subfemtosecond regime. *Physical Review A* **66**, 7 (Aug, 2002).
20. E. E. B. Campbell *et al.*, From above threshold ionization to statistical electron emission: The laser pulse-duration dependence of C-60 photoelectron spectra. *Physical Review Letters* **84**, 2128 (Mar, 2000).
21. P. M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Physical Review* **34**, 57 (Jul, 1929).
22. V. Weisskopf, Statistics and nuclear reactions. *Physical Review* **52**, 0295 (Aug, 1937).
23. P. C. Engelking, Determination Of Cluster Binding-Energy From Evaporative Lifetime And Average Kinetic-Energy Release - Application To (Co₂)N⁺ And Ar_n⁺ Clusters. *Journal of Chemical Physics* **87**, 936 (Jul, 1987).
24. K. Hansen, Statistical emission processes of clusters. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* **79**, 1413 (Sep, 1999).
25. J. U. Andersen, E. Bonderup, K. Hansen, On the concept of temperature for a small isolated system. *Journal of Chemical Physics* **114**, 6518 (Apr, 2001).
26. D. W. Chandler, P. L. Houston, Two-Dimensional Imaging Of State-Selected Photodissociation Products Detected By Multiphoton Ionization. *Journal of Chemical Physics* **87**, 1445 (Jul, 1987).
27. H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis, M. Saeed, Images Of Photoelectrons Formed In Intense Laser Fields. *Physical Review Letters* **70**, 3221 (May, 1993).
28. M. M. Harb, S. Cohen, E. Papalazarou, F. Lepine, C. Bordas, Transfer-matrix-based method for an analytical description of velocity-map-imaging spectrometers. *Review of Scientific Instruments* **81**, 12 (Dec, 2010).
29. A. Eppink, D. H. Parker, Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments* **68**, 3477 (Sep, 1997).
30. C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, D. L. Huestis, Photoelectron imaging spectrometry: Principle and inversion method. *Review of Scientific Instruments* **67**, 2257 (Jun, 1996).

31. C. J. Dasch, One-Dimensional Tomography - A Comparison Of Abel, Onion-Peeling, And Filtered Backprojection Methods. *Applied Optics* **31**, 1146 (Mar, 1992).
32. G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments* **75**, 4989 (Nov, 2004).
33. M. J. J. Vrakking, An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments. *Review of Scientific Instruments* **72**, 4084 (Nov, 2001).

Partie II :

Evolution des mécanismes d'ionisation et de fragmentation en fonction de la longueur d'onde (IR lointain -> extrême UV) : exploration de dynamiques de l'attoseconde à la microseconde

Chapitre 1 :
Excitation en IR lointain : laser à
électrons libres intracavité

I. Introduction

Lorsque l'on excite un fullerène avec une impulsion laser nanoseconde dans l'UV ou le visible, l'énergie de photons absorbés est rapidement redistribuée sur les degrés de liberté électroniques de la molécule. Le couplage entre les électrons et les ions du système mène à une redistribution de l'énergie contenue par le nuage électronique thermalisé vers les degrés de liberté vibrationnels de la molécule. La molécule est alors vibrationnellement « chaude » et une partie de l'énergie des ions peut être re-transférée aux électrons conduisant à l'émission statistique d'un électron, c'est ce que l'on nomme l'ionisation thermoïonique. Ce n'est pas le seul processus de déclin possible pour la molécule : la fragmentation et l'émission radiative sont aussi en compétition. Pour les fullerènes, S.C. O'Brien et al. ont montré que l'on observe une dissociation séquentielle par perte de C_N pairs ($N=2,4,\dots$) (1). Notons que du fait de la redistribution de l'énergie sur les degrés de liberté de la molécule le processus d'excitation est totalement « oublié » à l'instant où le processus de déclin intervient.

Un progrès important dans la compréhension de ces différents processus de déclin a été permis par l'utilisation du VMI qui donne accès à la distribution angulaire de vitesse des photoélectrons ou photoions. De plus, l'utilisation du VMI résolu en temps à l'échelle nanoseconde a permis à notre équipe de faire le lien entre température mesurée et taux d'émission. Ainsi, le détecteur VMI nous donne accès à la « thermométrie » d'un ensemble de molécules très chaudes évoluant temporellement. Cela a permis de valider l'utilisation de l'approche de Weisskopf qui décrit l'émission thermoïonique d'un électron notamment dans le cas de la molécule C_{60} . Dans notre équipe cette validation a été suivie de l'étude de l'ionisation thermoïonique de petits anions de carbone (2), puis d'une étude de la dissociation de la molécule C_{60} (3). Cette dernière a conduit à confirmer que la dissociation par perte de C_2 est le processus de déclin de la molécule C_{60} le plus probable après une excitation nanoseconde. En particulier, l'énergie cinétique moyenne des fragments mesurée évolue linéairement avec la diminution de la taille de ces derniers, ce qui s'interprète par un mécanisme de type « marche aléatoire », l'émission de C_2 ayant lieu dans toutes les directions possibles. De plus, des valeurs plus précises de grandeurs telles que les énergies de liaison ou les préfacteurs mis en jeu dans le calcul du taux de dissociation ont été obtenues expérimentalement.

Si, lors de ces différentes études, les processus de déclin sont de mieux en mieux compris ce n'est pas le cas des mécanismes d'excitation. En effet, l'utilisation d'une longueur d'onde dans le proche UV ou visible ne permet pas un dépôt contrôlé de l'énergie de photons. De plus, l'observation de processus de déclin statistique implique que la molécule a oublié le

mécanisme d'excitation à l'instant de l'émission et par conséquent les données que l'on enregistre ne nous donnent aucune information sur ce mécanisme si ce n'est la quantité globale d'énergie déposée dans le système. De la même manière il y a une perte d'information sur les mécanismes de redistribution de l'énergie de photons absorbée. Notre compréhension de la dynamique globale depuis l'excitation jusqu'au processus d'émission reste donc très incomplète.

Nos études s'effectuent principalement grâce à la mesure, avec le VMI, de la distribution angulaire des électrons (ou des ions) émis. Dans ces expériences, l'origine des électrons n'est connue que par la mesure d'un spectre de masse qui permet de déterminer la présence de l'espèce dans le jet. Ceci implique que, dans le cas des agrégats neutres (non triés en masse), il nous faut travailler avec un jet pur, ce qui limite les espèces que nous pouvons étudier.

Ces différents aspects nous ont amenés à développer une expérience au FOM-Institute for Plasma Physics (Rijnhuizen, Pays-Bas) afin d'avoir accès à une source de lumière très spéciale : le premier laser à électrons libres intracavité accordable dans l'IR lointain (Free Electron Laser for IntraCavity Experiment : FELICE). En effet, l'infrarouge lointain permet une photoexcitation directe des degrés de liberté vibrationnels des molécules, le mécanisme d'excitation est alors déterminé et limité à l'excitation d'un mode de vibration sélectionné de la molécule. Cela permet aussi de diminuer le nombre d'étapes à considérer en excitant directement les ions du système sans passer par les étapes d'absorption/redistribution sur les électrons puis redistribution vers les ions. Bien sûr, la première question que nous discuterons dans ce chapitre est de savoir si la modification du processus d'excitation entraîne une modification de la réponse du système.

Nous ne sommes pas les premiers à avoir utilisé un FEL IR afin d'irradier des fullerènes : G. Meijer et al. ont travaillé sur les fullerènes en utilisant un Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX) qui délivre des micro impulsions picosecondes accordables dans l'IR lointain. Cette équipe a ainsi pu déterminer les modes de vibrations des fullerènes par spectroscopie d'action (4-8). Cette méthode basée sur l'excitation multiphotonique de modes conduisant à l'ionisation ou la fragmentation de la molécule (IR-REMPI et IR-MPD) sera présentée succinctement dans ce chapitre. D'autre part, dans la référence (9) les mêmes auteurs ont utilisé l'IR-REMPI pour étudier la redistribution de l'énergie par la molécule C_{60} après une excitation vibrationnelle. G. Meijer et al utilisaient une mesure par temps de vol qui leur donnait accès principalement au rendement d'ions et donc à une information limitée sur ces

processus. Notre expérience d'imagerie devait apporter des données expérimentales complémentaires à ces études.

Notre expérience a donc consisté à irradier (IR lointain) de manière résonnante des fullerènes afin de les ioniser (IR-REMPI) et les fragmenter (IR-MPD). Les spectres d'énergie des particules émises ont été mesurés. De plus, nous avons utilisé la possibilité d'exciter des modes vibrationnels spécifiques à un fullerène (m/z) précis pour effectuer une expérience sélective résolue en masse sur des espèces neutres. Nous avons ainsi pu étudier l'ionisation thermique de la molécule C_{84} à partir d'échantillons composés d'un mélange de fullerènes de différentes tailles.

L'utilisation du laser FELICE pour irradier les fullerènes nous a permis d'étudier les dynamiques aux temps longs. Dû au grand nombre de degrés de liberté dans les fullerènes, ainsi qu'à leur barrière d'émission d'électron ou de fragment élevée, leurs dynamiques aux temps courts sont inaccessibles avec FELICE.

Toutefois, pour des systèmes de faible énergie d'ionisation, il est possible d'obtenir une ionisation cohérente et d'induire des mécanismes d'ionisation rapide tels que l'ATI. Nous présenterons à la fin de ce chapitre une étude de l'ionisation de systèmes élémentaires : les atomes de Xénon métastables. Ce travail a permis de mettre en évidence un phénomène holographique résolu en temps qui révèle le mouvement de l'électron autour du noyau atomique à l'échelle de l'attoseconde. Ce travail fera le lien entre les expériences de dynamique lente réalisée à FELICE et les études d'ATI sur C_{60} qui font l'objet de la prochaine partie de cette thèse.

II. Dispositif expérimental

A) Description FELICE

1) FELIX : Free Electron Laser for Infrared eXperiments :

Comme nous allons le montrer, FELIX est une source de lumière idéale pour l'étude sur les agrégats en phase gazeuse, en raison de sa longueur d'onde accordable sur une large plage et de son important flux lumineux à l'échelle microseconde. Le terme laser à électrons "libres" est employé pour différencier ce système laser de ceux plus conventionnels où les électrons sont liés à des atomes, des molécules ou des cristaux. C'est d'ailleurs le milieu

ambient qui limite la longueur d'onde d'un laser. Ici les électrons voyagent à une vitesse relativiste au travers d'un champ magnétique servant de milieu. Dans la suite, nous présentons de manière succincte le principe de fonctionnement du FEL, de FELIX et de FELICE.

Le fonctionnement du laser à électrons libres repose sur la manipulation de paquets d'électrons accélérés émettant une radiation. Un canon à électrons triode thermoïonique, modulé à 1 GHz, crée des paquets d'électrons à l'énergie typique de 3.8 MeV. Les électrons injectés sont accélérés par deux accélérateurs linéaires radiofréquences de 1 GHz (RF linacs) qui les amènent à l'énergie de 15 à 25 MeV et 25 à 45 MeV respectivement (figure 1). Après chaque linac ces électrons accélérés jusqu'à une énergie quasi-relativiste sont déviés et entrent dans une cavité optique contenant un onduleur (FEL 1 ou FEL 2). Deux miroirs en cuivre et plaqué-or délimitent la cavité de résonance de 6 m de long dans laquelle se trouve l'onduleur. Les onduleurs créent un champ magnétique périodique, de période spatiale λ_u , à l'aide de deux rangées de 38 paires d'aimants permanents en Samarium-Cobalt, séparés par une distance d réglable de 22 mm au minimum à 65 mm au maximum (figure 2).

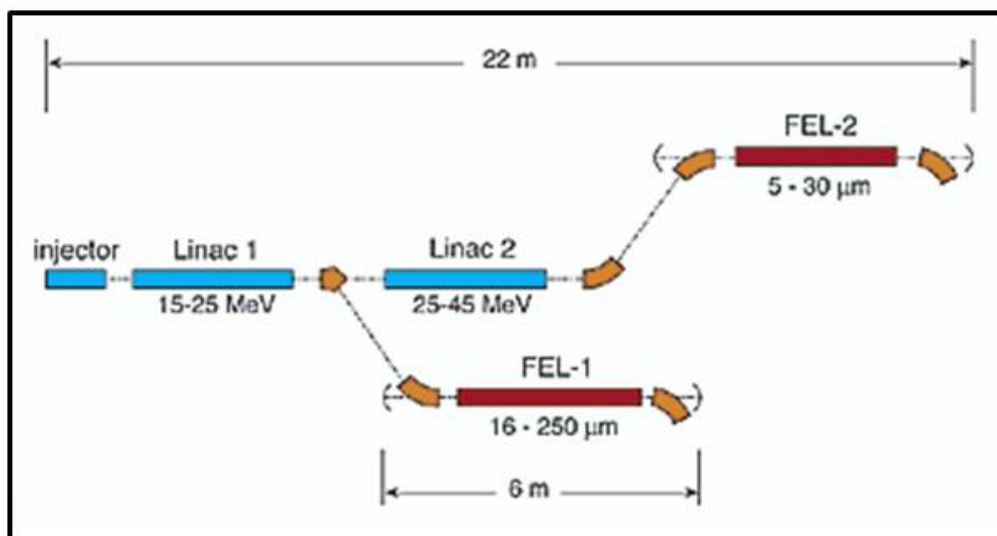


Figure 1: Schéma du Free Electron Laser for Infrared eXperiments (10). Le faisceau d'électrons a la possibilité d'être accéléré uniquement par un premier linac et d'entrer dans l'onduleur FEL 1 ce qui conduit à la production d'un faisceau lumineux dans l'IR lointain ou d'être une seconde fois accéléré (par le second linac) pour obtenir après le passage par l'onduleur FEL 2, un faisceau lumineux dans l'IR moyen.

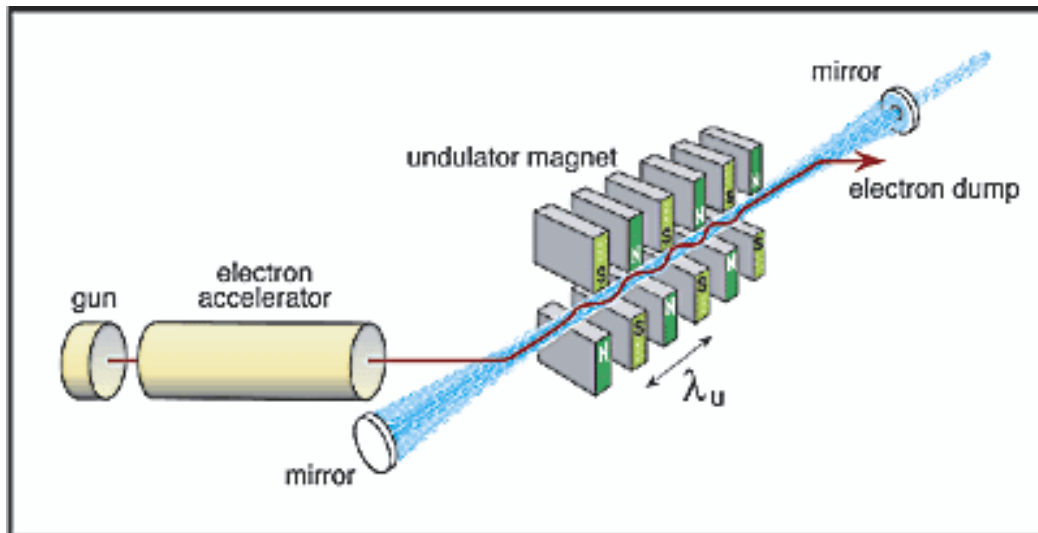


Figure 2 : Vue schématique d'un laser à électrons libres constitué d'un canon à électrons, d'un accélérateur et d'un onduleur placé dans un résonateur (10). Les électrons oscillent entre les onduleurs magnétiques et émettent des radiations, lesquelles sont emmagasinées et amplifiées dans la cavité optique.

Dans l'onduleur, les électrons voyagent le long de l'axe avec une vitesse v_z . L'énergie des photons produits (la longueur d'onde) dépend de la valeur de la vitesse v_z et de la période λ_u du champ magnétique dans l'onduleur.

Un moteur contrôlant l'écart entre les paires d'aimants permet de choisir une période λ_u et par conséquent d'accorder la longueur d'onde de la lumière laser. Cette méthode permet le changement de la longueur d'onde du laser sans autre modification du dispositif. Globalement, FELIX est accordable en continu sur la gamme 4.5 à 250 μm . Toutefois, le choix de l'énergie des électrons (lié à v_z) par le choix d'un linac détermine la plage de longueur d'onde accessible.

Les électrons seront déviés hors du résonateur et collectés tandis que le faisceau de lumière généré traversera le trou central du dernier miroir pour être guidé de la salle de FELIX jusqu'aux stations d'utilisateurs. Le faisceau de lumière délivré aux utilisateurs est constitué de micro impulsions avec un taux de répétition de 1 GHz ou 16.7 MHz. Ces micro impulsions sont regroupées dans des macros impulsions d'une durée d'environ 5 μs (jusqu'à 10 μs) avec un taux de répétition de 5 ou 10 Hz (figure 3).

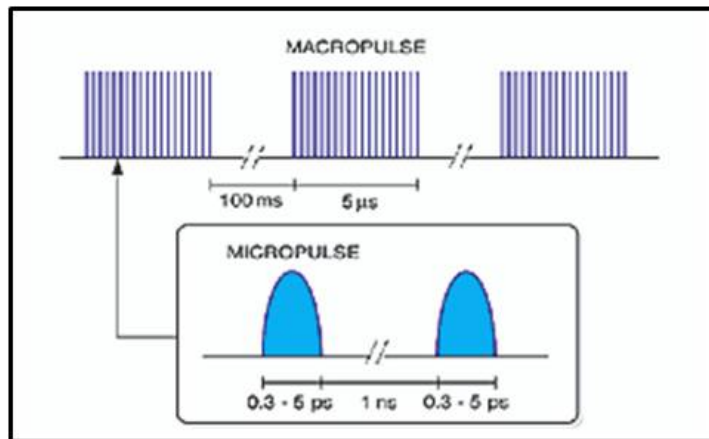


Figure 3 : Structure des impulsions laser FELICE (10).

2) FELICE : Free Electron Laser Intra-Cavity Experiment :

Lors de différentes expériences utilisant FELIX (4-9), en particulier dans le cas de mesures en spectroscopie IR-MPD, il s'avère qu'un point critique concerne la quantité de photons absorbée par la molécule durant son interaction avec le train d'impulsion. En raison des mécanismes de redistribution, cette quantité d'énergie absorbée dépend de l'intensité du faisceau IR, du nombre de micro impulsions "vues" par la molécule et donc de la durée de l'interaction entre la macro impulsion et la molécule considérée. D'autre part, la manipulation de l'IR est relativement contraignante puisque certaines longueurs d'onde IR sont très efficacement absorbées par l'eau contenue dans l'air. Autrement dit, il est souvent nécessaire de propager le faisceau sous atmosphère de gaz rare ou entièrement sous vide.

En 2003 fut proposé le projet FELICE pour "Free Electron Laser Intra-Cavity Experiment", qui avait pour but de construire le premier laser à électrons libres intracavité (Figure 4). Le projet fut développé à FELIX. Une nouvelle ligne utilisateur fut construite entièrement dédiée à ce dispositif. En 2008, la station fut disponible pour les utilisateurs.

L'idée de FELICE est de pouvoir réaliser l'interaction entre le rayonnement du FEL et les molécules à l'intérieur de la cavité. La cavité est étendue pour permettre une deuxième focalisation du faisceau dans la zone d'interaction (figure 4). Le *waist*, dans cette zone, est large (typiquement 500 μm) tout en conservant une intensité crête élevée ce qui permet un recouvrement optimum entre le jet moléculaire et le faisceau. D'autre part, les molécules voient deux macro impulsions déphasées de 0.5 ns, ce qui à l'échelle de la microseconde permet aux molécules de voir deux fois plus d'impulsions. Ainsi, si on prend un jet de molécules de C_{60} de vitesse 180 m/s, la largeur du faisceau FELICE et son aller-retour

permettent aux molécules d'interagir efficacement avec les impulsions et à chacune d'elles d'absorber plusieurs milliers de photons.

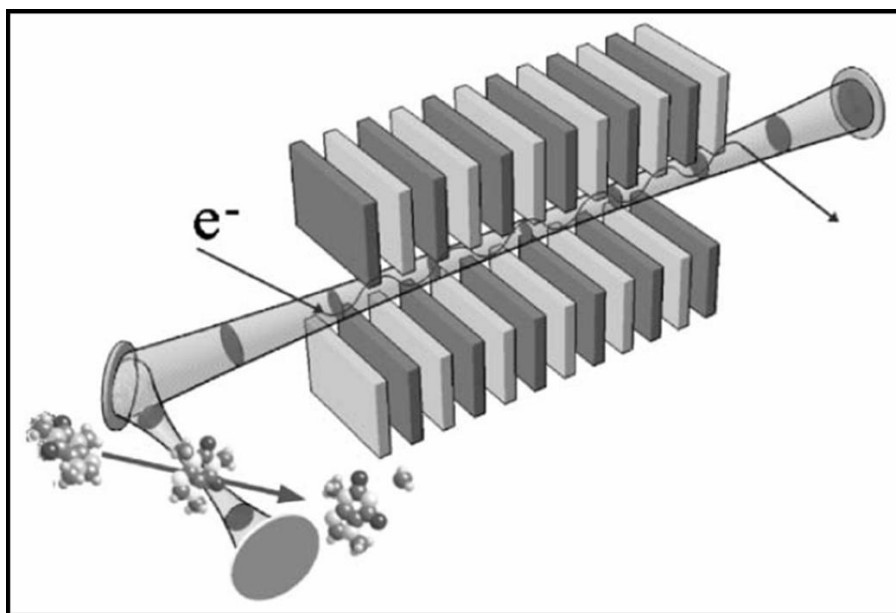


Figure 4 : Schéma de FELICE (11). La cavité du FEL est étendue afin de permettre l'installation d'un dispositif expérimental intracavité au second focus du faisceau.

Lors de nos expériences, on accordera FELICE à des longueurs d'onde entre 5 et 40 microns. En fait, la longueur d'onde peut être accordée de 3 à 100 μm . L'énergie d'une micro impulsion est en moyenne de 0.1 à 0.3 mJ, alors que pour FELIX elle est de 1 à 50 μJ .

B) Description du dispositif expérimental

Dans la suite de ce chapitre nous allons discuter des résultats obtenus lors de deux campagnes de mesures effectuées avec le laser FELICE au FELIX users facility. La première portait sur l'étude des dynamiques aux temps long des fullerènes. Ce travail était proposé par notre groupe au FELIX facility. La seconde nous a permis d'étudier les dynamiques aux temps court sur les atomes de Xénon, ce travail était une collaboration avec le groupe de M. Vrakking qui était porteur du projet.

La configuration expérimentale est présentée figure 5. Notre dispositif expérimental est inséré dans la cavité de FELICE. Pour la longueur d'onde de FELICE ajustée à 19.5 μm , l'énergie des micros impulsions sera alors supérieure à 1.5 mJ et l'intensité crête sera supérieure à 10^{11}W/cm^2 . L'ensemble de l'expérience, la cavité de FELICE comprise, est maintenue à une pression inférieure à 10^{-6} mbars.

Pour la première série d'expériences, les différents fullerènes sont produits à partir d'une poudre (un mélange de C_{60} , C_{70} et de fullerènes plus grands) chauffée à l'aide d'un four en céramique. Le four a l'avantage de fournir un jet effusif continu ce qui permet d'éviter les problèmes de synchronisation lorsqu'il est couplé avec un laser haute cadence. Quelques dizaines de milligrammes de poudre sont placés dans un récipient cylindrique ($h=15$ mm et $\phi=6$ mm) entouré d'une résistance chauffante ($R=235$ Ohm) alimentée par un générateur basse tension délivrant jusqu'à 70 Watts. La température du four est portée à 500 K pour vaporiser la poudre. A cette température le jet de fullerènes est stable et intense. Le jet est collimaté par une buse d'environ 1 mm de diamètre et les molécules se dirigent vers la zone d'analyse (le centre du spectromètre VMI) à une vitesse moyenne d'environ 180 m/s. Du fait de leur vitesse les molécules resteront plusieurs microsecondes dans la zone d'interaction.

Pour la seconde série d'expériences, les atomes de Xénon sont introduits dans le vide à l'aide d'une vanne pulsée. Ils sont excités jusqu'à un état métastable $6s[{}^2P_{3/2}]_{J=2}$ par impact électronique.

Dans les deux cas, les molécules sont dirigées vers le centre du spectromètre VMI où elles sont soumises au train d'impulsions de FELICE. Le spectromètre VMI a été conçu suivant la géométrie standard proposée par Eppink et Parker (12). Le laser est placé perpendiculairement au jet moléculaire. Les électrons résultant de l'ionisation de ces molécules sont accélérés perpendiculairement à la polarisation du laser FELICE vers le détecteur sensible en position à l'aide de trois électrodes sans grilles formant une lentille électrostatique. Ces électrodes créent un champ inhomogène focalisant les électrons, ainsi les électrons émis avec le même vecteur vitesse mais issus de positions initiales différentes arriveront à la même position sur le détecteur. Il en va de même pour toutes les particules identiquement chargées, de même masse et de même vecteur vitesse. Précisons que la focalisation spatiale est obtenue lorsque les différentes tensions appliquées aux électrodes sont judicieusement choisies. L'électrode la plus proche du détecteur est toujours mise à une tension nulle donc c'est le rapport de tension entre les deux autres électrodes qui permet de jouer sur la focalisation. Lors de cette expérience, pour faire de l'imagerie d'électrons on a utilisé un rapport $V_{\text{repeller}}/V_{\text{extractor}} \approx 2000/1600$ V, le repeller étant l'électrode la plus loin du détecteur et l'extractor celle du milieu. Dans le cas de la molécule C_{60} on étudiera également sa fragmentation en projetant les ions sur le détecteur grâce au même rapport de tension. Le détecteur sensible en position est composé de galettes de micro canaux fonctionnant comme des multiplicateurs d'électrons élémentaires, d'un écran de phosphore suivi d'une caméra

CCD. Ainsi sur l'écran de phosphore on observe une tache correspondant à l'électron arrivé sur les galettes micro canaux. Pour n'enregistrer que l'emplacement exact où l'électron a frappé le détecteur on utilise une méthode de comptage permettant de ramener le barycentre de la tache sur un seul pixel de la caméra CCD. Ainsi, on obtient la distribution angulaire de vitesse des électrons (ou des ions) émis. Par une méthode d'inversion, on remonte à la distribution en énergie cinétique des électrons.

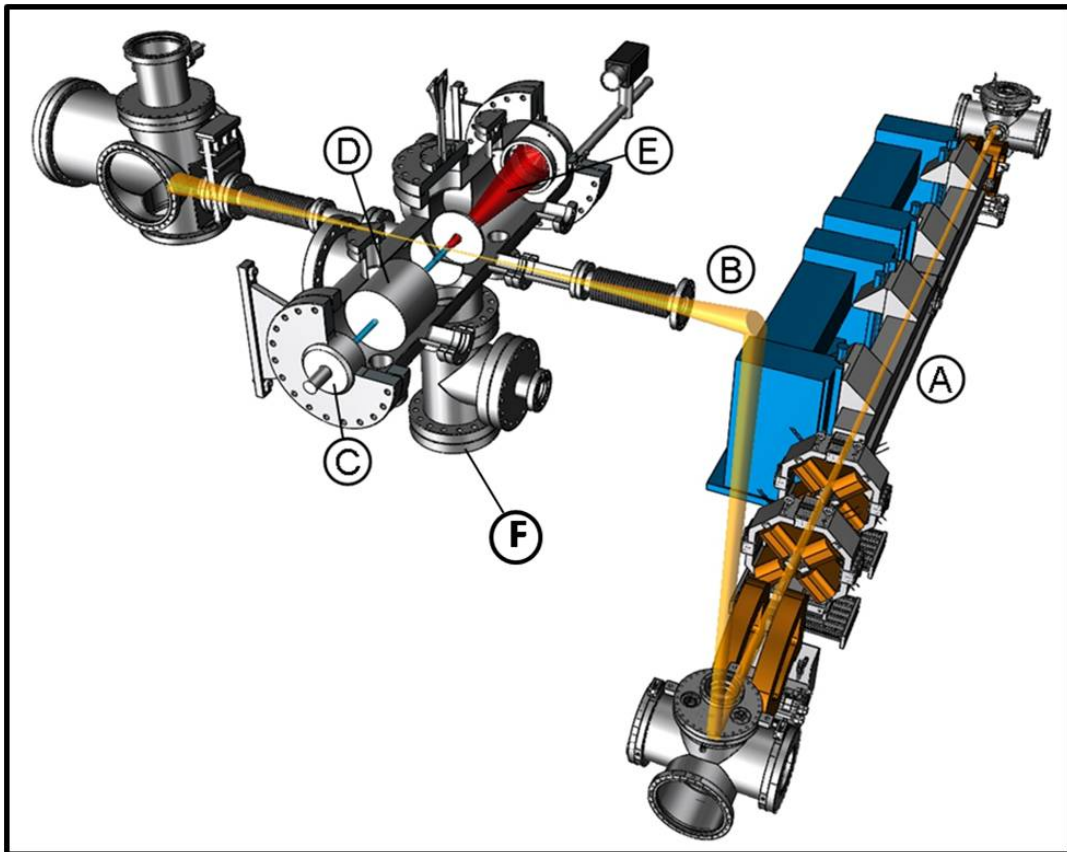


Figure 5 : Schéma de l'expérience (13). Un spectromètre à imagerie (VMI) est intégré dans la cavité du laser FELICE. Description des différents composants de l'expérience : (A) l'accélérateur et l'onduleur générant les radiations dans l'infrarouge moyen ; (B) le bras supérieur de la cavité du FEL, laquelle est construite avec quatre miroirs, dont deux sont de chaque côté de l'onduleur et les deux autres dans la salle d'expérience focalisant le faisceau laser entre eux ; (C) la vanne pulsée utilisée pour l'injection des atomes de Xénon ; (D) la source métastable qui produit des atomes de Xénon métastables par impact électronique ; (F) Le four qui produit le jet de molécules C₆₀ ; (E) le spectromètre VMI où les électrons produits par l'ionisation des C₆₀ ou des Xe par le FEL sont détectés.*

III. Mécanismes statistiques dans les clusters

A) Approche Weisskopf

Dans la référence (14) notre groupe a étudié l'ionisation retardée de la molécule C_{60} irradiée par une impulsion laser nanoseconde à 355 nm. Ci-dessous, nous présenterons succinctement le principe de l'approche de Weisskopf pour le calcul du spectre de distribution d'énergie cinétique des électrons thermoïoniques émis par la molécule C_{60} . Nous préciserons également les corrections apportées au calcul pour l'adapter aux autres fullerènes.

Nous avons présenté dans la Partie I Chapitre 2 le principe de la théorie de la balance détaillée que nous utilisons pour décrire l'émission statistique d'un électron. Dans cette partie nous discuterons plus précisément l'émission thermoïonique à partir de fullerènes neutres.

Pour cela nous reprenons l'équation du taux différentiel d'émission d'un électron par un système isolé (équation I.2.18). On commence par développer le rapport des densités d'états en introduisant la température microcanonique T_m (k_B , constante de Boltzmann):

$$\frac{1}{k_B T_m(E)} = \left. \frac{\partial \ln(\rho(x))}{\partial x} \right|_{x=E} \quad (\text{II.1.1})$$

On effectue un développement limité au premier ordre en ε de la densité d'états du système fils autour de $E-IP$ ($E-IP \gg \varepsilon$), où E est l'énergie totale du système avant ionisation, ε est l'énergie cinétique de l'électron émis et IP est le potentiel d'ionisation de la molécule considérée:

$$\ln \rho(E - IP - \varepsilon) = \ln \rho(E - IP) - \varepsilon \left. \frac{\partial \ln(\rho(x))}{\partial x} \right|_{x=E-IP} \quad (\text{II.1.2})$$

or

$$\left. \frac{\partial \ln(\rho(x))}{\partial x} \right|_{x=E-IP} = \frac{1}{k_B T_d^{el}(E - IP)} \quad (\text{II.1.3})$$

avec T_d^{el} la température de la molécule fille après émission d'un électron. Ainsi :

$$\rho(E - IP - \varepsilon) = \rho(E - IP) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_d^{el}}\right) \quad (\text{II.1.4})$$

Par conséquent, l'équation I.2.18 s'écrit :

$$k(E, \varepsilon) = \frac{2m\sigma(\varepsilon)}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon \frac{\rho(E - IP)}{\rho(E)} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_d^{el}}\right) \quad (\text{II.1.5})$$

Le spectre d'énergie cinétique de l'électron émis par un système de taille finie est donné par :

$$P(E, \varepsilon) \propto \sigma(\varepsilon) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_d^{el}}\right) \quad (\text{II.1.6})$$

avec $\sigma(\varepsilon)$ la section efficace d'attachement électronique dépendante de l'énergie cinétique ε .

Dans l'expression du taux d'émission, le rapport des densités d'états est traité en introduisant la capacité calorifique à volume constant, définie par :

$$C_V(T_m) = \frac{\partial E(T_m)}{\partial T_m} \quad (\text{II.1.7})$$

On effectue un développement limité, au second ordre en IP, de $\rho(E-IP)$ autour d'E :

$$\ln \rho(E - IP) = \ln \rho(E) - IP \left. \frac{\partial \ln(\rho(x))}{\partial x} \right|_{x=E} + \frac{IP^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \ln(\rho(x))}{\partial x^2} \right|_{x=E} \quad (\text{II.1.8})$$

On obtient :

$$\rho(E - IP) = \rho(E) \exp\left(-\frac{IP}{k_B \left(T_p(E) - \frac{IP}{2C_V(E)}\right)}\right) \quad (\text{II.1.9})$$

avec $T_p(E)$ la température de la molécule parent à une énergie interne totale E. La température d'émission est définie comme :

$$T_e^{el}(E) \approx T_p(E) - \frac{IP}{2C_v} \quad (\text{II.1.10})$$

Ainsi à partir de l'équation (I.2.18) on peut écrire le taux différentiel d'émission thermoïonique tel que :

$$k_{el}(E, \varepsilon) = 2 \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_d^{el}(E)}\right) \exp\left(-\frac{IP}{k_B T_e^{el}(E)}\right) \quad (\text{II.1.11})$$

où E est l'énergie totale du système avant ionisation, ε est l'énergie cinétique de l'électron émis et IP est le potentiel d'ionisation de la molécule considérée. Ce taux dépend aussi de la section efficace d'attachement électronique $\sigma(\varepsilon)$ dépendante de l'énergie cinétique ε . $\sigma(\varepsilon)$ est la somme de la contribution liée à la sphère dure et de la contribution liée au potentiel coulombien. Ainsi, la section efficace d'attachement électronique s'écrit :

$$\sigma(\varepsilon) = \pi R_0^2 \left(1 + \frac{k_c}{R_0 \varepsilon}\right) \quad (\text{II.1.12})$$

avec k_c constante de Coulomb. Cette section efficace prend en compte la taille de la molécule par l'intermédiaire du rayon de la sphère R_0 . Le fait d'approximer la géométrie de tous les fullerènes à une géométrie sphérique sera discuté dans les résultats.

Deux températures microcanoniques caractéristiques du système étudié entrent aussi en jeu dans l'expression du taux différentiel thermoïonique : $T_e^{el}(E)$ et $T_d^{el}(E)$ respectivement la température d'émission qui prend en compte la correction au bain thermique (équation II.1.10) et la température de la molécule fille après émission d'un électron. Elles sont toutes deux dépendantes de l'énergie interne E de la molécule parent. La température de la molécule fille après émission d'un électron obtenue dans les cas de l'émission thermoïonique est :

$$T_d^{el}(E) \approx T_p(E) - \frac{IP}{C_v} \quad (\text{II.1.13})$$

avec $T_p(E)$ la température de la molécule parent à une énergie interne totale E et C_v la capacité calorifique de la molécule. Pour un fullerène constitué de N atomes on a :

$$T_p(E) = \frac{E - 8.46}{C_v} \quad (\text{II.1.14})$$

$$C_v \approx 0.01448 * \left(\frac{3N - 6}{174} \right) \quad (\text{II.1.15})$$

L'équation II.1.14 a été développée au départ pour la molécule C₆₀. Pour qu'elle soit applicable aux autres fullerènes on a rajouté dans la formule de C_v une correction dépendante de la taille du système étudié (N est le nombre d'atomes du fullerène).

Lorsqu'un fullerène est irradié avec une impulsion laser nanoseconde dans le domaine visible/UV, l'ionisation retardée est en compétition avec deux autres processus de désexcitation : la dissociation par perte de C₂ et l'émission radiative. Dans ce chapitre, nous vérifierons si c'est aussi le cas lorsqu'un fullerène est ionisé avec un train d'impulsions picosecondes dans l'infrarouge lointain (laser FELICE).

Ainsi le spectre d'énergie cinétique des électrons dépendant du temps obtenu pour une ionisation retardée peut s'écrire :

$$P(\varepsilon, t) \propto \int g(E) k_{el}(E, \varepsilon) \exp(-K_{tot}(E)t) dE \quad (\text{II.1.16})$$

où K_{tot} est la somme des différents taux de déclin mis en jeu :

$$K_{tot}(E) = K_{diss}(E) + K_{el}(E) + K_{rad}(E) \quad (\text{II.1.17})$$

Le taux d'émission thermoionique est obtenu par l'intégration sur l'énergie cinétique des électrons du taux différentiel d'émission thermoionique.

Le taux de dissociation est estimé à l'aide d'une loi d'Arrhenius :

$$K_{diss}(E) = \omega_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_e^{diss}(E)}\right) \quad (\text{II.1.18})$$

Les constantes déterminantes de ce taux, spécifiques à chaque molécule, sont l'énergie de dissociation E_d et le préfacteur de dissociation ω_d dont les valeurs utilisées par la suite auront été trouvées dans la littérature et seront discutées dans les résultats.

La température d'émission d'un fragment est définie de façon similaire à celle de la température d'émission dans le cas de l'ionisation retardée :

$$T_e^{diss}(E) \approx T_p(E) - \frac{E_d}{2C_v} \quad (\text{II.1.19})$$

Pour le cas particulier de la molécule C_{60} , il avait déjà été montré que dans l'échelle de temps qui nous intéresse ici, c'est-à-dire entre 0 μs et 20 μs , le taux de dissociation par émission de C_2 était prédominant par rapport au taux d'émission thermoïonique et au taux de radiation (15) (Figure 6).

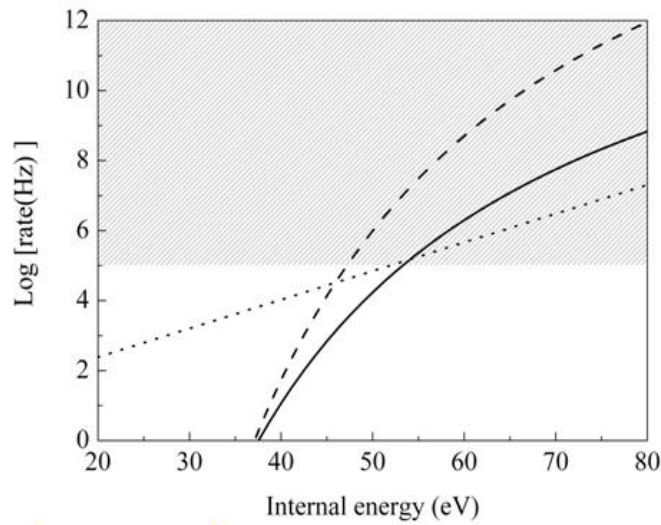


Figure 6 : Taux d'émission du fullerène C_{60} en fonction de l'énergie interne. En trait continu, taux d'ionisation. En tiret, taux de dissociation. En pointillés, taux radiatif (15).

Or, dans l'échelle de temps prise en compte, le taux de radiation (calculé à partir de l'expression donnée par C. Lifshitz (16), $\log_{10}K_{rad}(E) = 0.082E + 0.744$) est négligeable en comparaison des taux d'ionisation retardée et de dissociation. Le taux total de déclin est finalement obtenu comme la somme de ces deux contributions principales :

$$K_{tot}(E) = K_{diss}(E) + K_{el}(E) \quad (\text{II.1.20})$$

Sur la figure 7 on a représenté les taux d'émission (ionisation et dissociation) estimés pour le C_{60} , mais aussi pour le C_{70} et le C_{84} . On constate pour ces derniers, toujours entre 2 μs et 20 μs , le même écart entre les deux taux que celui observé pour le C_{60} , avec la prédominance du taux de dissociation par perte de C_2 .

Les valeurs de potentiel d'ionisation utilisées dans les calculs des taux d'émission thermoionique pour les différents systèmes sont de 7.6 eV pour le C_{60} , de 7.48 eV pour le C_{70} , de 7.15 eV pour le C_{84} (17).

Les valeurs pour l'énergie de dissociation et le préfacteur de dissociation pour les molécules C_{60} et C_{70} proviennent de la référence (18), et de la référence (19) pour le C_{84} (Tableau 1).

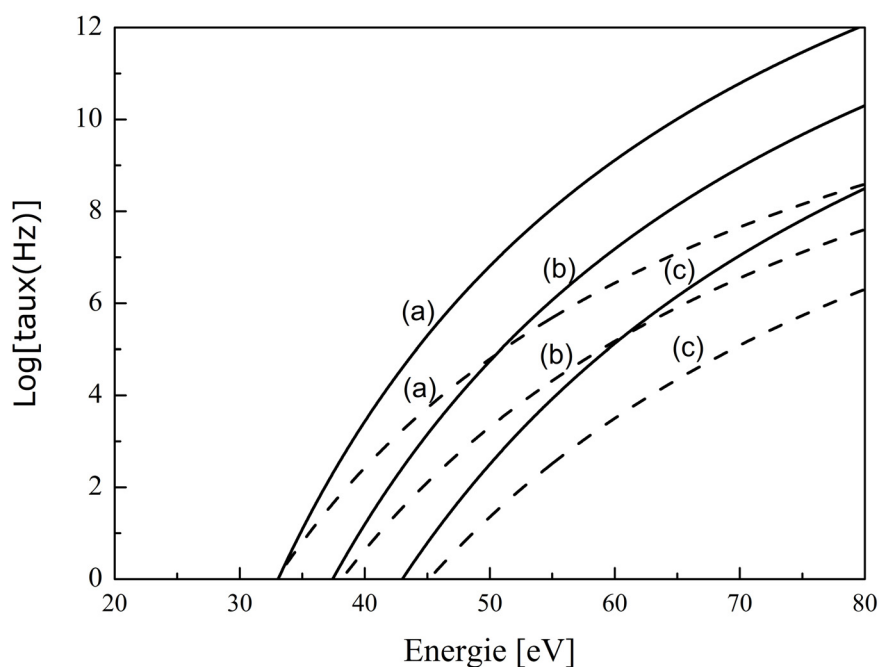


Figure 7 : Taux d'émission des fullerènes C_{60} (a), C_{70} (b) et C_{84} (c) en fonction de l'énergie interne. En trait continu, le taux de dissociation. En pointillés, le taux d'ionisation.

Expérimentalement on observe des spectres de masse typiques tels que celui présenté figure 8 qui soutient cette description standard des mécanismes de déclin de C_{60} (figure 9) où par exemple les ions C_{36}^+ détectés peuvent provenir de plusieurs voies de déclin possibles dues à la compétition entre la dissociation et l'émission thermoionique.

	C_{60}	C_{70}	C_{84}
IP	$7.6 \pm 0.02 \text{ eV}$ (17)	$7.48 \pm 0.05 \text{ eV}$ (17)	$7.15 \pm 0.1 \text{ eV}$ (17)
E_d	$10.6 \pm 0.3 \text{ eV}$ (18)	$9.7 \pm 0.3 \text{ eV}$ (18)	$8.8 \pm 0.3 \text{ eV}$ (19)
ω_d	$2.3 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$ (18)	$1.7 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$ (18)	$2 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ (19)

Tableau 1 : Valeurs du potentiel d'ionisation, de l'énergie de dissociation et du préfacteur de dissociation des molécules C_{60} , C_{70} et C_{84} trouvées dans la littérature.

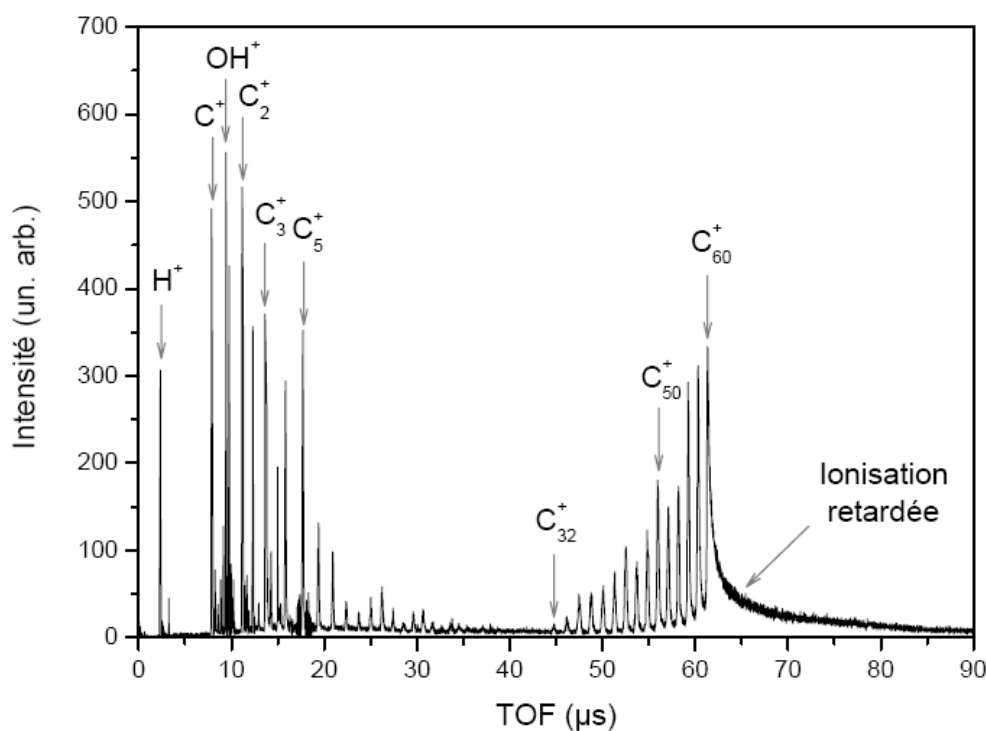


Figure 8 : Spectre de temps de vol typique de la molécule C_{60} obtenu après une excitation laser d'environ 10 ns à 355 nm (20). On observe une fragmentation bimodale de l'agrégat et une ionisation retardée (asymétrie du pic C_{60}^+).

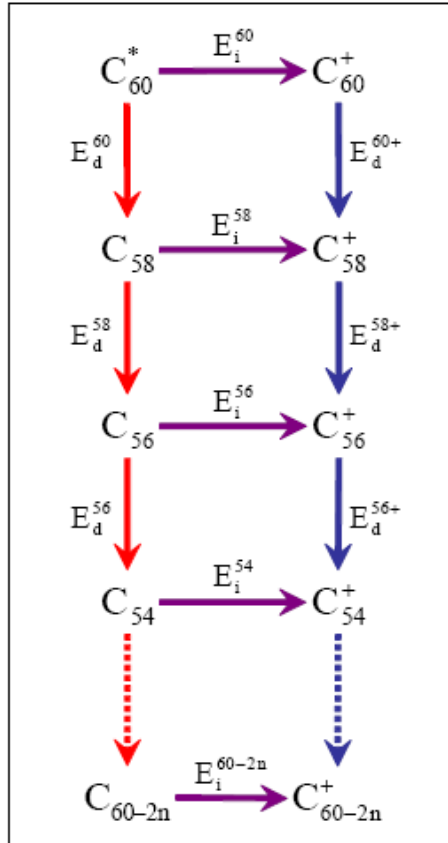


Figure 9 : Voies de désexcitation de la molécule C_{60} (3).

Le spectre d'énergie cinétique des électrons dépend de $g(E)$ qui est la distribution d'énergie interne de l'ensemble des molécules contribuant au processus d'émission. Dans le cas d'une excitation multiphotonique, et d'autant plus que le nombre de photons absorbés est grand, la distribution d'énergie interne initiale est large et de nature essentiellement statistique. Compte-tenu de la distribution d'intensité dans la zone d'interaction elle peut généralement être représentée par une loi de puissance de l'énergie $g(E) \propto E^{-\gamma}$ variant lentement avec E en comparaison aux autres contributions à $P(\varepsilon, t)$ (21). Cette loi de puissance présente une coupure en E_c du côté des hautes énergies qui correspond essentiellement au volume d'intensité maximale. Le taux différentiel $k(\varepsilon, t)$ implique que les systèmes qui ont l'énergie interne la plus élevée ont une plus grande probabilité d'accumuler suffisamment d'énergie sur un degré de liberté électronique et donc une plus grande probabilité d'émettre un électron thermoïonique. Le terme exponentiel montre que les systèmes ayant une énergie interne supérieure à E ont déjà émis au temps t donné, tandis que l'on néglige ceux dont l'énergie est inférieure à E qui ont une durée de vie plus longue.

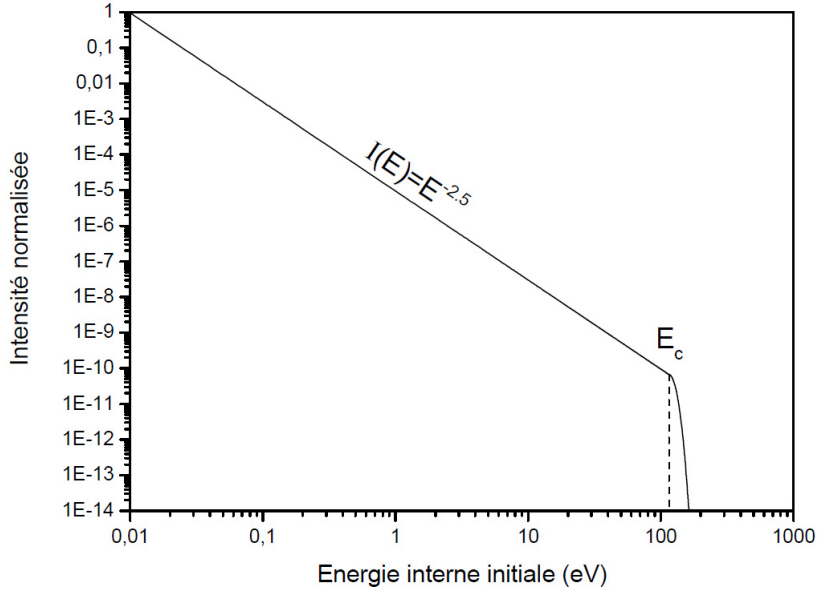


Figure 10 : Distribution en énergie interne initiale de l'ensemble des molécules contribuant au processus d'émission. Cette figure est extraite de la référence (3).

Du fait de la rapide évolution des taux, la gamme d'énergie de la distribution initiale contribuant au spectre à un instant donné est étroite et centrée sur une énergie plus probable que nous appelons $E_{max}(t)$. C'est ce que Klots a appelé le concept de l'ensemble évaporatif lié à des fenêtres d'observation limitées dans le temps et déterminées par l'énergie interne initiale dans les molécules. Ce concept explique pourquoi on observe des énergies cinétiques libérées similaires même quand des conditions d'excitation lumineuse différentes sont utilisées mais que le temps d'observation reste similaire.

Sur la base de ce concept, l'équation du spectre d'énergie cinétique des électrons dépendant du temps peut être approchée par :

$$P(\varepsilon, t) \approx k(\varepsilon, E_{max}(t)) \exp(-K_{tot}(E_{max}(t))t) \quad (\text{II.1.21})$$

avec

$$K_{tot}(E_{max}(t)) \approx \frac{1}{t}. \quad (\text{II.1.22})$$

et ici, t peut alors être considéré comme égal à l'instant de mesure.

Or on a montré que le taux de dissociation est toujours nettement supérieur au taux d'ionisation on peut donc écrire :

$$K_{tot}(E_{\max}(t)) \approx \omega_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_e^{diss}(E_{\max}(t))}\right) \quad (\text{II.1.23})$$

alors l'équation approchée (II.1.22) peut se linéariser comme suit :

$$\left(T_e^{diss}(E_{\max}(t))\right)^{-1} \approx \frac{k_B}{E_d} \ln(t) + \frac{k_B}{E_d} \ln(\omega_d). \quad (\text{II.1.24})$$

Ainsi, tracer l'inverse de la température mesurée en fonction du logarithme du délai revient à tracer une courbe quasi linéaire dont la pente est égale à l'inverse de l'énergie de dissociation. De plus, le spectre d'énergie cinétique des électrons peut être exprimé ainsi :

$$P(\varepsilon, t) \propto C(t)(V(R_0) + \varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_d^{el}(E_{\max}(t))}\right) \quad (\text{II.1.25})$$

avec $V(R_0)$ le potentiel de Coulomb à R_0 ($V(R_0) \approx 4.1eV$) et $C(t)$ une constante dépendant du temps qui détermine l'amplitude du spectre. Notons que cette équation sera toujours utilisée dans l'analyse des données expérimentales, ainsi la température $T_d^{el}(E)$ correspondra à la température mesurée expérimentalement.

Notons, en aparté, que le spectre d'énergie cinétique de l'électron émis dépend donc de la température fille tandis que le taux total d'émission peut être exprimé sous la forme d'une loi d'Arrhenius et dépend de la température d'émission :

$$K_{cl}(E) = \int k_{cl}(E, \varepsilon) d\varepsilon = \omega_e(E) \exp\left(-\frac{IP}{k_B T_e^{el}}\right) \quad (\text{II.1.26})$$

avec ω_e le préfacteur d'émission.

A partir des équations II.1.13 et II.1.19, on peut faire le lien entre la température mesurée expérimentalement $T_d^{el}(E)$ et la température d'émission d'un fragment $T_e^{diss}(E)$:

$$T_e^{diss}(E) \approx T_d^{el}(E) + \frac{IP}{C_v} - \frac{E_d}{2C_v}. \quad (\text{II.1.27})$$

De manière approchée on peut donc remplacer $T_e^{diss}(E)$ dans l'expression du taux d'émission, et relier la température mesurée expérimentalement au délai t par l'équation (II.1.25).

La mesure de spectres en énergie cinétique des électrons pour des délais fixés conduit donc à l'obtention d'informations directes sur l'énergie de liaison et sur le préfacteur de dissociation. Le taux de dissociation de la molécule C_{60} a été très étudié, les différents auteurs convergent actuellement vers $E_d = 10.6 \text{ eV}$ et $\omega_d = 2.3 \times 10^{21} \text{ Hz}$, mais ce n'est pas le cas pour tous les fullerènes, ainsi que pour les autres systèmes auxquels on peut appliquer cette approche théorique. C'est pourquoi la nouvelle procédure expérimentale pour l'étude de molécules neutres proposée dans ce chapitre peut s'avérer extrêmement utile pour obtenir ce type d'informations.

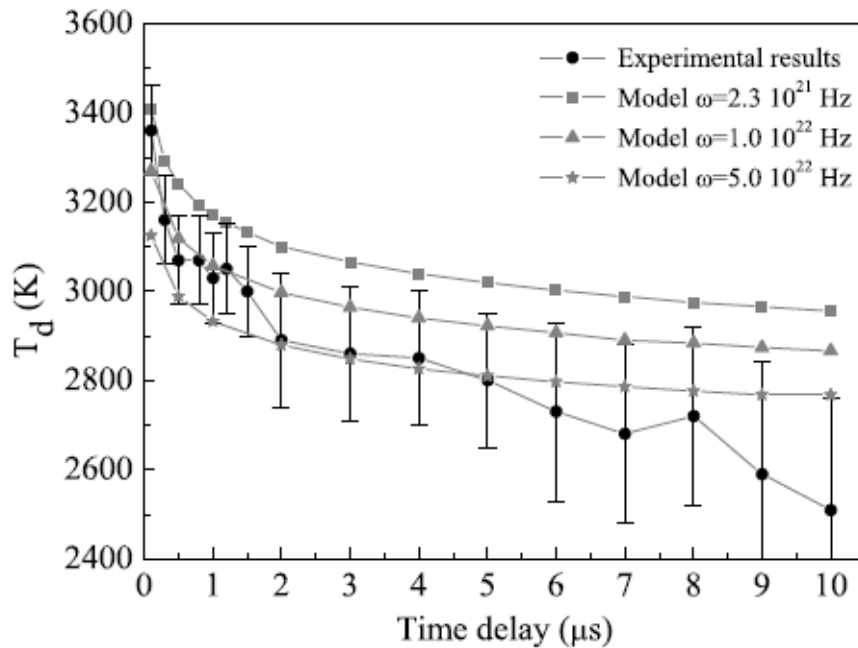


Figure 11 : Evolution temporelle de la température fille expérimentale (ligne noire et cercles, avec les barres d'erreurs) comparée aux températures obtenues par simulations numériques (lignes grises et symboles) basées sur l'approche de Weisskopf où l'énergie de dissociation est fixée ($E_d = 10.6 \text{ eV}$) tandis que le préfacteur de dissociation est modifié (15). Les simulations sont effectuées avec les différentes valeurs : $\omega_d = 2.3 \times 10^{21} \text{ Hz}$ (18) (les carrés); $\omega_d = 1.0 \times 10^{22} \text{ Hz}$ (les triangles); $\omega_d = 5.0 \times 10^{22} \text{ Hz}$ (les étoiles).

La figure 11 présente les résultats de l'étude de l'ionisation retardée effectuée par notre groupe (15). Cette figure montre l'évolution de la température effective des molécules filles en fonction du temps obtenue expérimentalement après une impulsion laser nanoseconde à 355 nm et calculée dans l'approximation de Weisskopf avec une énergie de dissociation de la molécule de C_{60} fixée à 10.6 eV, la valeur pour le préfacteur de dissociation est ajustée pour correspondre aux résultats expérimentaux.

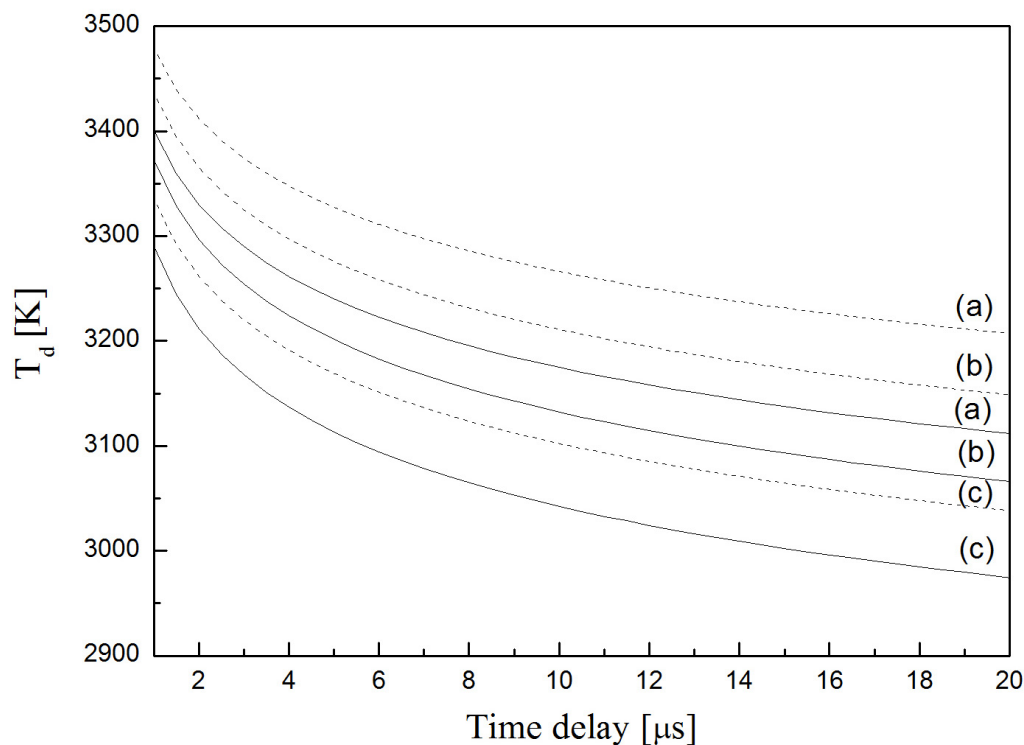


Figure 12 : Evolution temporelle de la température de la molécule fille du C_{60} (a), du C_{70} (b) ou du C_{84} (c) après émission d'un électron, calculée à partir du spectre d'énergie cinétique des électrons (en continu) ou calculée à partir de l'approximation du taux d'émission (en pointillés). Les valeurs de potentiel d'ionisation utilisées pour les différents fullerènes sont de 7.6 eV pour le C_{60} , de 7.48 eV pour le C_{70} , de 7.15 eV pour le C_{84} (17). Les valeurs pour l'énergie de dissociation et le préfacteur de dissociation pour les molécules C_{60} et C_{70} proviennent de la référence (18), et de la référence (19) pour C_{84} .

La figure 12 présente l'évolution temporelle de la température fille calculée pour l'ionisation des molécules C_{60} , C_{70} et C_{84} . Cette évolution des températures en fonction du délai est calculée à partir du spectre d'énergie des électrons ou de l'approximation du taux d'émission. On observe des températures plus élevées lorsque l'on utilise l'approximation du taux d'émission. L'écart est d'environ 200 K ce qui correspond à une marge d'erreur

raisonnable (~6%) du modèle théorique. En effet, nous avons appliqué certaines approximations dans les deux calculs, telles que la formule de la capacité calorifique utilisée qui a été développée pour la molécule C_{60} et que nous avons adaptée pour le C_{84} et le C_{70} .

Les valeurs des ω_a , IP et E_d pour les trois fullerènes ont été trouvées dans la littérature (17-19) et sont données dans le tableau 1. Dans le cas de la molécule C_{70} , les valeurs de l'énergie de dissociation et du préfacteur de dissociation ont été obtenues expérimentalement par B. Concina et al. (18) à l'aide d'une expérience en coïncidence. La valeur de l'énergie de dissociation de la molécule C_{84} a été déterminée par un calcul où le préfacteur de dissociation était fixé à 2×10^{19} Hz.

B) Résultats

La figure 6 nous indique que l'observation de la dissociation de la molécule C_{60} dans un temps d'observation expérimental de l'ordre de la dizaine de microsecondes correspond à une énergie interne de la molécule, avant dissociation, d'environ 47 eV (donnée par la courbe de taux de dissociation pour un $\text{taux} = 10^5 \text{ s}^{-1}$)

Une impulsion laser à une longueur d'onde de 355 nm correspond à des photons d'énergie 3.495 eV. Donc la molécule doit absorber au minimum 14 photons afin d'être dissociée en quelques microsecondes.

Une impulsion laser à une longueur d'onde de 19.5 μm correspond à des photons d'énergies 0.064 eV. Donc la molécule doit absorber au minimum 735 photons. Suivant l'intensité laser utilisée, les molécules absorbent un ou deux photons par micro impulsion de FELICE. Une macro-impulsion de FELICE, de durée 5 μs , contient 5000 micro-impulsions. De plus au niveau de la zone d'interaction laser/molécules il y a un recouvrement entre deux macro-impulsions. Ainsi, il faut environ une demi-microseconde à la molécule pour atteindre une énergie interne permettant la dissociation. Notons que le focus du laser est de l'ordre de 500 μm et les molécules se déplacent à une vitesse d'environ 180 m/s, donc les molécules restent dans la zone d'interaction plus de 2.7 μs lui permettant d'absorber plusieurs milliers de photons.

1) Mesures thermométriques des fullerènes C_{60} , C_{70} et C_{84} par sélection en masse en IR-REMPLI.

a. Introduction

Dans cette partie nous allons étudier l'ionisation de la molécule C_{60} irradiée par une série de micros impulsions picoseconde infrarouges fournies par le laser FELICE. Nous discuterons de la validité d'une description statistique pour ce processus dans de telles conditions. Pour cela, nous comparerons les résultats obtenus lors de l'expérience avec FELICE avec ceux obtenus lors des expériences nanoseconde à 355 nm. De plus, nous présenterons une modélisation statistique développée dans le cadre de l'approximation de Weisskopf. D'autre part, nous présenterons une méthode expérimentale permettant d'étudier l'émission thermoïonique d'espèces neutres non « pré »-triées en masse. On prendra l'exemple de la molécule de C_{84} neutre.

De toutes les molécules connues pour présenter une émission thermoïonique le C_{60} est la molécule la plus simple à manipuler et est une des « grosses » molécules les mieux comprises. C_{60} est un système modèle du fait de sa très haute symétrie liée à sa géométrie en cage sphérique, mais surtout du fait qu'il est le seul fullerène avec le C_{70} à être produit, en phase gazeuse, avec une grande pureté. Le C_{84} par exemple sera produit avec une mixture d'autres fullerènes et représentera environ 40% du nombre de molécules produites.

Dans le cas de l'étude des anions ou des cations les mélanges ne posent pas de problèmes. L'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire par exemple, permet de faire un tri en masse préalable, grâce à un champ électrique. Dans le cas des molécules neutres ce procédé est exclu. Il est toutefois possible de mettre en place des expériences en coïncidences, c'est à dire des expériences où, en utilisant un temps de vol d'un côté et un spectromètre à imagerie de l'autre, on enregistrera respectivement l'ion de la masse désirée et l'électron émis correspondant. Or ces expériences peuvent s'avérer difficiles à mettre en œuvre. Le taux de répétition de l'événement observé doit être élevé ou la durée de la mesure deviendra excessivement grande. De plus le temps de vol des ions doit être défini précisément pour permettre la « coïncidence », ce qui, par exemple, n'est pas le cas d'une émission retardée. Enfin, s'il y a fragmentation, on risque d'assigner un événement à un système de masse différente.

Pour ioniser une seule masse parmi une mixture de molécules de masses plus ou moins proches de celle-ci, une stratégie plus efficace et très sélective consiste à exciter les résonances vibrationnelles spécifiques de la molécule choisie. En effet il est possible de différencier des systèmes de différentes tailles en excitant les modes de vibrations « délocalisés ». Ces modes de résonances mettent en jeu l'ensemble de l'agrégat c'est pourquoi ils lui sont très spécifiques. Ces modes sont observés uniquement dans l'infrarouge lointain.

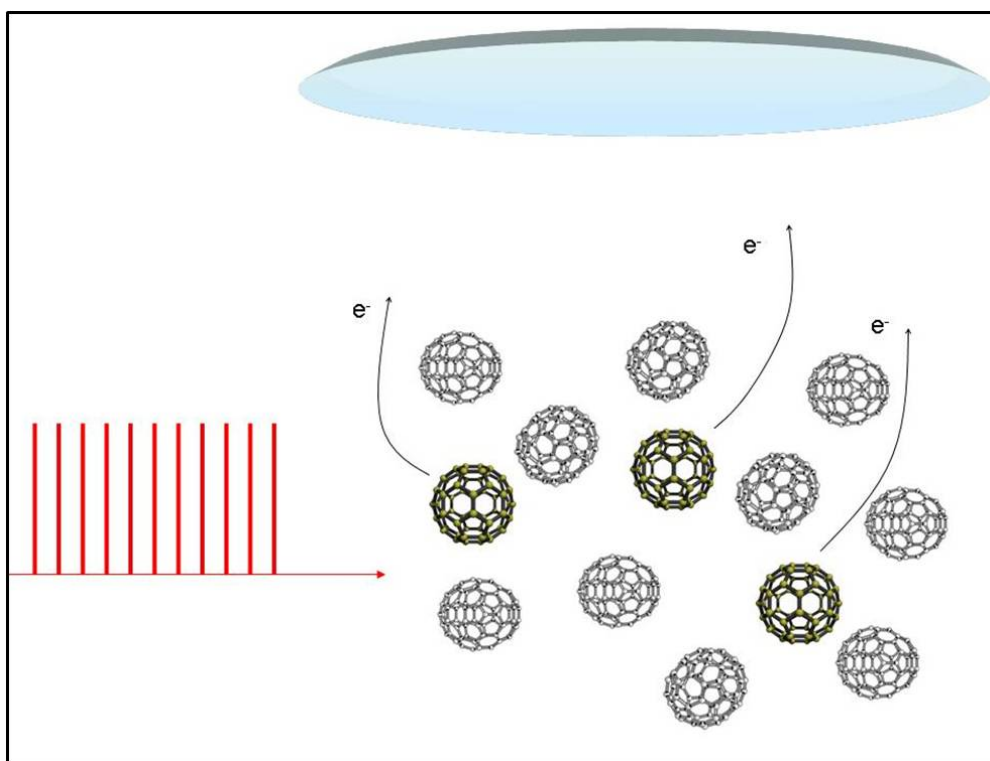


Figure 13 : Sélection d'un système spécifique à l'aide de FELICE.

b. Excitation de résonances spécifiques aux molécules : utilisation de l'IR-REMPI

Le laser FELICE nous permet de suivre l'évolution des spectres de masse des différentes espèces présentes dans le jet moléculaire en variant la longueur d'onde. Le rendement des ions C_{60}^+ , C_{70}^+ , C_{76}^+ et C_{84}^+ en fonction de la longueur d'onde du laser a été enregistré pendant notre expérience (figure 14a) ainsi que par le groupe de G. Meijer (avec FELIX) (8) (figure 14b). Les spectres IR-REMPI des différents fullerènes sont obtenus en utilisant le détecteur en mode spectre de masse à temps de vol.

Les quatre premiers pics du spectre IR-REMPI expérimental de C_{60}^+ à 518, 545, 1150 et 1397 cm^{-1} (= 19.3, 18.35, 8.7 et 7.16 μm respectivement) correspondent aux bandes d'absorption de C_{60} , c'est-à-dire aux quatre modes F_{1u} IR actifs fondamentaux de C_{60} . Le dernier pic, autour de 1500 cm^{-1} , résulte d'une combinaison de modes IR.

Le groupe de G. Meijer a observé que le spectre de C_{84}^+ a une structure plus riche que le spectre de C_{60}^+ . Il consiste en trois pics à 475, 632 et 784 cm^{-1} (= 20.9, 15.8 et 12.6 μm respectivement) suivis d'une série de bandes larges de 1050 à 1600 cm^{-1} (= de 9.52 à 6.25 μm). Or lors de notre campagne de mesure nous avons enregistré à nouveau le spectre de C_{84}^+ ainsi que le spectre de C_{70}^+ en nous focalisant sur la zone entre 600 et 850 cm^{-1} (= entre 16.67 et 11.76 μm). Dans le cas de C_{84}^+ on retrouve les pics autour de 632 et 784 cm^{-1} (= 15.8 et 12.6 μm respectivement) mais on observe trois pics supplémentaires qui n'avaient pas été observés précédemment, le premier assez mal défini entre 665 et 695 cm^{-1} (= entre 15 et 14.4 μm) et le second autour de 720 cm^{-1} (= 13.9 μm).

Nous n'avons pas cherché à identifier ces différents modes de résonance, ce travail n'étant pas le but de notre expérimentation, c'est pourquoi nous ne concluons pas ici sur la présence de résonances supplémentaires. Notre seule assurance est que le flux de photons avec FELICE est bien supérieur à celui de FELIX et donc rend le système plus sensible et permet l'observation de modes plus faibles. Les spectres des ions C_{70}^+ et C_{76}^+ présentent tous les deux également un pic autour de 784 cm^{-1} (cette longueur d'onde n'est donc pas utilisable lors de nos mesures car non sélective puisque l'on ionise plusieurs fullerènes sans pouvoir discerner les électrons émis par chacun d'eux), plus pour le C_{70}^+ un pic à 650 cm^{-1} (= 15.38 μm).

Précisons que l'intensité des pics dépend fortement des caractéristiques du faisceau laser telles que la puissance laser et la finesse spectrale. L'intensité relative des pics est donc significative uniquement qualitativement ce qui est amplement suffisant étant donné que dans notre étude on se sert de ces spectres afin de déterminer les longueurs d'ondes et les conditions permettant une ionisation sélective. Lorsque l'on a ciblé une longueur d'onde où seul le fullerène choisi est ionisé, le signal est alors optimisé afin de minimiser la fragmentation.

Lors de notre étude sur les molécules C_{60} , C_{84} et C_{70} , dont les résultats sont présentés ci-dessous, nos mesures ont été effectuées à 19.5 μm , 19 μm , 17.7 μm , 17.4 μm , 10.2 μm , 7.2 μm et 5.6 μm pour C_{60} , 14.85 et 16 μm pour C_{84} et 15.5 μm pour C_{70} .

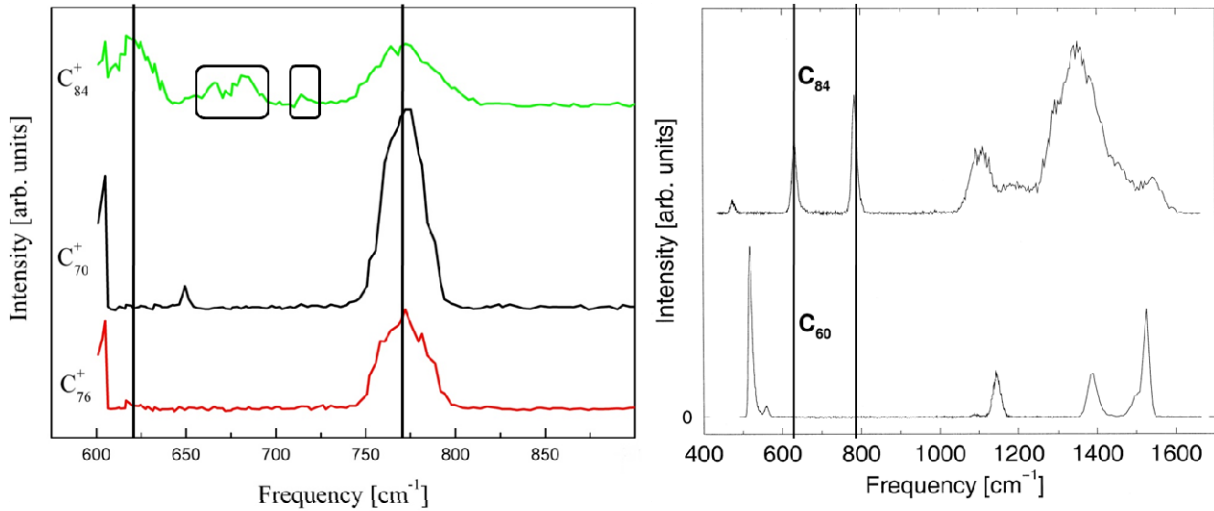


Figure 14 : Evolution de l'intensité du signal d'ions pour les molécules C_{60}^+ , C_{70}^+ , C_{76}^+ et C_{84}^+ en fonction de la longueur d'onde. Le tri en masse est donc possible par IR-REMPI grâce à l'existence de raies spécifiques. La seconde figure est extraite de la référence (8).

c. La molécule C_{60}

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour des molécules C_{60} irradiées par le train d'impulsion du laser FELICE à 19.5 μm , ce qui correspond au mode vibrationnel du C_{60} F_{1u} 4 fois dégénéré. Il a été vérifié qu'aucune masse supérieure au C_{60} n'est ionisée à cette longueur d'onde. L'émission retardée est un processus statistique dont la signature, c'est-à-dire l'émission d'un électron, ne dépend pas du processus d'excitation. Ainsi, les températures attendues après l'excitation avec FELICE devraient être équivalente à celles obtenues précédemment par l'équipe, à 355 nm. La figure 15 présente un exemple de spectre d'énergie des photoélectrons obtenu pour un délai égal à 10 μs . La température extraite du spectre figure 15, est $T=2700 \text{ K} \pm 150 \text{ K}$ ce qui est en accord avec les résultats obtenus à 355 nm. La durée des macro impulsions de FELICE impose une incertitude typiquement de $\Delta t \approx 1 \mu\text{s}$.

La figure 16 présente toutes les températures obtenues expérimentalement pour différents délais après excitation. On obtient ainsi l'évolution de la température effective des molécules

filles en fonction du délai d'émission de l'électron. On observe que les températures obtenues à 19.5 μm sont équivalentes à celles obtenues à 355 nm au même délai (dans les limites de l'incertitude de mesure liée à la structure temporelle du FEL). Par exemple, à un instant de mesure égal à 5 μs la température mesurée à 355 nm est de $2800 \text{ K} \pm 150 \text{ K}$ et celle mesurée à 19.5 μm est de $2950 \text{ K} \pm 150 \text{ K}$. Ainsi lorsque la molécule C_{60} est irradiée avec le laser FELICE à 19.5 μm on observe un mécanisme de désexcitation statistique où le processus d'excitation a été « oublié » par la molécule à l'instant de l'émission de l'électron. Etant donné que l'on a un délai de l'ordre de la microseconde le mécanisme mis en jeu ici est aussi l'ionisation thermoïonique comme à 355 nm.

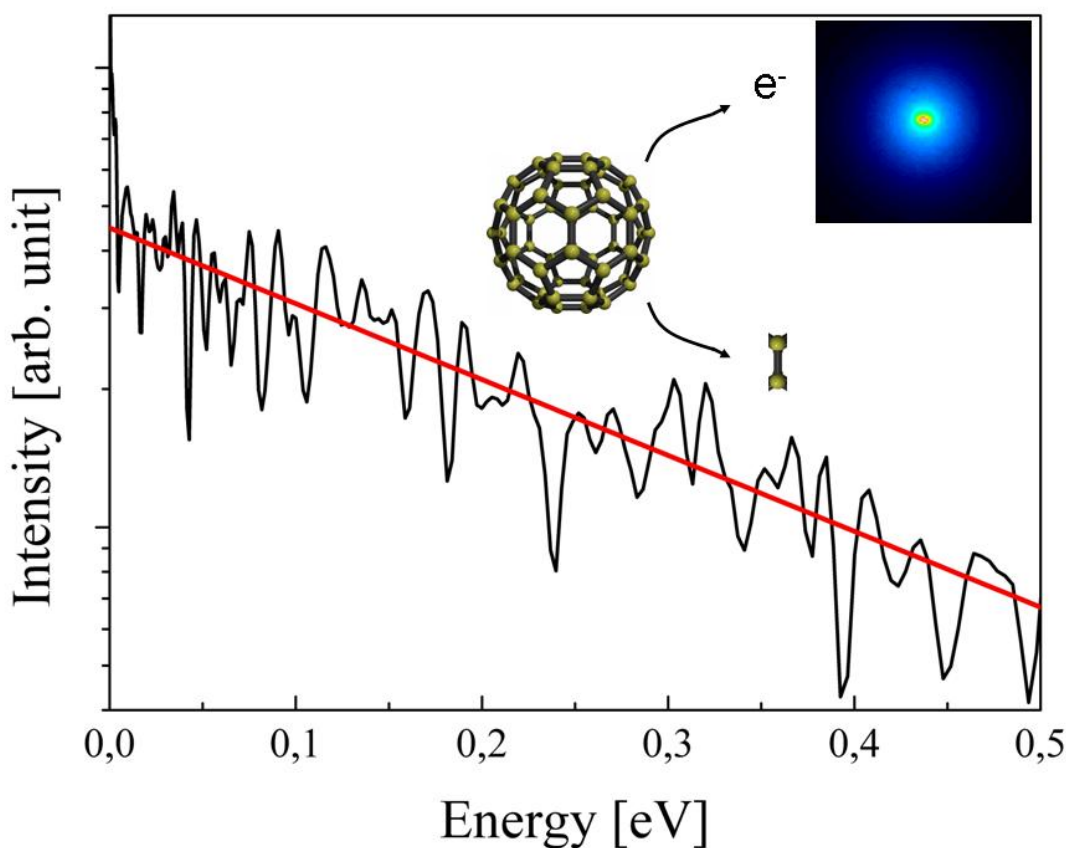


Figure 15 : Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons émis par la molécule C_{60} enregistré pour un délai de 10 μs . La température extraite du spectre est d'environ 2700K ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans l'expérience à 355 nm.

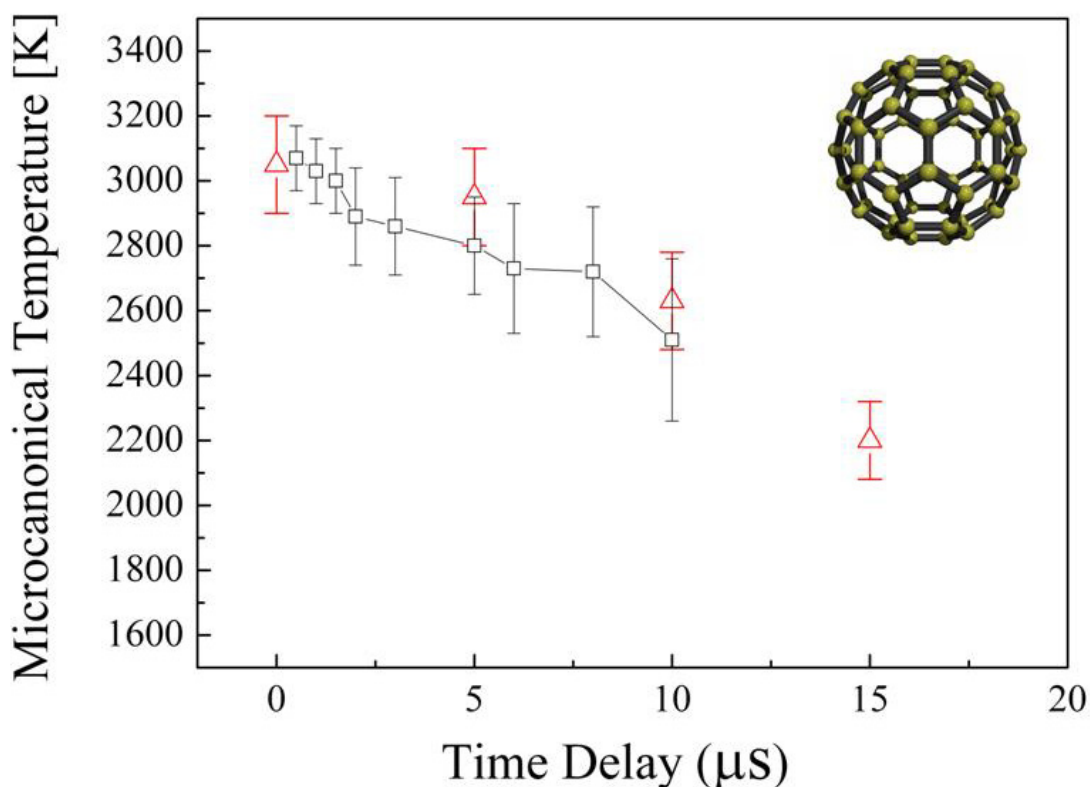


Figure 16 : Evolution temporelle de la température fille expérimentale pour une longueur d'onde de 19.5 μm (triangles rouges) est en accord avec l'évolution obtenue à 355 nm (carrés noirs).

d. La molécule C_{70}

La molécule C_{70} est la seule molécule avec la molécule C_{60} à être produite en phase gazeuse de façon quasi-pure, c'est pourquoi de nombreuses études ont été effectuées sur ce système. Un couple de valeurs pour l'énergie et le préfacteur de dissociation a donc été déterminé : $\{E_d; \omega_d\} = \{9.7\text{eV}; 1.7 \times 10^{20}\text{Hz}\}$ (18). Nous avons donc choisi la molécule C_{70} afin de confirmer que la sélection en masse nous permettait effectivement d'étudier correctement les processus de déclin des différents fullerènes. Pour cela, nous avons donc excité la molécule C_{70} à une longueur d'onde de FELICE accordée à 15.5 μm correspondant à un mode de résonance "délocalisé" spécifique à la molécule. Les températures mesurées expérimentalement à différents délais sont comparées à l'évolution temporelle de la température fille calculée à partir du modèle de Weisskopf, en utilisant les valeurs de la référence (18) pour le calcul du taux de dissociation. La température fille expérimentale est en très bon accord avec le modèle pour un délai de 7 μs . La marge d'erreur du premier point expérimental s'explique par une mesure effectuée pendant la macro impulsion (figure 17).

Les résultats obtenus avec les molécules C_{60} et C_{70} confirment que l'étude des processus de désexcitation des fullerènes grâce à l'excitation de modes de résonance spécifiques à chaque molécule est possible. En application, le chapitre suivant présente une étude de l'ionisation d'un fullerène dont les différentes caractéristiques sont moins connues voir inconnues : la molécule C_{84} .

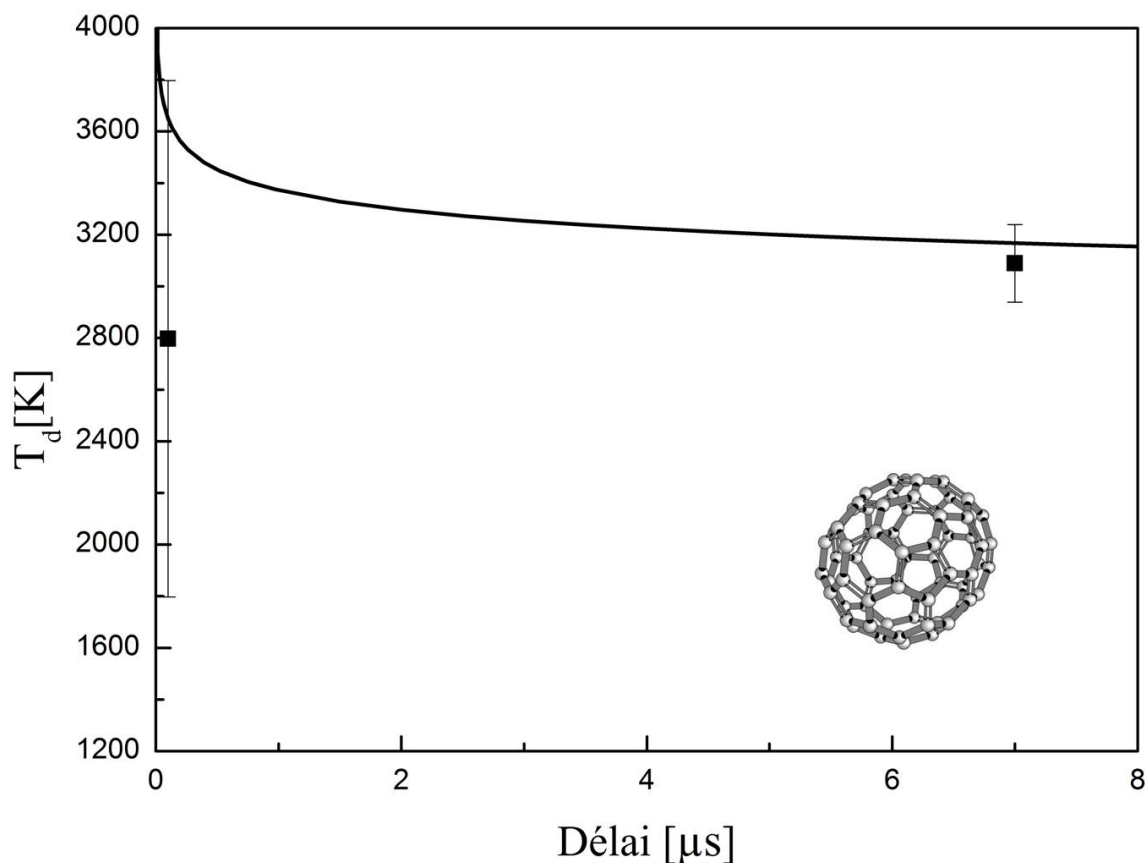


Figure 17 : Evolution temporelle de la température fille expérimentale après l'ionisation du C_{70} (les carrés avec les barres d'erreurs) comparé aux températures obtenues par simulations numériques (ligne noire) basées sur l'approche de Weisskopf où l'énergie de dissociation et la valeur du préfacteur de dissociation sont fixées à $E_d = 9.7\text{eV}$ et $\omega_d = 1.7 \times 10^{20}\text{Hz}$ (18)

e. La molécule C_{84}

Parmi les fullerènes, 84 est un des nombres magiques mais nos connaissances sur la molécule C_{84} sont limitées en raison du problème de pureté dans sa production en phase gazeuse. Par exemple lors de notre expérience, cette molécule n'était présente qu'en faible quantité dans la poudre commerciale, et donc dans le jet moléculaire, par rapport aux

molécules C_{60} et C_{70} mais nous avons observé sur les spectres IR-REMPI plusieurs modes de vibrations bien définis lui étant spécifiques (cf figure 14). Cela fait de ce fullerène un bon candidat pour une étude sur ses mécanismes de déclin.

Peu de données sont disponibles dans la littérature relativement au taux de dissociation de C_{84} . La référence (19) nous fournit un couple $\{E_d, \omega_d\} = \{8.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^{19} \text{ Hz}\}$ obtenu théoriquement. Nous avons tracé l'évolution temporelle de la température fille en utilisant ce couple de valeurs dans le modèle de Weisskopf (cf figure 12 et 19). Expérimentalement nous avons reproduit la même expérience que pour C_{60} et C_{70} afin de mesurer les températures fille pour différents instants de mesure. Pour irradier la molécule C_{84} le laser FELICE a été successivement accordé à 14.85 et 16 μm . La figure 18 présente un exemple de spectre d'énergie des photoélectrons enregistré à un délai de 7 μs et une longueur d'onde de 16 μm . La température extraite est d'environ $2300 \text{ K} \pm 200\text{K}$.

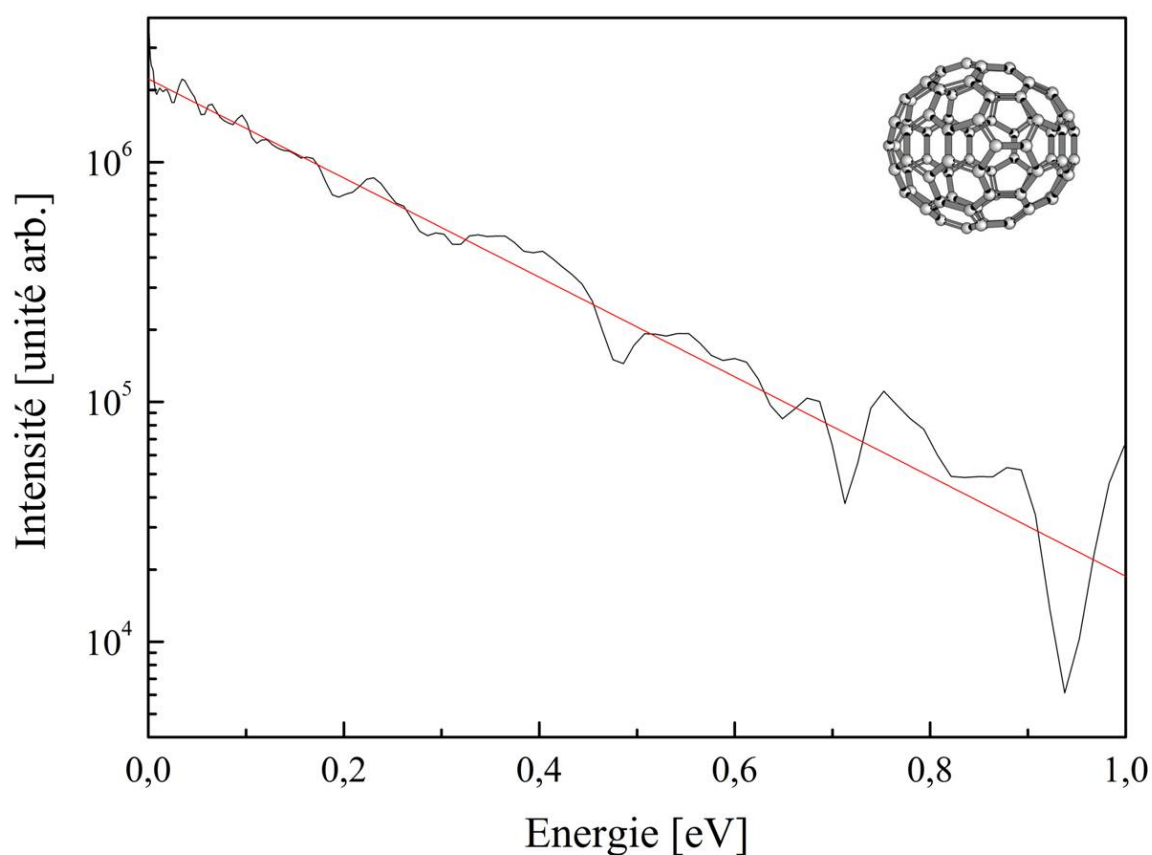


Figure 18 : Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons émis par la molécule C_{84} enregistré pour un délai de 7 μs . La température extraite du spectre est d'environ 2300K.

Sur la figure 19, on a récapitulé les différentes valeurs des températures mesurées expérimentalement ainsi que les courbes théoriques calculées pour une énergie de dissociation fixée à $E_d = 8.8$ eV tandis que l'on fait varier le préfacteur de dissociation d'une valeur de $\omega_d = 2.0 \times 10^{19}$ Hz (19) jusqu'à $\omega_d = 2.0 \times 10^{22}$ Hz. Au vu de l'ordre de grandeur des températures mesurées, du déclin de celles-ci avec l'augmentation du délai, le tout comparé à la courbe de température théorique obtenue dans l'approximation de Weisskopf, on peut en déduire que l'ionisation de la molécule C_{84} est bien thermoïonique. Bien que deux longueurs d'onde différentes aient été utilisées pour ioniser le C_{84} , les températures obtenues ne sont pas différenciées sur la figure, car comme nous l'avons signalé précédemment dans le cadre de l'ionisation thermoïonique, l'émission d'un électron ne dépend pas du processus d'excitation.

Comme nous l'avons signalé précédemment la valeur de l'énergie de dissociation de la molécule C_{84} a été déterminée par un calcul où le préfacteur de dissociation était fixé à 2×10^{19} Hz. Or dans le cas, par exemple, de la molécule C_{60} , l'expérience a montré que la valeur du préfacteur théorique était généralement sous-estimée par rapport aux observations expérimentales, c'est pourquoi nous avons fait varier cette valeur.

Une valeur de préfacteur plus faible entraîne un taux de dissociation et par conséquent un taux total d'émission plus faible, autrement dit, une durée de vie plus élevée pour la molécule pour une énergie interne (i.e. une température) donnée. Dans ce cas la molécule a besoin d'absorber plus d'énergie pour émettre un électron ou un fragment avec la même dynamique. Cela se traduit par une température plus élevée pour un délai donné. Nos résultats expérimentaux figure 19 montrent que le couple de valeurs $\{E_d, \omega_d\} = \{8.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^{22} \text{ Hz}\}$ permet de reproduire la température effective à partir du modèle. Notons que cette valeur du préfacteur de dissociation est plus élevée que celle fixée par K. Gluch et al. (19) de trois ordres de grandeur. Nous avons utilisé ce couple de valeurs pour tracer le taux de dissociation (figure 20). La comparaison avec le taux de dissociation obtenu avec les valeurs K. Gluch et al. montre un écart de 3 ordres de grandeur entre les taux, conséquence de l'écart entre les deux préfacteurs de dissociation obtenus. Il s'en suit que le mécanisme de dissociation par perte de C_2 n'en est que plus prédominant parmi les différentes voies possibles de désexcitation des molécules C_{84} .

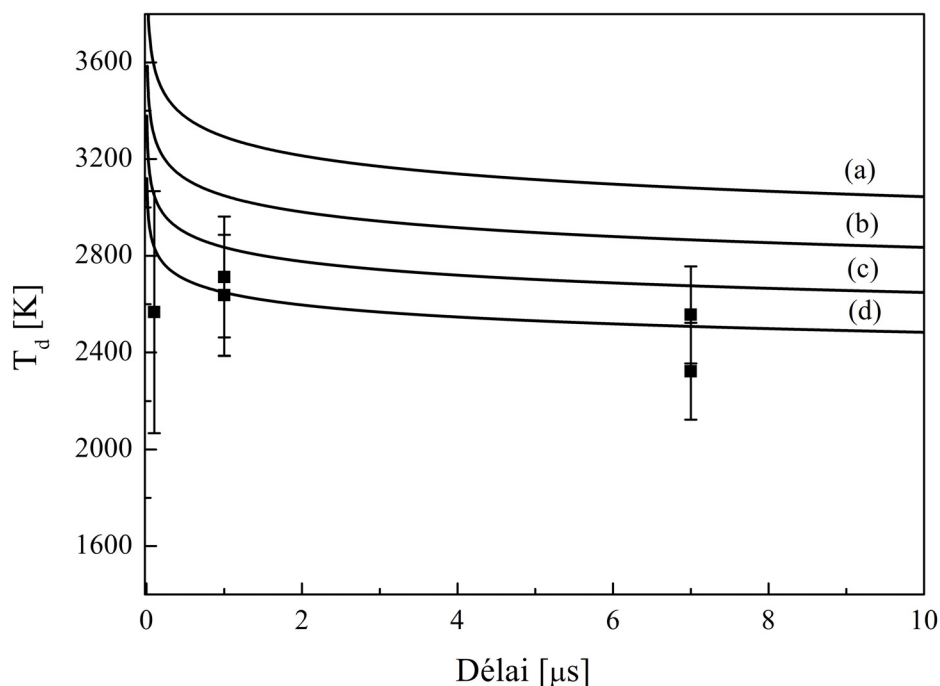


Figure 19 : C_{84} - Evolution temporelle de la température fille expérimentale (les carrés avec les barres d'erreur) comparée aux températures obtenues par simulations numériques (lignes noires) basées sur l'approche de Weisskopf où l'énergie de dissociation est fixée ($E_d = 8.8$ eV (19)) tandis que l'on fait varier la valeur du préfacteur de dissociation de $\omega_d = 2 \times 10^{19}$ Hz (19) (a); $\omega_d = 2 \times 10^{20}$ Hz (b); $\omega_d = 2 \times 10^{21}$ Hz (c) et $\omega_d = 2 \times 10^{22}$ Hz (d).

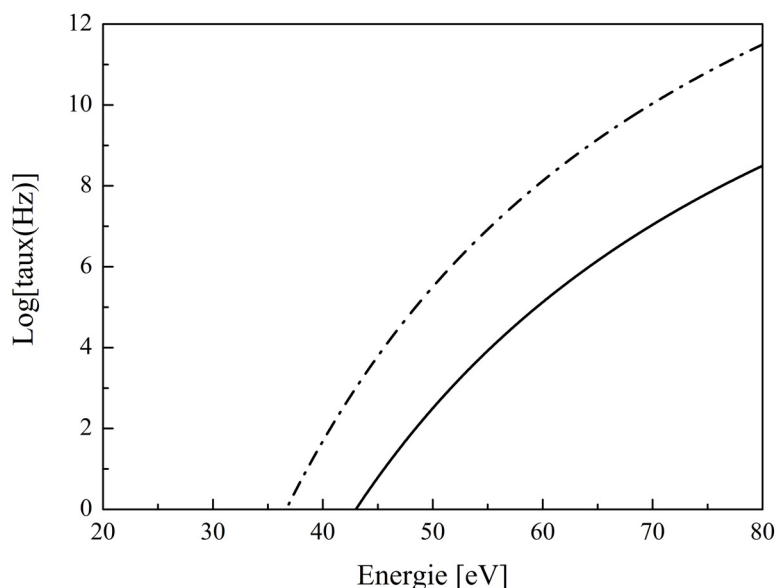


Figure 20 : Taux de dissociation de la molécule C_{84} en fonction de l'énergie interne pour deux valeurs du préfacteur de dissociation. En trait continu, $\omega_d = 2 \times 10^{19}$ Hz (19). En pointillés, $\omega_d = 2 \times 10^{22}$ Hz.

La référence (19) nous donne une valeur de $E_d = 8.8 \pm 0.3$ eV. Pour illustrer l'effet de la variation de E_d , la figure 21 montre tout d'abord l'effet sur l'évolution de la courbe de températures, de la variation de l'énergie de dissociation par ± 0.2 eV, en conservant le même préfacteur de dissociation, c'est-à-dire 2.0×10^{19} Hz (courbe rouge et verte). L'ordre de grandeur de la modification sur la valeur de la température, pour un délai fixé, est de moins de 100 K, ce qui est une modification assez faible.

On a ensuite pris la valeur minimale de l'énergie de dissociation proposée par la référence (19), c'est-à-dire $E_d = 8.8 - 0.3$ eV = 8.5 eV. On a fait varier le préfacteur de dissociation afin de se rapprocher des valeurs expérimentales. On obtient le couple de valeurs $\{E_d, \omega_d\} = \{8.5$ eV, 5.0×10^{21} Hz} (courbe en pointillé bleu). Ainsi, par une variation de 0.3 eV sur l'énergie de dissociation, on divise par 4 le préfacteur obtenu précédemment (courbe de figure 19), par contre on a toujours plus de deux ordres de grandeur d'écart avec la valeur du préfacteur de dissociation proposée dans la référence (19).

Pour aller encore plus loin, on a finalement modifié la valeur de l'énergie de dissociation d'un eV, telle que $E_d = 8.8 - 1$ eV = 7.8 eV. La courbe bleue représente le cas où le préfacteur est égal à 2.0×10^{19} Hz. Pour obtenir une courbe de température similaire aux résultats expérimentaux, on doit augmenter la valeur du préfacteur d'un ordre de grandeur. Dans ce cas le couple de valeurs obtenu est $\{E_d, \omega_d\} = \{7.8$ eV, 2.0×10^{20} Hz} (courbe en pointillé magenta).

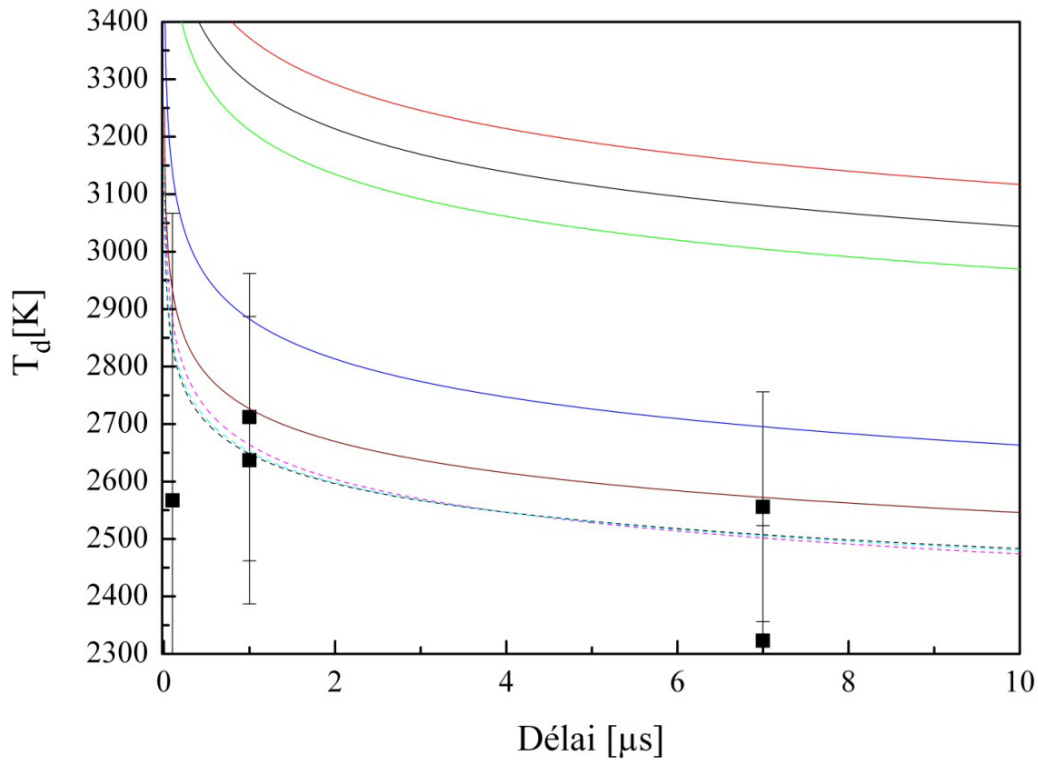


Figure 21: C_{84} - Evolution temporelle de la température fille expérimentale (les carrés avec les barres d'erreur) comparée aux températures obtenues par simulations numériques basées sur l'approche de Weisskopf. Courbe noire : $\{E_d, \omega_d\} = \{8.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^9 \text{ Hz}\}$; courbe rouge : $\{E_d, \omega_d\} = \{9 \text{ eV}, 2.0 \times 10^9 \text{ Hz}\}$; courbe verte : $\{E_d, \omega_d\} = \{8.6 \text{ eV}, 2.0 \times 10^9 \text{ Hz}\}$; courbe noire en pointillée : $\{E_d, \omega_d\} = \{8.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^{12} \text{ Hz}\}$; courbe bleue : $\{E_d, \omega_d\} = \{7.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^9 \text{ Hz}\}$; courbe magenta en pointillée : $\{E_d, \omega_d\} = \{7.8 \text{ eV}, 2.0 \times 10^{20} \text{ Hz}\}$; courbe marron : $\{E_d, \omega_d\} = \{8.5 \text{ eV}, 2.0 \times 10^{21} \text{ Hz}\}$; courbe cyan en pointillée : $\{E_d, \omega_d\} = \{8.5 \text{ eV}, 5.0 \times 10^{21} \text{ Hz}\}$.

f. Discussion et conclusion

Dans les calculs, certaines approximations ont été employées telles que considérer les molécules C_{84} et C_{70} comme des sphères de même rayon que la molécule C_{60} . Etant donné que la section efficace d'attachement dépend du rayon R_0 , choisir le même R_0 revient à choisir la même section efficace pour tous les fullerènes. Dans le cas de l'ionisation de C_{84} , augmenter le rayon de la molécule tout en conservant une géométrie sphérique revient à élever la température des molécules filles, ce qui augmente encore l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle (Figure 22). De plus il faut fortement agrandir la taille de la molécule C_{84} pour observer une modification de la courbe significative. Notons que pour la

molécule C_{70} la question de sa géométrie est moins problématique car la molécule C_{70} a une géométrie quasi-sphérique de rayon proche de celui de la molécule C_{60} . Ainsi, l'approximation géométrique utilisée pour les fullerènes n'a pas d'effet critique sur les résultats théoriques.

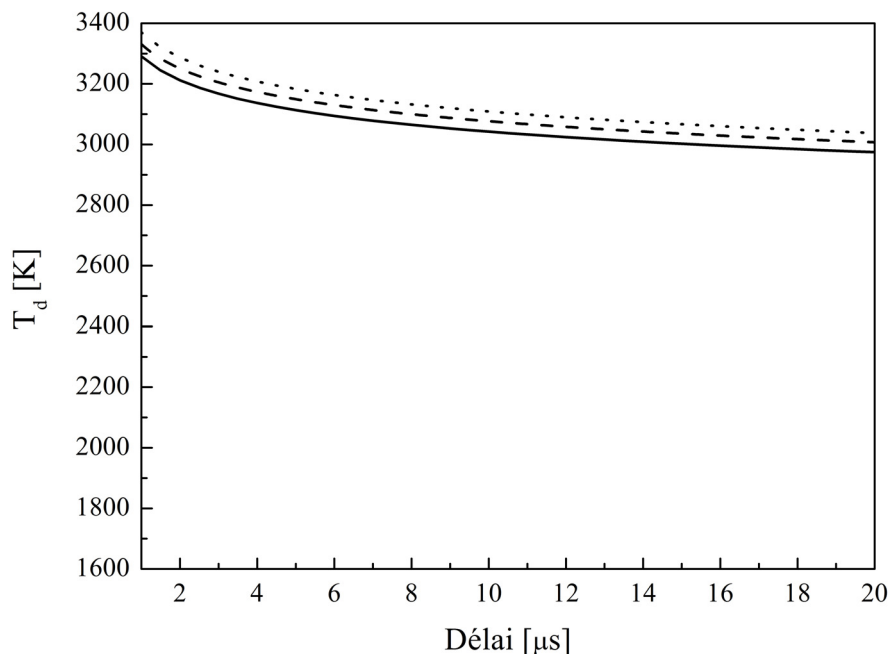


Figure 22 : Etude de l'effet de la variation du rayon de la sphère R_0 sur l'évolution temporelle de la température fille du C_{84} . Les simulations numériques sont effectuées pour $R_0 = 3.5 \text{ \AA}$ (en continu), $R_0 = 4.5 \text{ \AA}$ (en tirets) et $R_0 = 5.5 \text{ \AA}$ (en pointillés) avec l'énergie de dissociation $E_d = 8.8 \text{ eV}$ (19) et le préfacteur de dissociation $\omega_d = 2 \times 10^{19} \text{ Hz}$ (19).

Nous pouvons définir plusieurs paramètres importants dans ces expériences de thermométrie triées en masse :

- Dans l'expérience, l'excitation de modes de résonances particuliers à des longueurs d'onde précises requiert un laser avec une bonne finesse spectrale. De plus un tel chauffage vibrationnel nécessite une excitation multiphotonique couplée à un temps de redistribution efficace, c'est-à-dire que la molécule excitée a besoin d'un certain temps pour redistribuer l'énergie absorbée sur ses autres degrés de liberté vibrationnels avant d'être à nouveau excitée. Rappelons que les macro-impulsions de FELICE sont composées de micro-impulsions espacées d'une nanoseconde, cet écart procure à la molécule un temps de repos suffisant pour redistribuer l'énergie absorbée.

- D'autre part, la puissance laser doit être convenablement contrôlée afin d'ioniser les molécules et non de les fragmenter. Le large focus de FELICE, ainsi que la faible vitesse des molécules neutres, permet un bon recouvrement entre les molécules et le faisceau laser et l'obtention d'un bon signal d'ions ou d'électrons.

- La température initiale des molécules doit être la plus faible possible. En effet, nous voulons exciter certains modes vibrationnels spécifiques liés à certaines géométries spécifiques. Si l'on produit des molécules avec une température élevée, les molécules absorberont de manière moins sélective, et non plus spécifiquement à la longueur d'onde choisie, le tri en masse ne sera alors plus possible.

Des expériences récentes ont montrées que cette sélection en masse était possible pour d'autres systèmes, par exemple les agrégats de Niobium.

Conclusion :

Nos résultats ont montré la possibilité de réaliser des expériences d'imagerie d'électrons sur des systèmes neutres sélectionnés en masse. Le principe repose sur une excitation vibrationnelle résonnante sélective qui permet le dépôt d'énergie dans une des espèces neutres constituant le jet. Suite à ce dépôt, l'espèce sélectionnée devient vibrationnellement très chaude et peut être ionisée. Au moyen de l'imagerie résolue en temps, il est alors possible d'enregistrer le spectre d'énergie des électrons à un instant donné et, ainsi, de déterminer la température du système. Cette mesure thermométrique est utilisée pour obtenir des informations sur le taux de déclin du système et ainsi nous permet d'étudier les canaux de relaxation d'un système neutre difficilement accessible autrement.

2) Etude de la fragmentation de la molécule C_{60} : effets dynamiques en IR-MPD.

a. Introduction

Nous avons discuté précédemment des mécanismes de déclin mis en jeu après que des molécules de C_{60} ont interagi avec une seule impulsion laser nanoseconde à 355 nm. On a ensuite montré que l'étude de l'émission thermoionique pour la molécule C_{60} irradiée par FELICE nous donnait des résultats similaires à ceux obtenus après une irradiation nanoseconde. Qu'en est-il pour la fragmentation de C_{60} ? Nous allons essayer de répondre à cette question dans cette partie. Les premières études menées sur C_{60} à FELIX ont montré une ionisation de la molécule et une fragmentation relativement peu abondante. Seuls les plus gros fragments étaient observés. Ceci était dû à l'énergie interne limitée que FELIX pouvait déposer. Grâce à FELICE on s'attend à atteindre un niveau de fragmentation plus élevé.

b. Comparaison excitation UV-Visible/IR : IR-MPD

Lorsqu'on excite des molécules C_{60} avec une impulsion nanoseconde dans l'UV/Visible le processus de dissociation par perte de C_2 est la voie de désexcitation prédominante. Ainsi les spectres de masse enregistrés lors de la fragmentation de C_{60} montrent une suite d'ions séparés par la masse de deux atomes de carbone (figure 8). Lors de l'expérience, on a fragmenté les molécules C_{60} à l'aide d'impulsions du laser FELICE accordé à 19.5 μm et obtenu un spectre de masse, semblable à ceux enregistrés lors des expériences nanoseconde à 355 nm, avec des fragments séparés d'une masse de deux atomes de carbone (figure 23).

On obtient plus ou moins de fragments de petites tailles suivant l'intensité laser utilisée. Au vu de l'allure du spectre de masse et du fait que dans le cas de l'ionisation on a obtenu les mêmes résultats à 355 nm et à 19.5 μm , on pourrait présumer que dans le cas de la dissociation, qui est aussi un mécanisme de désexcitation statistique, le mécanisme d'excitation est oublié au moment de l'émission du fragment et qu'aucune différence ne sera alors observée entre les résultats à 355 nm et à 19.5 μm .

Pour nous en assurer nous allons comparer les énergies cinétiques moyennes des ions résiduels après fragmentation en fonction de leurs tailles respectives grâce à l'imagerie d'ions. Afin de séparer les différentes masses, les tensions des électrodes du VMI sont pulsées ce qui permet d'obtenir différents temps de vol pour les différents m/z malgré la durée de la macro impulsion. La détection pulsée permet d'enregistrer une image correspondant à une masse

spécifique. L'image obtenue contient la distribution angulaire de l'énergie cinétique des ions de la taille sélectionnée.

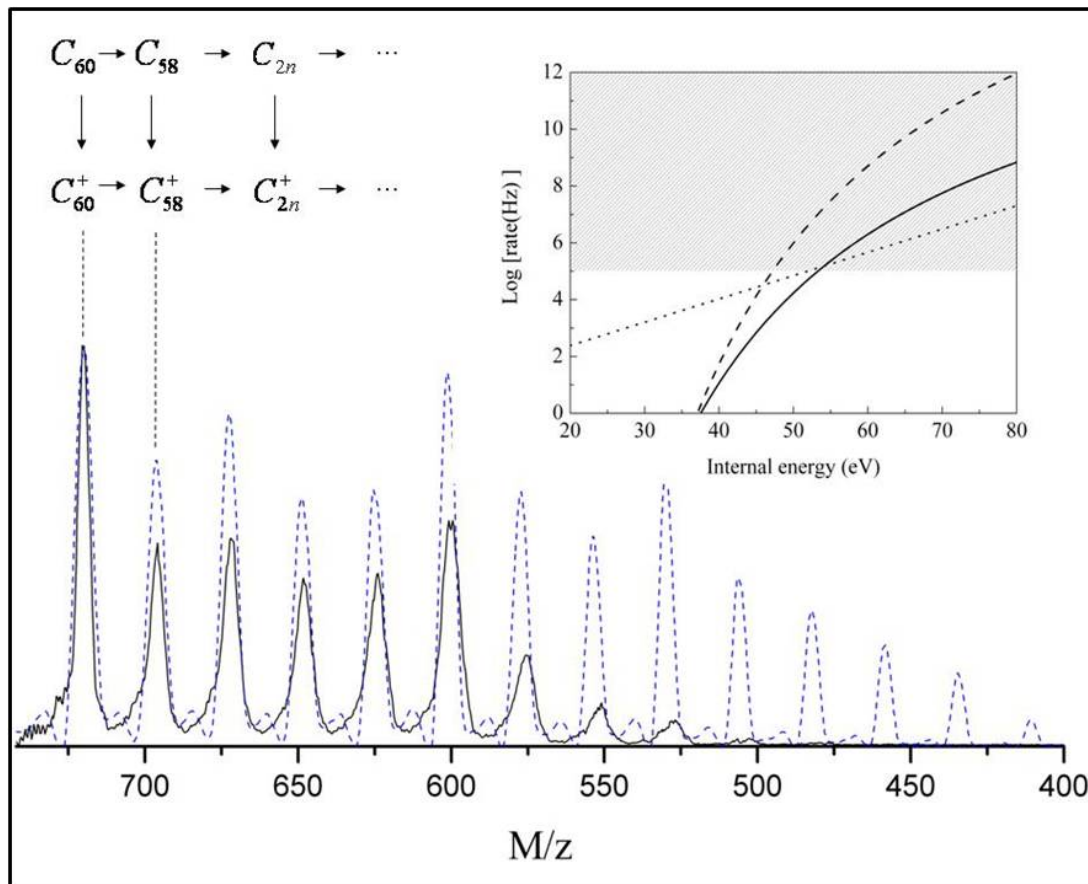


Figure 23 : Spectre de masse typique mesuré pour deux intensités lumineuses de FELICE différentes. Les fragments ioniques sont séparés de la masse de deux atomes de carbone. Une intensité plus élevée permet la production de fragments plus petits.

La figure 24 présente les énergies cinétiques moyennes des fragments émis en fonction de leurs tailles respectives obtenues à 355 nm et à 19.5 μm . Tout d'abord, à 19.5 μm les énergies sont équivalentes que l'on ait une intensité faible ou forte. Donc l'intensité laser joue un rôle au niveau du signal reçu par le détecteur mais pas au niveau des processus d'excitation ou de désexcitation mis en jeu. Ensuite, on observe un fort contraste avec les résultats expérimentaux obtenus à 355 nm. Pour les tailles élevées, les énergies cinétiques sont équivalentes. Par exemple, pour le C_{56}^+ l'énergie moyenne est de 40 ± 10 meV à 19.5 μm et de 42 ± 10 meV à 355 nm. En conséquence, pour les tailles élevées la théorie de l'émission séquentielle de C_2 semble toujours valide. Par contre, il semblerait que ce ne soit plus le cas pour les petits fragments. Par exemple, l'énergie cinétique moyenne d'un C_{48}^+ est d'environ

70 ± 10 meV dans l'expérience avec FELICE tandis qu'elle est de 125 ± 10 meV pour l'expérience à 355 nm. Il n'y a pas de recouvrement des barres d'erreur. Cette différence d'énergie constatée s'accroît encore avec les fragments de tailles plus petites. Et cela parce que si les énergies cinétiques moyennes des fragments observées à 355 nm continuent d'augmenter linéairement avec la diminution de la taille de ces fragments ce n'est plus le cas pour les fragments obtenues avec FELICE où à partir de C_{50}^+ les énergies cinétiques moyennes semblent saturer entre 35 meV et 90 meV (taille des barres d'erreur).

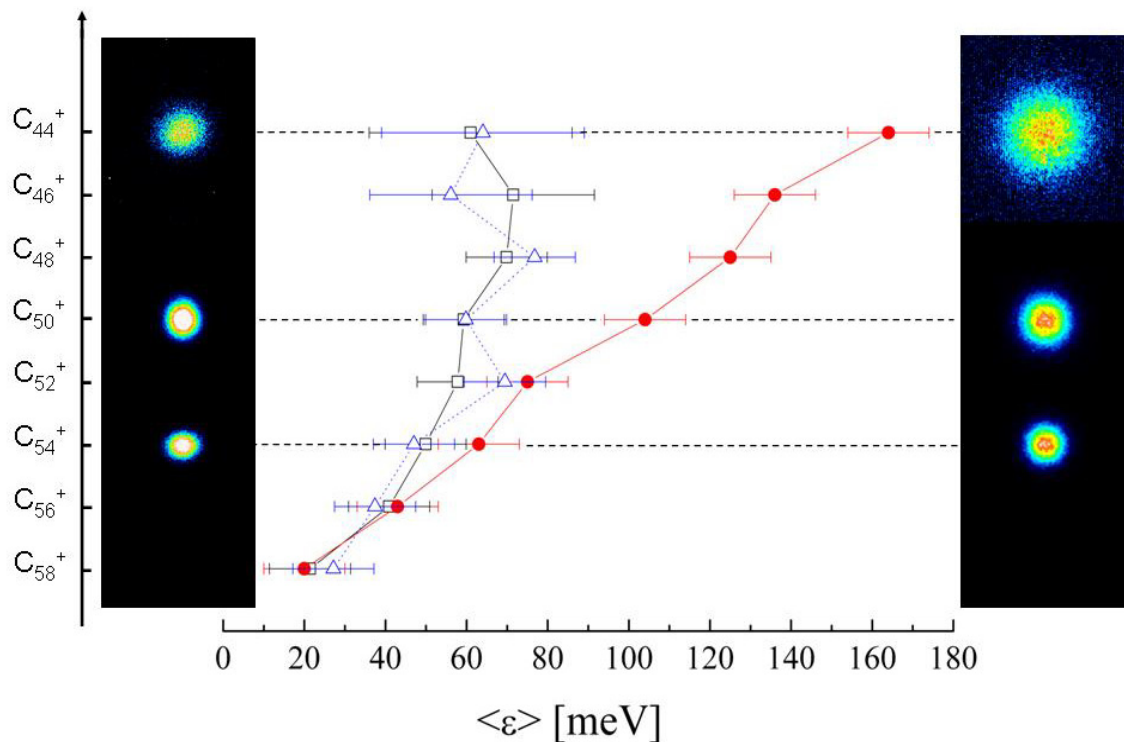


Figure 24 : Fragmentation de C_{60} - Energie cinétique moyenne des ions résiduels en fonction de la taille de ces ions. La courbe rouge présente les résultats obtenus précédemment avec une impulsion laser à 355 nm (22) que l'on compare avec les résultats obtenus pour deux intensités de FELICE. Les mesures à faible intensité sont représentées par les carrés tandis que celles obtenues pour une forte intensité sont représentées par des triangles. Dans les expériences dans le proche UV, l'augmentation linéaire de l'énergie cinétique des fragments résulte de la compétition entre l'émission thermoïonique et une dissociation séquentielle par émission de fragments C_2 successives. L'effet de saturation de l'énergie cinétique moyenne des fragments de petites tailles observé dans l'expérience avec FELICE ne peut pas être facilement reproduit par un modèle statistique. Des images enregistrées lors des deux différentes expériences ont été insérées sur les bords (FELICE à gauche, l'expérience avec le laser nanoseconde à 355 nm à droite).

Si comme dans le cas à 355 nm, on présume que la voie de déclin majoritaire, avec FELICE, est la dissociation par perte de C_2 alors les fragments de C_{44}^+ enregistrés sont produits par l'évaporation de C_2 depuis des C_{46}^+ . Comme dans le cas de l'ionisation, la perte d'un C_2 provoque une perturbation du système mais la plus grande partie de l'énergie absorbée est conservée par la molécule fille (c'est-à-dire le fragment de taille la plus élevée). C'est pourquoi, la molécule fille a une énergie cinétique dépendante de l'énergie interne initiale de la molécule parent. Or dans le cas à 19.5 μm , la forte décroissance de la moyenne de l'énergie cinétique par rapport à celle obtenue à 355 nm, implique que la molécule parent avait deux fois moins d'énergie interne.

Le taux de dissociation d'une molécule exprime la probabilité pour cette molécule de se fragmenter suivant son énergie interne. Or si l'énergie interne initiale est trop faible la probabilité de dissociation est tellement proche de zéro qu'elle est inexistante pour les fenêtres de temps considérées. Donc l'observation d'ions C_{44}^+ couplée à une énergie interne des ions parents C_{46}^+ deux fois plus faible que dans le cas à 355 nm implique une forte diminution du taux d'émission et donc une augmentation de la durée de vie du C_{46}^+ de plusieurs ordres de grandeurs. Ceci est en complète contradiction avec la fenêtre de temps d'observation finie de l'expérience (environ 20 μs). On peut donc se demander si la voie de déclin par perte de C_2 peut toujours être considérée majoritaire dans le processus de désexcitation du C_{60} subissant les impulsions laser de FELICE. Par exemple, l'émission de chaînes paires donnerait le même spectre de masse.

D'autre part, au vu de la relation entre l'énergie interne et la durée de vie, ni l'excitation avec le train d'impulsions laser de FELICE, ni l'excitation avec une seule impulsion laser nanoseconde à 355 nm ne permet le dépôt d'une grande quantité d'énergie dans la molécule de C_{60} . En effet, la probabilité de fragmentation du C_{60} , dès que son énergie interne le permet, est très élevée. Le processus de dissociation est assez rapide, de l'ordre de la picoseconde, ainsi les fragments ont amplement le temps de réabsorber des photons durant l'impulsion nanoseconde à 355 nm comme durant FELICE.

Dans le cadre de FELICE, il faut pourtant nuancer ce fait en rappelant que l'on utilise une longueur d'onde spécifique résonnante avec le C_{60} et/ou le C_{60}^+ , donc les fragments ne devraient pas pouvoir absorber de photons. Cela nous incite à penser qu'une partie des fragments chauds sont suffisamment déformés pour qu'ils puissent absorber à toutes longueurs d'onde. Cette déformation est telle qu'elle peut faciliter la fragmentation

notamment par une ouverture progressive de la cage des fullerènes, l'émission de C_2 nécessite alors moins d'énergie. Dans ce cas, l'énergie moyenne des fragments sera d'autant plus faible. Ceci expliquerait la saturation de l'énergie cinétique des fragments détectés. Dans cette hypothèse, la relaxation des molécules après un équilibre thermodynamique conduisant à une émission statistique d'électrons ou de fragments est toujours valable et la dissociation par perte de C_2 est toujours le processus de déclin prédominant. Mais on suppose que le mécanisme d'excitation n'est plus aléatoire mais il y a excitation sélective dans l'espace conformationnel des molécules les plus déformées.

Ainsi dans le cas de la fragmentation de la molécule C_{60} , même si au moment de l'émission le mécanisme d'excitation est oublié par la molécule, il joue un rôle préalable déterminant. On a donc accordé la longueur d'onde de FELICE sur différents modes de résonances vibrationnelles afin d'observer un possible effet de la longueur d'onde d'excitation. Précisons qu'afin de ne pas avoir de perturbation toute cette expérience a été effectuée avec un jet moléculaire composé uniquement de fullerènes C_{60} .

c. Etude de l'effet de la variation de la longueur d'onde de FELICE sur la fragmentation.

La figure 25 présente un récapitulatif des énergies cinétiques moyennes des fragments en fonction de leur taille pour différents modes de résonances du C_{60} . Les longueurs d'onde sélectionnées sont : 19 μm , 17.7 μm , 17.4 μm , 7.2 μm et 5.6 μm (ce qui correspond en fréquence à 526.32, 564.97, 574.71, 1388.89 et 1785.71 cm^{-1} respectivement). On observe que pour des fragments de même taille, plus on diminue la longueur d'onde plus l'énergie cinétique est élevée. Autrement dit plus on diminue la longueur d'onde plus l'énergie cinétique des fragments tend à se rapprocher des résultats obtenus pour une excitation nanoseconde à 355 nm.

Nous avons tracé les spectres d'énergies cinétiques normalisés des ions C_{32}^+ (figure 26) et C_{34}^+ (figure 27) à deux longueurs d'onde différentes : 17.4 μm et 7.2 μm . Sur les deux figures, on observe un écart important entre les deux largeurs à mi-hauteur correspondant bien à l'écart en énergie cinétique moyenne visible figure 24.

Chaque longueur d'onde choisie correspond à un mode de résonance spécifique du C_{60} donc si l'on se rapproche d'un processus d'excitation tel que dans l'UV-Visible cela signifie que diminuer la longueur d'onde a pour effet de diminuer la sélectivité de l'excitation. Malheureusement nous ne disposons pas des spectres IR-REMPI de tous les fragments chauds du C_{60} . Mais si l'on regarde les spectres à notre disposition (figure 15) on s'aperçoit qu'à partir du pic à $12.6 \mu\text{m}$ ($\approx 784 \text{ cm}^{-1}$) tous les modes de résonances liés à des longueurs d'onde inférieures ne sont plus spécifiques à une seule taille. On peut imaginer que si c'est le cas pour des tailles de fullerènes supérieures au C_{60} ça l'est aussi pour des tailles inférieures. Ainsi pour des résonances moins spécifiques au C_{60} , l'absorption est également efficace pour tous les fragments quelque soit leur conformation. Nous nous rapprochons de la situation observée en régime nanoseconde car l'excitation des fragments est moins sélective en isomères.

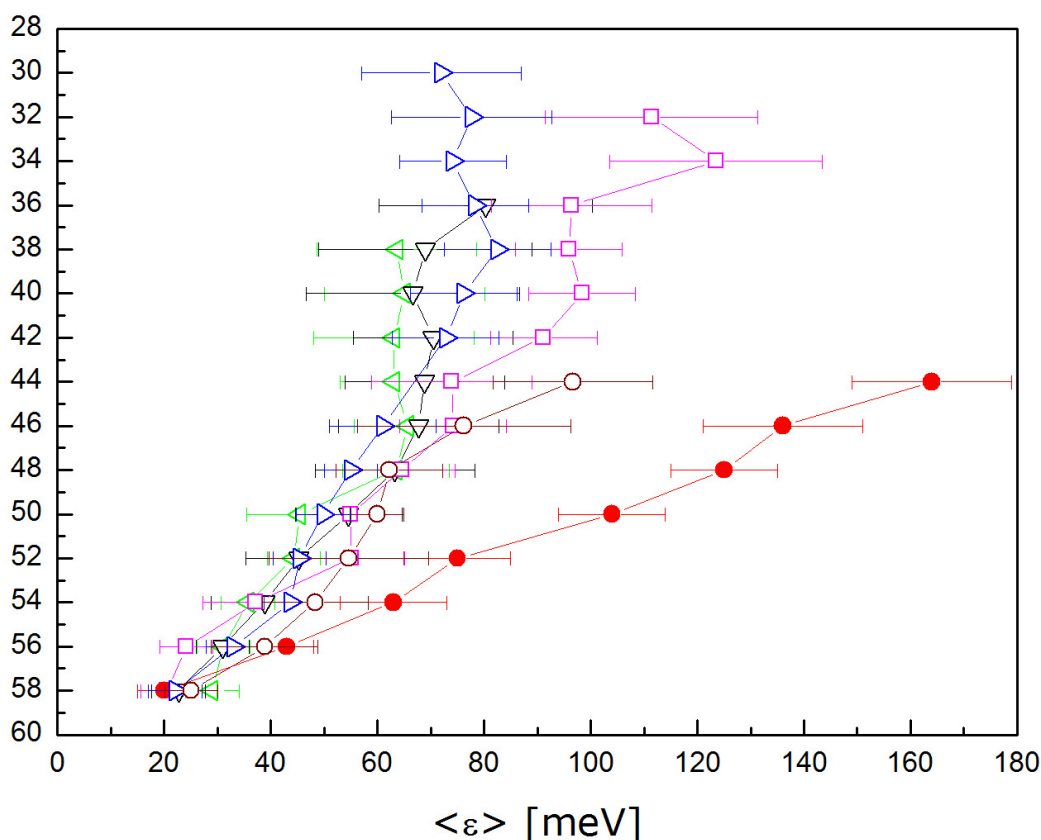


Figure 25 : Energie cinétique moyenne des ions dissociés en fonction de la taille de ces ions obtenus pour différentes longueurs d'onde: $19 \mu\text{m}$ (les triangles verts), $17.7 \mu\text{m}$ (les triangles noirs), $17.4 \mu\text{m}$ (les triangles Bleus), $7.2 \mu\text{m}$ (les carrés magentas), $5.6 \mu\text{m}$ (les ronds marrons). Ces énergies cinétiques moyennes sont comparées avec celles obtenues à 355 nm (les ronds rouges).

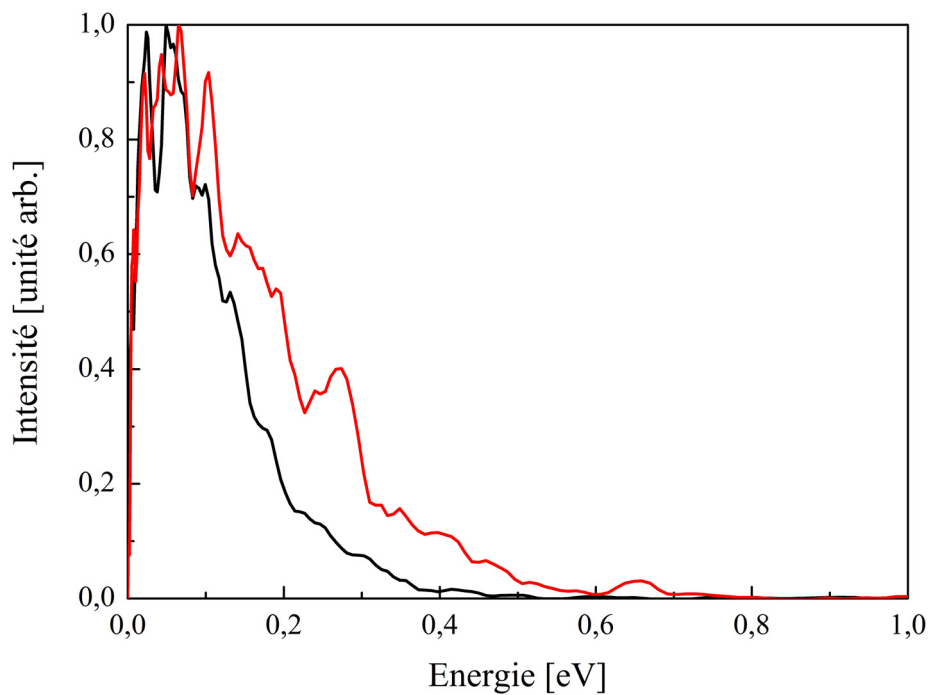


Figure 26 : Spectre d'énergie cinétique des ions C_{32}^+ enregistré pour deux longueurs d'onde de FELICE différentes : $17.4 \mu\text{m}$ (en noir) et $7.2 \mu\text{m}$ (en rouge).

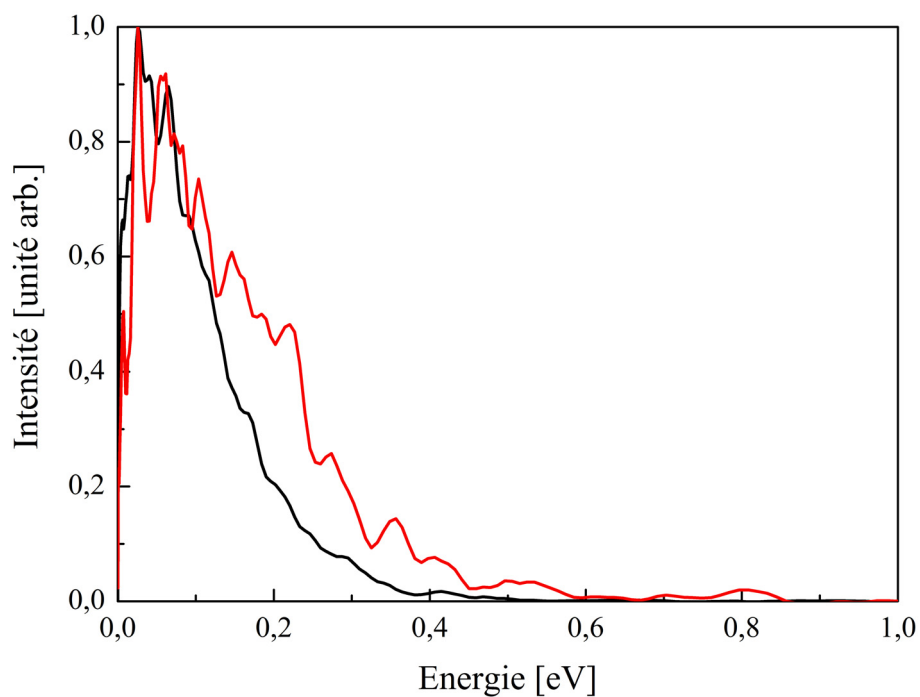


Figure 27 : Spectre d'énergie cinétique des ions C_{34}^+ enregistré pour deux longueurs d'onde de FELICE différentes : $17.4 \mu\text{m}$ (en noir) et $7.2 \mu\text{m}$ (en rouge).

Conclusion :

Les propriétés de FELICE nous permettent de déposer une grande quantité d'énergie dans la molécule C_{60} et ses fragments. Contrairement aux expériences menées à FELIX, la fragmentation devient un processus largement dominant. Nos mesures ont montré que le processus d'excitation / fragmentation est différent du cas observé en nanoseconde. L'effet du chauffage lent a certainement un rôle à jouer dans ce processus. Une autre hypothèse possible repose sur un mécanisme d'excitation sélectif notamment en ce qui concerne l'absorption des fragments. Il reste à quantifier cet effet. Nous travaillons actuellement sur une description théorique plus complète. De manière générale, un des intérêts de ces résultats est de montrer l'importance des processus dynamiques en IR-MPD. Autrement dit ce type d'expérience nécessite la compréhension de l'excitation, de la relaxation et de la dynamique de fragmentation. Ce qui du point de vue théorique requerrait une approche de type multiéchelle.

IV. Dynamique d'ionisation de l'atome de Xénon : holographie atomique résolue en temps et dynamique attoseconde.

Comme nous l'avons montré tout au long de ce chapitre, l'utilisation de FELICE sur les fullerènes conduit à des processus lents menant à des émissions de nature statistique. Or, grâce au contrôle de la longueur d'onde et de l'intensité, FELICE nous a également permis d'étudier des processus cohérents.

Comme il a été présenté dans la Partie I Chapitre 2, une excitation multiphotonique peut entraîner une émission cohérente lorsque l'énergie absorbée n'est pas redistribuée sur les degrés de liberté tant vibrationnels qu'électroniques de la molécule.

En régime d'ionisation en champ fort (cette notion restant relative à la longueur d'onde utilisée) le processus le plus couramment observé est l'ionisation au dessus du seuil (ATI). Dans le cadre de la description corpusculaire de la lumière l'ATI correspond à un processus d'ionisation où l'électron est émis avec une énergie cinétique correspondant à l'absorption d'un ou de plusieurs photons supplémentaires à ceux nécessaires pour atteindre l'énergie d'ionisation. Dans le cadre de la description ondulatoire de la lumière l'ATI résulte de l'interférence entre deux paquets d'ondes électroniques émis à exactement un cycle optique (du champ laser) d'écart. En imagerie de vitesse des photoélectrons l'ATI se traduit par l'observation d'anneaux équidistants séparés de l'énergie d'un photon (figure 28a).

Un autre processus cohérent produit le même type de figure d'interférences (figure 28b). Il correspond à l'interférence entre deux paquets d'ondes qui sont ionisés dans le même cycle mais qui sont créés aux côtés opposés de l'ion. Puisque cela n'a pas été observé lors des expériences décrites dans cette thèse nous ne détaillerons pas plus ce phénomène. Ces deux types d'interférence provoquent un motif dans la direction radiale.

L'interférence entre paquets d'ondes électroniques originaires du même quart de cycle laser provoque un motif complètement différent correspondant à un hologramme visible figure 28c. Alors que les deux premiers motifs décrits résultent d'une périodicité temporelle donnant lieu à une interférence radiale, le troisième correspond à une interférence dans un même cycle optique qui donne lieu à une interférence visible dans la distribution angulaire des photoélectrons. Nous discuterons en détail ce mécanisme ainsi que les conditions nécessaires à la création de cet hologramme. Nous montrerons également l'existence d'effets liés à la dynamique de l'électron à l'échelle attoseconde ce qui mène à la méthode d'holographie résolue en temps développée dans notre article (13).

L'ionisation multiphotonique directe de la molécule C_{60} avec le laser FELICE n'est pas possible du fait de la valeur élevée de son potentiel d'ionisation et de son grand nombre de degrés de liberté. Nous avons utilisé des atomes de xénon placés dans un état métastable, qui ont un seuil d'ionisation beaucoup plus bas que l'atome dans son état fondamental, ce qui permet de les ioniser avec FELICE. De plus, le xénon est un système élémentaire modèle et les atomes de xénon métastable (Xe^*) facilement produits sont stables.

La configuration expérimentale est présentée figure 5. Les atomes de xénon sont introduits dans le vide à l'aide d'une vanne pulsée. Ils sont excités jusqu'à un état métastable $6s[{}^2P_{3/2}]_{J=2}$ par impact électronique et dirigés vers le centre du spectromètre VMI où ils sont soumis au train d'impulsions de FELICE, dont la longueur d'onde a été accordée à $7 \mu m$ (longueur d'onde suffisante pour une ionisation multiphotonique des Xe^*). Les électrons résultant de l'ionisation en champ fort sont accélérés perpendiculairement à la polarisation du laser FELICE vers le détecteur sensible en position.

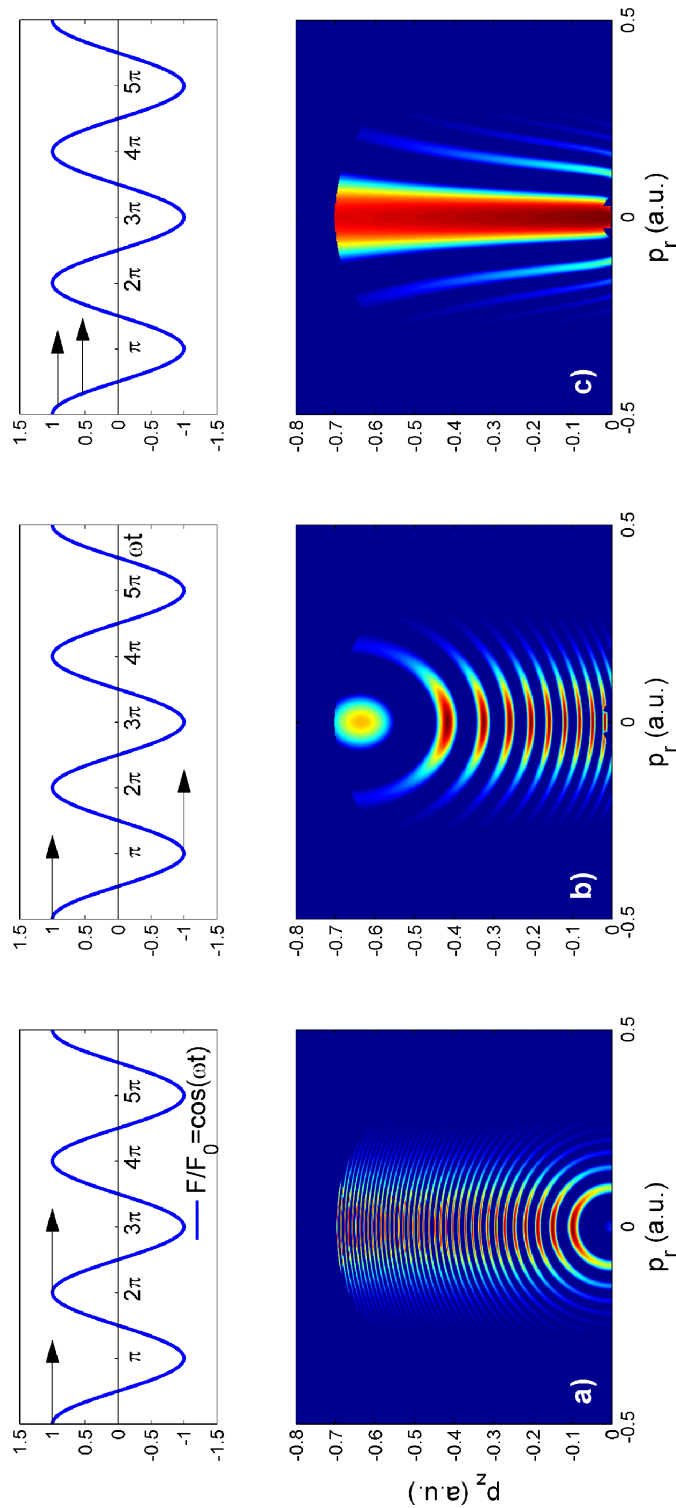


Figure 28 : Les trois différentes structures dans les spectres de vitesses des photoélectrons (images du bas) correspondent aux différents types d'interférence des trajectoires d'électrons chacune originaires de différents quarts du cycle du champ laser (images du haut (a et b)) ou du même quart de cycle (image du haut (c)) (référence (13)). Sur ces images la polarisation laser est orientée suivant l'axe z et le plan (r,z) est le plan de détection.

Lorsque l'atome de xénon métastable est soumis à un champ laser intense, une ionisation peut survenir. L'électron est alors uniquement soumis aux oscillations du champ laser et son mouvement dans ce champ est complètement cohérent. Lorsque deux paquets d'ondes sont émis avec exactement un cycle ou un demi-cycle optique d'écart, on observe les motifs d'interférence dans la direction radiale décrits précédemment (Figure 28). Notons que les paquets d'ondes n'ont pas rediffusé sur les ions. Si l'émission des paquets d'onde se produit lors du même quart de cycle optique un paquet d'ondes électronique peut être dirigé directement sur le détecteur mais il peut aussi être redirigé sur l'ion par le champ laser. Après diffusion à partir de l'ion, le paquet d'ondes électronique est dirigé vers le détecteur. L'interférence de ces deux paquets d'ondes électroniques à leur arrivée sur le détecteur forme un hologramme. Par définition, un hologramme est un motif d'interférence entre un faisceau de lumière ou d'électrons cohérents dit direct et un second faisceau qui diffuse sur un objet avant d'interférer avec le faisceau direct. L'hologramme code l'image de l'objet. Dans notre cas, le premier paquet d'ondes, dit paquet d'ondes signal (ψ_{signal}), oscille dans le champ laser et diffuse à partir de la "cible" (l'ion) et le second, dit paquet d'ondes de référence ($\psi_{réf}$), interagit uniquement avec le champ laser. Notons que pour que le paquet d'ondes de référence ne soit pas influencé par la charge positive de l'ion il faut que l'électron source soit localisé à une distance élevée, z_0 , de la "cible". On peut alors écrire la fonction d'onde électronique comme :

$$\psi = \psi_{signal} + \psi_{réf} \quad (\text{II.1.28})$$

La capacité à séparer cette fonction d'onde en ces deux ondes signal et de référence est au centre de l'holographie en champ fort.

Une analyse simple empruntée à l'optique géométrique (figure 29A) montre qu'en raison des différentes longueurs de chemins, une différence de phase $\Delta\phi \approx (k - k_z)z_0$ (où k est le moment total, k_z le moment dans la direction z et z_0 la distance du centre de diffusion) survient entre l'onde diffusée et l'onde de référence, résultant dans le motif d'interférence montré figure 29B.

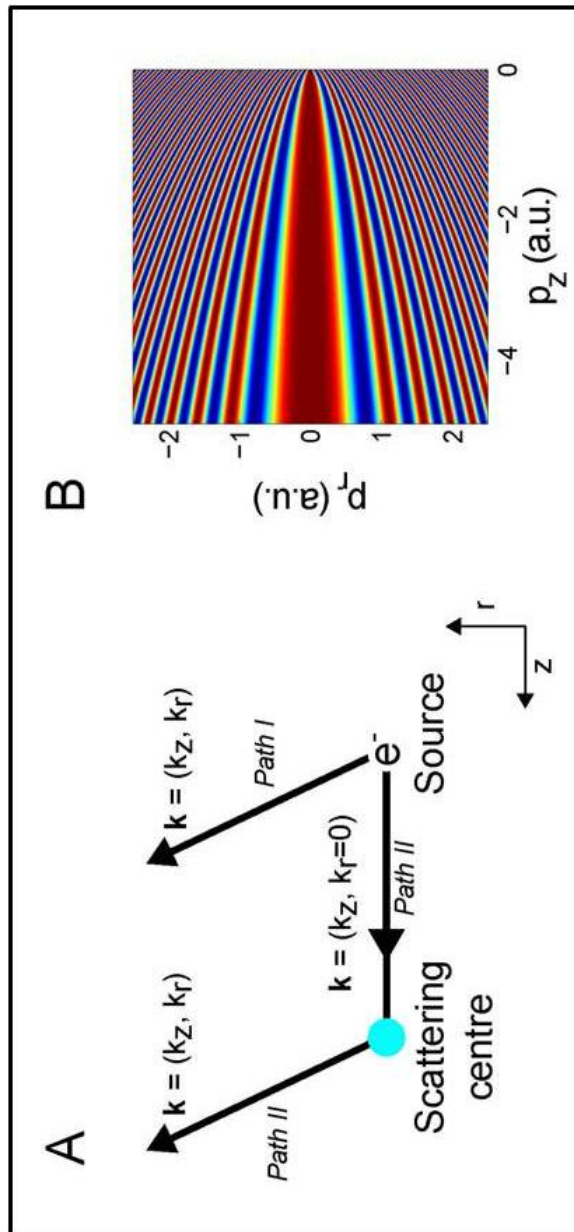


Figure 29 : (A) Diagramme illustrant le concept de l'holographie d'électrons (13), où l'on indique deux chemins différents avec le même moment final $k=(k_z, k_r)$ qui interfèrent. Le chemin I correspond à l'onde de référence quittant la source avec le moment $k=(k_z, k_r)$. Le chemin II est l'onde signal incidente sur la cible qui diffuse avec le moment $k=(k_z, k_r)$. Les différentes longueurs de chemins conduisent à une différence de phase $\Delta\phi \approx (k - k_z)z_0$ dont résulte des franges d'interférence $\sim \cos[(k - k_z)z_0]$. (B) Le motif d'interférence généré par un paquet d'ondes Gaussien libéré à une distance $z_0=50$ a.u. du centre de diffusion, sans la présence d'un champ laser. Ce calcul est simplement réalisé par propagation de paquet d'onde dans un potentiel de diffusion. Un hologramme résulte de l'interférence entre un paquet d'onde diffusé (signal) et un paquet d'onde direct de référence.

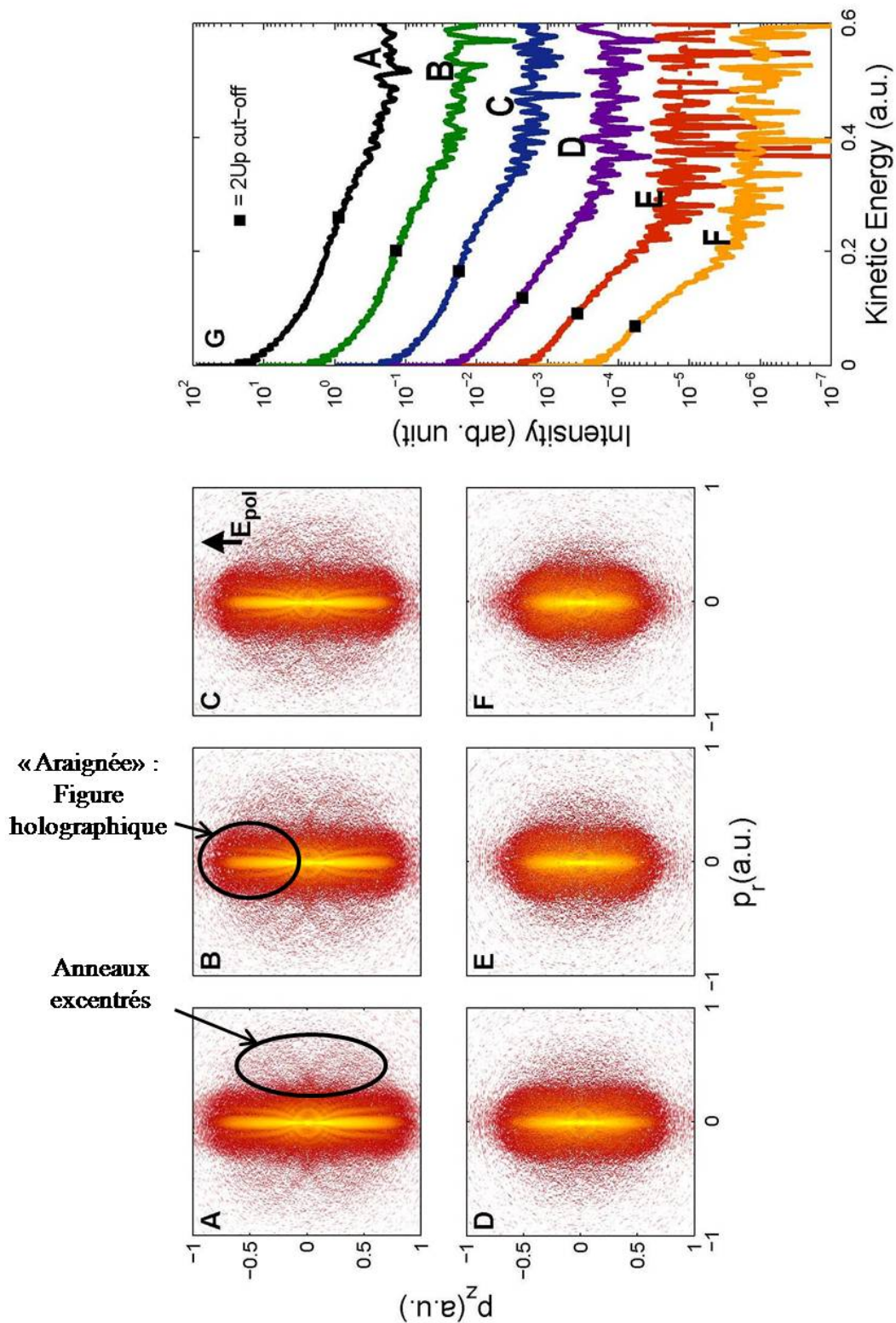


Figure 30 : Images des cartographies de vitesse enregistrées, et leurs distributions d'énergie cinétique des photoélectrons correspondantes, dépendantes de l'intensité laser. (A) $7.1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (B) $5.5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (C) $4.5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (D) $3.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (E) $2.5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (F) $1.9 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$; (G) Spectres de photoélectrons intégrés angulairement. L'énergie "cutoff" classique ($2U_p$) est indiquée par des carrés (13).

Une condition requise pour permettre la création de paquets d'ondes de référence est de libérer l'électron à une certaine distance (z_0) de l'ion. En effet, si l'électron était émis trop près de l'ion, le paquet d'ondes aurait obligatoirement une interaction avec la charge positive de l'ion. Pour cela, on a choisi des conditions expérimentales conduisant à une ionisation tunnel des Xe*.

Lorsqu'un hologramme est enregistré, dans des conditions expérimentales convenablement choisies, il contient des informations spatiales sur l'ion cible et des informations temporelles sur les dynamiques de l'électron source et du cœur. Or pour faire de l'imagerie holographique il faut une large amplitude d'oscillation électronique α (c'est-à-dire $\alpha \gg 1\text{\AA}$) et une grande énergie moyenne d'oscillation ($U_p \gg \hbar\omega_{laser}$, où ω_{laser} est la fréquence du laser). Or α et U_p sont proportionnels à la longueur d'onde du laser au carré (λ_{laser}^2), c'est pourquoi l'utilisation d'une radiation à 800 nm conduit à des intensités laser très élevées ($I \sim 10^{14} \text{ W/cm}^2$). De telles intensités ne peuvent être utilisées que sur l'état fondamental d'atomes ou de molécules avec un grand potentiel d'ionisation, ainsi l'utilisation de FELICE peut paraître inappropriée pour l'ionisation des atomes de xénon ($IP = 13.6 \text{ eV}$). Par contre on peut produire des atomes de xénon métastable ($IP = 3,8 \text{ eV}$) stables. De plus, FELICE délivre des impulsions laser intense accordable de 4 à 100 μm . Ces conditions expérimentales permettent d'obtenir une grande amplitude d'oscillation (α_0) sans le besoin d'une intensité laser très élevée ($I \sim 7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$) ainsi que des paquets d'ondes nés à longue distance de l'ion $z_0 = IP / F_{laser}$, où F_{laser} est la force liée au champ laser. Tout cela en restant dans le régime tunnel ($\gamma < 1$). La figure 30 illustre à l'aide de mesures expérimentales la perte de l'hologramme lorsque l'on diminue l'intensité laser. Les spectres d'énergie cinétique des photoélectrons, respectifs à chaque image, sont présentés figure 30G.

La description complète des phénomènes d'interférences est obtenue en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE). Or si le résultat obtenu (figure 32B) englobe tout les motifs d'interférences, il ne nous est pas possible de les différencier les uns des autres avec cette méthode de calcul. C'est pourquoi on utilise une approche analytique nous fournissant une description où les différents phénomènes d'interférences sont identifiés. Pour cela on réécrit l'équation complète pour la fonction d'onde exacte qui satisfait analytiquement la TDSE dans le cadre de l'approximation en champ fort (SFA : Strong Field Approximation) :

$$\begin{aligned}
\psi = & - \int_{t_0}^t \int_0^t dt_c dt_0 U_V(t, t_c) V_C(t_c) U(t_c, t_0) V_L(t_0) U_0(t_0, 0) \psi(0) \\
& - i \int_0^t dt_0 U_V(t, t_0) V_L(t_0) U_0(t_0, 0) \psi(0) \\
& + U_0(t, 0) \psi(0)
\end{aligned} \tag{II.1.29}$$

Le premier terme représente le paquet d'onde signal, le second le paquet d'onde de référence et le dernier décrit le système non ionisé. Le paquet d'onde signal reste dans l'état fondamental jusqu'au temps d'ionisation t_0 , évoluant sous l'action du champ libre du propagateur $U_0(t_0, 0)$. L'état initial est ionisé, à t_0 , par le champ laser $V_L(t_0)$ et commence à se propager dans les champs combinés du cœur ionique et du laser par le propagateur complet $U(t_c, t_0)$. L'électron redirigé sur l'ion diffuse à partir de celui-ci avec le potentiel de diffusion $V_C(t_c)$ au temps de collision t_c . De là il est propagé vers le détecteur par le propagateur $U_V(t, t_c)$. Notons que ce dernier propagateur inclut seulement l'interaction avec le champ laser et pas avec le potentiel de l'ion parent (la « cible »). Le paquet d'onde signal reste dans l'état fondamental jusqu'au temps t_0 où il est ionisé par le champ laser $V_L(t_0)$, comme le paquet d'onde signal. Il est ensuite directement propagé vers le détecteur par $U_V(t, t_0)$ qui inclut uniquement l'interaction avec le champ laser.

La figure 31 schématise le chemin suivi par un électron dans un champ laser intense, sous la barrière et dans le continuum.

Notons que dans le cas des deux motifs d'interférence dans la direction radiale, la rediffusion sur l'ion n'a pas lieu en conséquence le premier terme de l'équation est nul.

Résoudre numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour l'atome de xénon est extrêmement compliqué c'est pourquoi le calcul a été effectué en utilisant l'atome d'argon. Notons que comme l'atome de xénon, l'atome d'argon est un système élémentaire ainsi même si l'hologramme encode les propriétés de l'ion parent on peut considérer ces deux système assez similaires pour autoriser une comparaison qualitative entre les résultats expérimentaux obtenus pour le xénon et les résultats théoriques obtenus pour l'argon. La même remarque peut être appliquée aux calculs SFA qui sont effectués sur l'atome d'hydrogène.

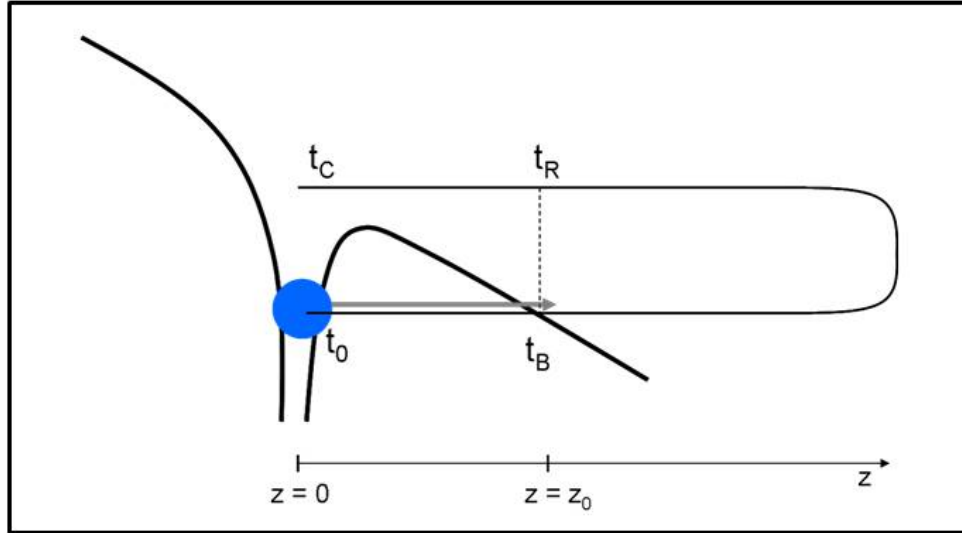


Figure 31 : Schéma du chemin suivi par un électron (fine ligne noire), dans un champ laser intense, sous la barrière et dans le continuum. L'électron subit les champs laser et Coulomb combinés (ligne noire en gras). L'effet tunnel débute à t_0 nommé temps d'ionisation. Au temps de « naissance » t_B l'électron sort de la barrière à une distance z_0 et sa vitesse instantanée est égale à zéro. Une fois dans le continuum, l'électron est en mouvement dans le champ laser qui le redirige vers l'ion. Il est à nouveau à la distance z_0 au temps de « retour » t_R et à t_C il est revenu à l'origine où il diffuse.

Dans l'approximation SFA, le résultat des calculs prédit que les franges d'interférence restent visibles en présence d'un champ laser intense. De plus, la différence de phase entre les paquets d'ondes signal et de référence est :

$$\Delta\phi \approx p_r^2(t_C - t_0^{ref})/2 \quad (\text{II.1.20})$$

ici p_r est le moment perpendiculaire à l'axe de polarisation du laser, le temps de collision t_C est l'instant où le paquet d'ondes signal diffuse à partir de l'ion et t_0^{ref} est le temps de "naissance" du paquet d'onde de référence. Ainsi, l'holographie peut être vue comme une expérience pompe-sonde à l'échelle de temps femtoseconde (voir sub-femtoseconde) qui peut enregistrer les changements dans le potentiel de diffusion entre t_0^{ref} et t_C , ainsi que les changements dans le taux d'ionisation entre t_0^{ref} et t_0^{signal} , qui est le temps de "naissance" du paquet d'onde signal.

La figure 32A présente une image expérimentale de la distribution de vitesse des photoélectrons émis lors de l'ionisation du xénon métastable irradié par le laser FELICE avec une longueur d'onde de $7 \mu\text{m}$ et une intensité laser de $7.1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Dans de telles conditions expérimentales, la limite du champ fort est atteinte ($U_p \sim 2.7 \text{ eV}$, $\gamma < 1$) ainsi les atomes de xénon perçoivent plutôt l'excitation comme un champ électrique que comme un régime multiphotonique c'est pourquoi les anneaux dus au processus ATI sont très peu visibles sur la figure. De plus on atteint la limite de résolution du détecteur.

Dans la figure 32A, on observe des lobes transverses formant une "araignée" qui s'étendent jusqu'aux énergies les plus élevées. Ces lobes transverses sont qualitativement en accord avec le motif observé figure 33 qui présente le résultat des calculs SFA pour l'ionisation de l'hydrogène. On en déduit que cette "araignée" résulte d'une interférence holographique. On observe aussi des structures transverses à peu près perpendiculaires à l'axe de polarisation du laser. Ces structures ne peuvent être confondues avec aucune de celles décrites précédemment. La comparaison avec les figures 32B et 32C nous montre que ces structures sont en fait des anneaux excentrés, dont le centre n'est pas le centre de l'image comme dans le cas de l'ATI. Un examen des trajectoires des électrons conduisant à de telles structures révèle qu'elles sont dues aux événements de recollision dans lesquels la diffusion ne doit pas arriver à la première opportunité mais à la seconde ou à la troisième. Des exemples de trajectoires typiques contribuant aux différents anneaux sont montrés figure 34, B à D. Une ou deux collisions électron-ion obliques peuvent être observées avant que la réelle recollision n'intervienne.

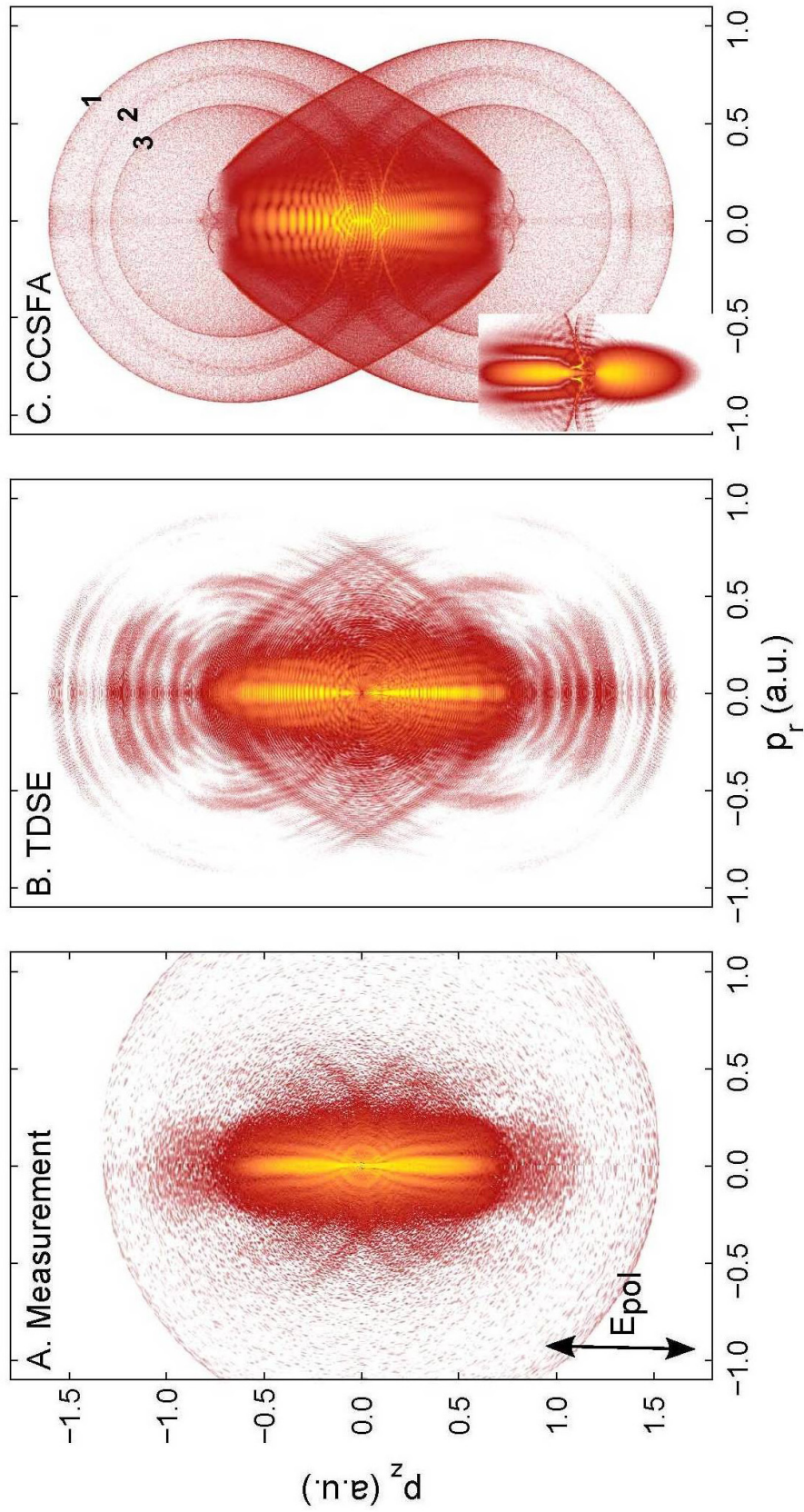


Figure 32 : Comparaison d'une image expérimentale en deux dimensions de la carte de vitesses des photoélectrons avec des calculs (CCSFA sur H et TDSE sur Ar). (13)

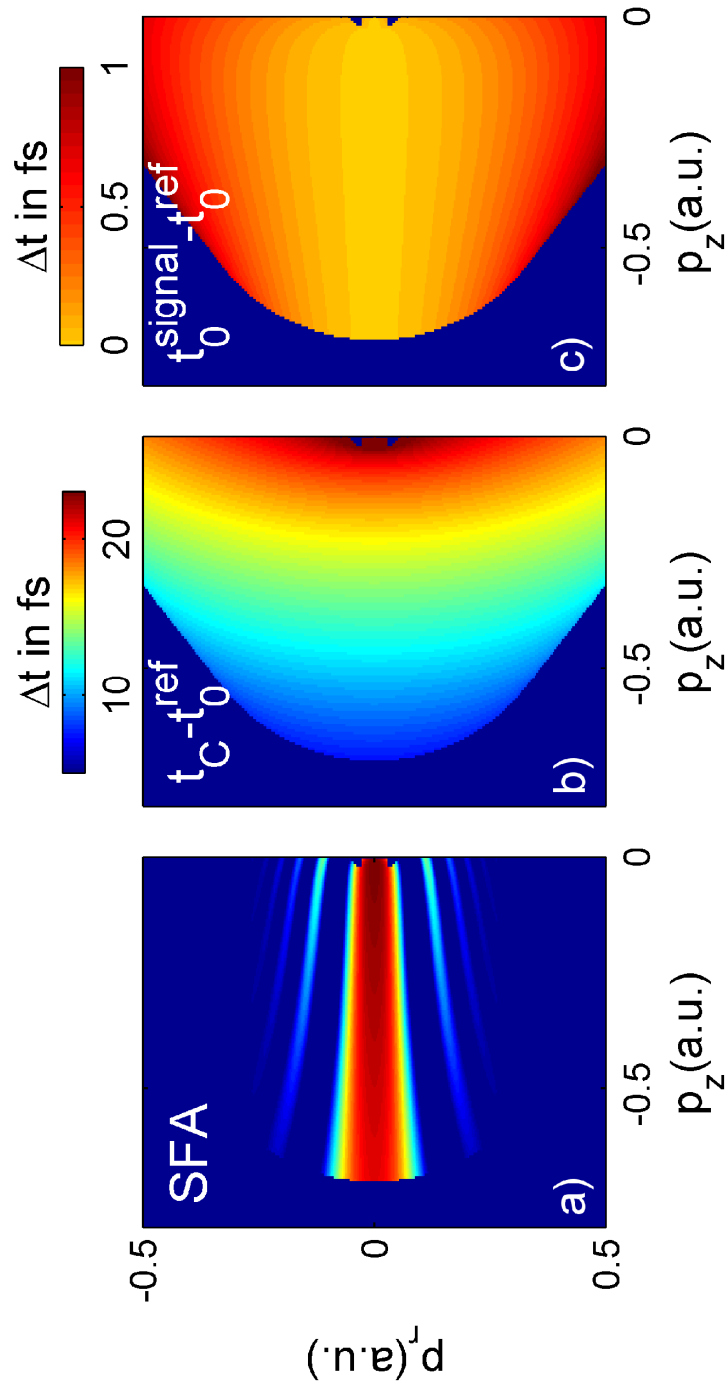


Figure 33 : (A) Calcul SFA de l'hologramme effectué avec les valeurs expérimentales pour F_{laser} , λ_{laser} et IP. (B) Relation entre (p_z, p_r) et la différence de temps $t_C - t_0^{ref}$, suggérant que l'hologramme peut être considéré comme une expérience pompe-sonde qui enregistre les dynamiques dans le cœur ionique. (C) Relation entre (p_z, p_r) et la différence de temps $t_0^{signal} - t_0^{ref}$, suggérant que l'hologramme peut mesurer l'évolution temporelle du processus d'ionisation. (Extrait de la référence (13))

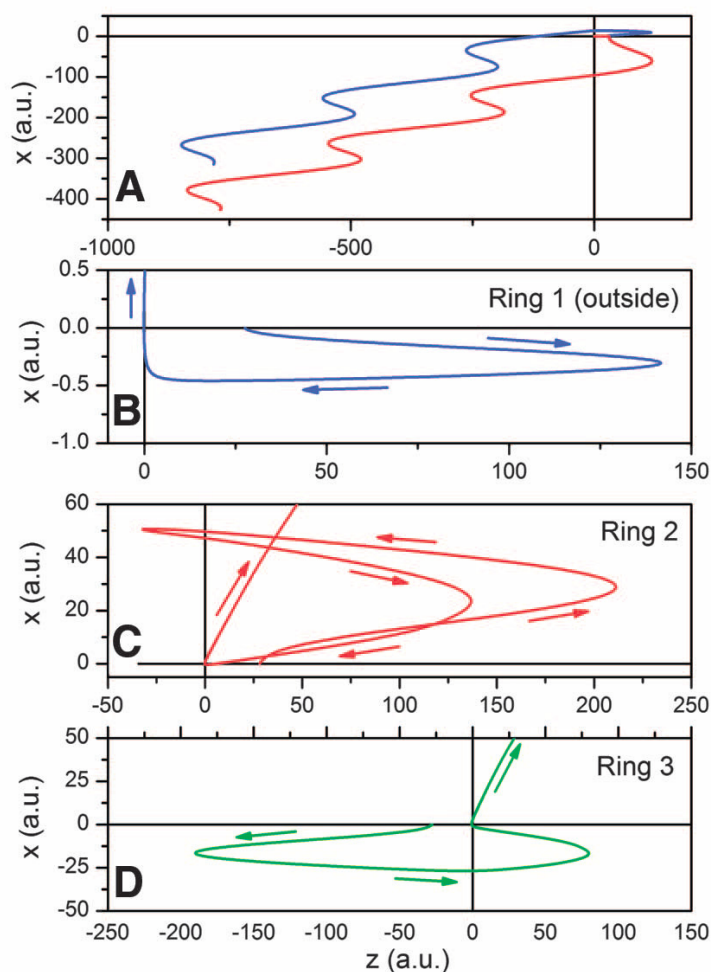


Figure 34 : (A) Exemple de deux trajectoires (B à D) Exemples de trajectoires illustrant l'événement de recollision à la première (anneau 1), seconde (anneau 3) ou troisième (anneau 2) opportunité.

Conclusion :

Nous avons montré que l'ionisation en champ IR fort d'atomes de xénon permettait la création d'une figure holographique dans le spectre de photoélectrons. Cette figure contient une image de l'atome. De plus, ces mêmes mesures montrent l'existence de structures révélant la dynamique électronique à une échelle de temps sub-femtoseconde. Ces expériences d'holographie atomique résolues en temps permettraient d'observer de manière directe les mécanismes atomiques à l'échelle attoseconde. On peut naturellement se demander si cette méthode peut-être appliquée à des systèmes plus complexes comme des molécules. Dans la suite nous évoquerons cette question pour le cas de C_{60} . Le chapitre suivant traitera des mécanismes ultrarapides d'ionisation de C_{60} induite par une excitation fs.

Bibliographie

1. S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, Photophysics Of Buckminsterfullerene And Other Carbon Cluster Ions. *Journal of Chemical Physics* **88**, 220 (Jan, 1988).
2. F. R. Pagliarulo, Etude du photodétachement de petits agrégats de carbone par imagerie résolue en temps. *Thesis*, (2006).
3. B. Climen, Etude des mécanismes de désexcitation de C-60 : ionisation retardée et émission C-2. *Thesis*, (2006).
4. G. von Helden, I. Holleman, G. M. H. Knippels, A. F. G. van der Meer, G. Meijer, Infrared resonance enhanced multiphoton ionization of fullerenes. *Physical Review Letters* **79**, 5234 (Dec, 1997).
5. D. van Heijnsbergen, G. von Helden, B. Sartakov, G. Meijer, IR-REMPI spectroscopy for thermometry of C-60. *Chemical Physics Letters* **321**, 508 (May, 2000).
6. A. Bekkerman *et al.*, Infrared multiphoton ionization of superhot C-60: Experiment and model calculations. *Journal of Chemical Physics* **124**, 11 (May, 2006).
7. P. Kupser, J. D. Steill, J. Oomens, G. Meijer, G. von Helden, IR spectroscopy of gas-phase C-60(-). *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 6862 (2008).
8. G. von Helden, I. Holleman, M. Putter, A. J. A. van Roij, G. Meijer, Infrared resonance enhanced multi-photon ionization spectroscopy of C-84. *Chemical Physics Letters* **299**, 171 (Jan, 1999).
9. G. von Helden *et al.*, Shedding new light on thermionic electron emission of fullerenes. *Physical Review Letters* **81**, 1825 (Aug, 1998).
10. G. von Helden, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, Resonant ionization using IR light: A new tool to study the spectroscopy and dynamics of gas-phase molecules and clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **107**, 1671 (Mar, 2003).
11. B. L. Militsyn, G. von Helden, G. J. M. Meijer, A. F. G. van der Meer, FELICE - the free electron laser for intra-cavity experiments. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **507**, 494 (Jul, 2003).
12. A. Eppink, D. H. Parker, Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments* **68**, 3477 (Sep, 1997).
13. Y. Huisman *et al.*, Time-Resolved Holography with Photoelectrons. *Science* **331**, 4 (Jan, 2011).
14. F. Lepine, C. Bordas, Time-dependent spectrum of thermionic emission from hot clusters: Model and example of C-60. *Physical Review A* **69**, 9 (May, 2004).

15. F. Lepine, B. Climen, M. A. Lebeault, C. Bordas, Time-dependent delayed electron spectra: a direct measurement of total decay rate as a function of internal energy. *European Physical Journal D* **55**, 627 (Dec, 2009).
16. C. Lifshitz, C-2 binding energy in C-60. *International Journal of Mass Spectrometry* **198**, 1 (Apr, 2000).
17. H. Steger, J. Holzapfel, A. Hielscher, W. Kamke, I. V. Hertel, Single-Photon Ionization Of Higher Fullerenes C-76, C-78 And C-84 - Determination Of Ionization-Potentials. *Chemical Physics Letters* **234**, 455 (Mar, 1995).
18. B. Concina, S. Tomita, J. U. Andersen, P. Hvelplund, Delayed ionisation of C-70. *European Physical Journal D* **34**, 191 (Jul, 2005).
19. K. Gluch *et al.*, High-resolution kinetic energy release distributions and dissociation energies for fullerene ions C-n(+), $42 \leq n \leq 90$. *Journal of Chemical Physics* **121**, 2137 (Aug, 2004).
20. C. Lifshitz, Carbon clusters. *International Journal of Mass Spectrometry* **200**, 423 (Dec, 2000).
21. K. Mehlig *et al.*, Energy distributions in multiple photon absorption experiments. *Journal of Chemical Physics* **120**, 4281 (Mar, 2004).
22. B. Climen *et al.*, Ion-imaging study of C-60 fragmentation. *Chemical Physics Letters* **437**, 17 (Mar, 2007).

Chapitre 2 :

*Excitation en proche IR / impulsion
femtoseconde : dynamique d'ionisation
ultrarapide*

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons discuter des processus d'ionisation ultrarapides qui suivent l'excitation de C_{60} par des impulsions laser femtoseconde. Contrairement à l'étude présentée dans le chapitre précédent nous utilisons des impulsions dans l'IR (fondamental du laser femtoseconde utilisé à 800 nm) et non dans l'IR lointain, ce qui implique que le dépôt de l'énergie de photons n'est pas sélectif et l'excitation met en jeu les degrés de libertés électroniques de la molécule. Au vu de la durée brève de l'excitation (environ 40 fs), seuls les électrons du système jouent un rôle pendant l'excitation, la molécule restant vibrationnellement "froide". Deux processus d'ionisation distincts entrent en compétition. Le premier est un processus d'émission direct d'ionisation au dessus du seuil (ATI) où le système, considéré comme étant à un seul électron actif, absorbe plus de photons qu'il lui est nécessaire pour passer la barrière à l'ionisation. L'électron est alors émis avec une énergie cinétique qui peut prendre différentes valeurs équivalant à l'absorption de plusieurs photons. Le second, est un processus d'émission indirecte où le grand nombre de degrés de liberté électroniques du système est mis en jeu. Dans ce cas l'énergie de photons absorbée est redistribuée jusqu'à thermalisation du nuage électronique ce qui conduit à une émission statistique de l'électron, le mécanisme d'excitation est alors complètement oublié par la molécule. On parle alors d'émission thermoélectronique.

Dans le cas de la molécule C_{60} , E. E. B. Campbell et al. (1-4) ont travaillé à l'identification de ces différents processus d'ionisation ainsi qu'à leurs importances respectives suivant la durée de l'impulsion. Sur une échelle de durée d'impulsion variant de 25 fs à 5 ps, ils ont mesuré l'évolution du spectre de photoélectrons. Selon les auteurs, les changements du spectre d'électrons montrent que l'ATI prédomine jusqu'à environ 70 fs. Pour une durée d'impulsion plus longue c'est l'ionisation thermoélectronique qui va être la plus probable et à partir de quelques picosecondes on observe principalement une ionisation thermoionique. L'interprétation de ces processus repose donc sur une influence croissante des degrés de liberté électroniques puis vibrationnels lorsque l'on augmente la durée d'impulsion. Toutefois, cette interprétation reste qualitative puisqu'aucune modélisation détaillée n'a été proposée. La mesure de la distribution angulaire des photoélectrons par le VMI pourrait donner une information plus détaillée en particulier sur la nature cohérente ou non de l'ionisation.

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent avec l'ionisation d'atomes de Xénon métastable, l'imagerie de vitesse des photoélectrons nous donne accès à la dynamique d'ionisation de l'atome ainsi qu'à certaines des propriétés de ce dernier. Peut-on obtenir des

informations similaires dans le cas d'une molécule complexe ? Le grand nombre de degrés de liberté de la molécule C_{60} ne va-t-il pas altérer le processus ATI ? En d'autres termes peut-on toujours considérer une situation à un seul électron actif ?

Afin de répondre à ces questions E. Cormier (Université Bordeaux 1 CELIA, Talence, France) et P-A Hervieux (IPCMS, Strasbourg, France) ont développé un modèle simulant l'ionisation de la molécule C_{60} irradiée par une impulsion intense et ultra brève (5). Pour cela on résout l'équation de Schrödinger dépendant du temps en conservant l'hypothèse d'un unique électron actif mais qui subit un potentiel effectif prenant en compte le potentiel moléculaire. Ce calcul est explicité dans ce chapitre, ainsi que les conclusions que l'on peut en extraire.

Comme nous l'avons dit précédemment, à partir d'une certaine durée d'impulsion on observe en plus du processus ATI une émission thermoélectronique. Afin de prendre en compte ce processus nous avons développé un code basé sur l'approche Weisskopf décrivant les mécanismes d'émission statistique à partir d'un système de taille finie. Par rapport à l'émission thermoionique, l'émission thermoélectronique prend en compte uniquement la densité d'états des électrons. Les détails de cette approche seront présentés dans ce chapitre.

Ce chapitre commence par une courte présentation des caractéristiques du laser utilisé, ainsi que du reste du dispositif expérimental. Ensuite nous discuterons des résultats expérimentaux et détaillerons les deux méthodes théoriques utilisées pour simuler les deux processus d'ionisation mis en jeu. Enfin nous comparerons les résultats expérimentaux et théoriques.

II. Dispositif expérimental

A) Chaîne laser femtoseconde amplifiée

Le laser Dragon est une chaîne laser Titane:Saphir amplifiée des laboratoires Kapteyn-Murnane. Ce laser utilise un système de refroidissement cryogénique, à l'aide d'hélium, de son cristal Ti:Sa. Ce système permet de dissiper la chaleur du cristal, émise lors du pompage optique avec une forte puissance laser. Il limite l'élévation de la température du cristal. Ce système permet de faire fonctionner le laser à 3 kHz, 2 mJ, 30 fs.

B) Description du dispositif expérimental

La production de molécules C_{60} en phase gazeuse est assurée par le même four en céramique utilisé dans l'expérience avec le laser FELICE (cf. chapitre 1). Le jet de molécules est collimaté par un skimmer de 1 mm de diamètre. Les molécules C_{60} sont dirigées vers le centre du spectromètre VMI où elles sont irradiées par les impulsions femtosecondes. Le laser est orienté perpendiculairement au jet moléculaire, il est focalisé par une lentille de focale 20 cm et la polarisation lumineuse est parallèle au détecteur. Les électrons ou les ions produits sont alors dirigés, au moyen d'un champ électrique orienté perpendiculairement au jet et au faisceau laser, vers le détecteur sensible en position. Il s'agit ici aussi du même spectromètre VMI utilisé dans l'expérience avec le laser FELICE. Pour l'imagerie d'électrons, le rapport de tension utilisé au cours de l'expérience est $V_{\text{repeler}}/V_{\text{extractor}} \approx 5000/3990$ V.

III. Résultats expérimentaux

A) Evolution des spectres de masse en fonction de l'intensité laser

La première mesure réalisée lors de nos expériences est la mesure de spectres de temps de vol pour différentes intensités laser, à durée d'impulsion constante. Ceux-ci nous donnent accès à un certain nombre d'informations de façon qualitative. Pour une faible intensité crête laser, entre 6.7×10^{12} et 2×10^{13} W/cm², seul l'ion C_{60}^+ est produit en très faible quantité (figure 1a). La mesure par temps de vol ne nous donne évidemment aucune information sur la nature du processus d'ionisation de la molécule C_{60} .

Le temps de vol enregistré pour une intensité laser de 2.8×10^{13} W/cm² (figure 1b) présente un rendement d'ions C_{60}^+ beaucoup plus élevé. On observe également deux pics de faible intensité correspondant à la seconde et à la troisième ionisation de la molécule C_{60} . Rien ne nous permet d'affirmer que l'on ait un processus d'ionisation séquentielle, un mécanisme de double ou triple ionisation directe peut aussi survenir.

C'est uniquement autour de 3.4×10^{13} W/cm² que l'on observe une fragmentation des fullerènes. Sur le temps de vol enregistré à 3.4×10^{13} W/cm² (figure 2c) les pics observés à côté de celui du C_{60}^+ correspondent aux masses des ions C_{58}^+ et C_{56}^+ . La molécule C_{60} se dissocie par perte de C_2 .

A $4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (figure 2d) des ions C_{54}^+ sont produits et on observe des fragments doublement ionisés. En outre, en même temps que l'apparition de fragments de grandes tailles de la molécule C_{60} on observe l'apparition de fragments de petites tailles (C^+ , C_2^+ et C_3^+).

Le temps de vol enregistré à $6.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (figure 2e) présente une distribution de masse où l'on observe une ionisation et une fragmentation intense des fullerènes avec de nombreux fragments de grandes tailles, qui s'accompagne d'une large distribution de molécules de carbone de petites tailles. La distribution des fragments de C_{60} (petites et grandes tailles) observée est semblable à celle obtenue lors d'expériences avec des impulsions nanosecondes pour les fragments une fois chargés. Cependant du fait de la redistribution de l'énergie déposée, il est fort peu probable d'observer une ionisation multiple en régime nanoseconde. A noter qu'une telle distribution bimodale peut-être due à une multi-fragmentation, l'éjection de fragments C_2 n'étant plus alors le seul mécanisme élémentaire d'émission de fragment.

La variété des mécanismes observés a motivé de nombreuses études notamment par temps de vol. Dans la suite nous présentons les résultats obtenus par imagerie de vitesse.

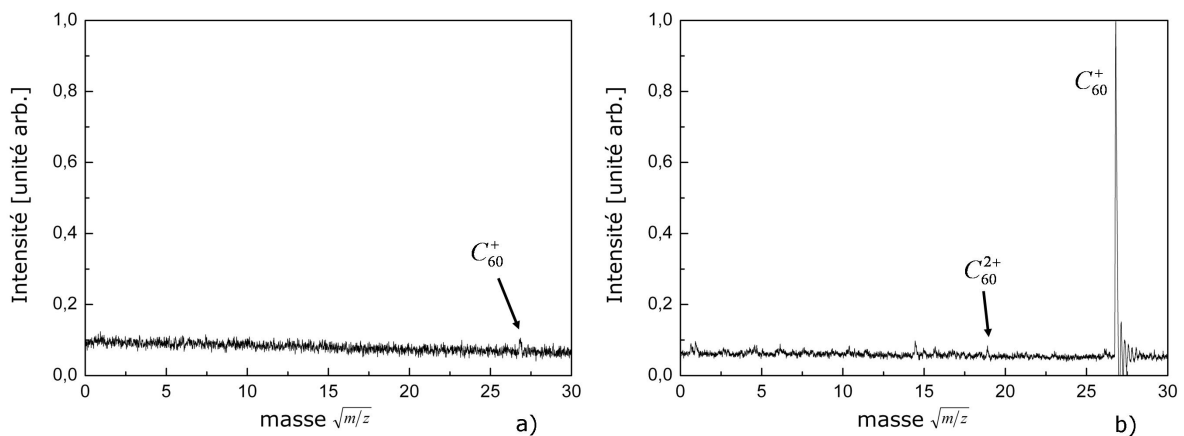


Figure 1 : Temps de vol enregistrés pour différentes intensités laser : a) $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et b) $2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

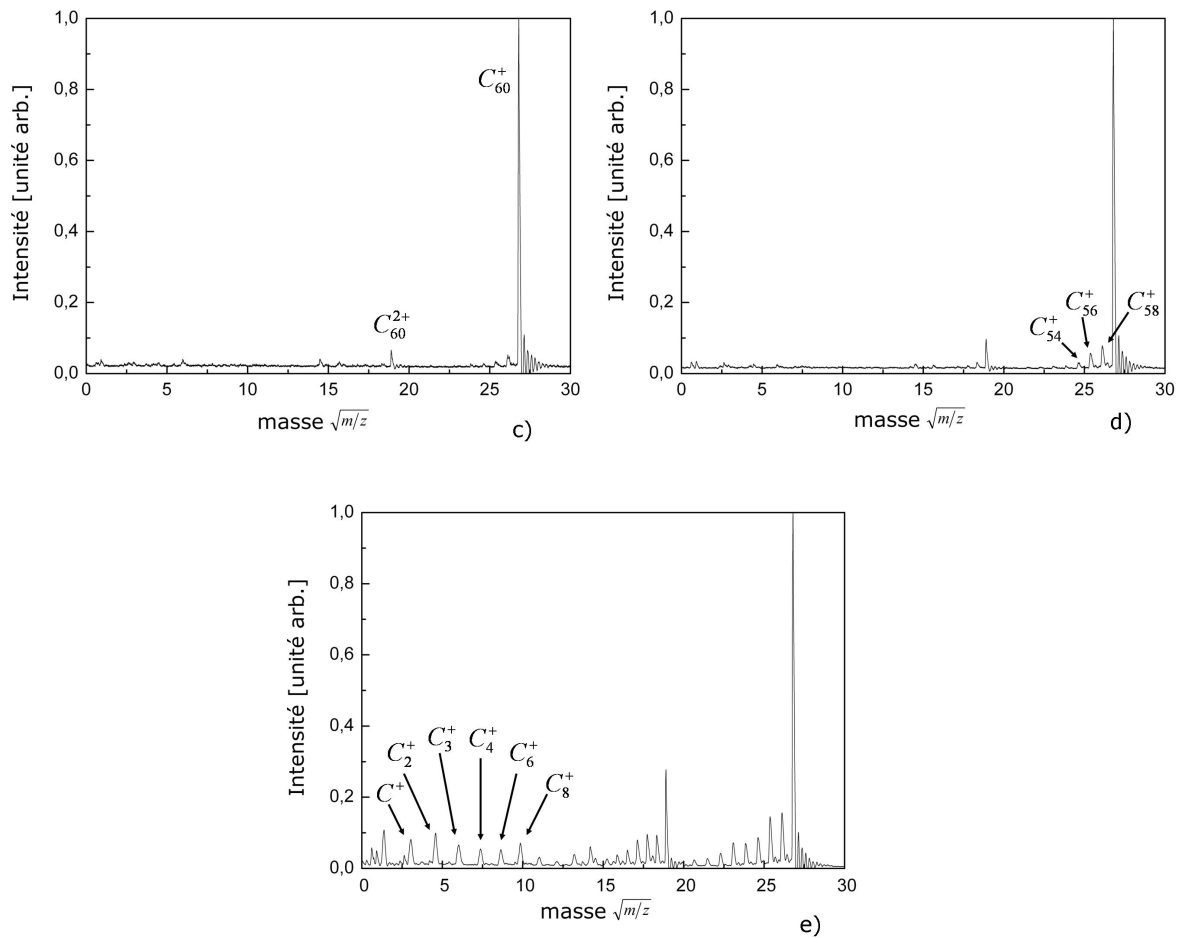


Figure 2 : Temps de vol enregistrés pour différentes intensités laser : c) $3.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, d) $4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, e) $6.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

B) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de l'intensité laser.

Le spectromètre VMI permet d'enregistrer la distribution angulaire de vitesse, et donc d'énergie cinétique, des photoélectrons. Toutes les images sont présentées avec la même échelle de couleur (du blanc, le signal d'électrons le plus intense, jusqu'au vert, où il n'y a pas de signal). Les images sont toutes à la même échelle d'agrandissement. Par contre, nous avons été obligés d'utiliser deux méthodes d'acquisition différentes lors de l'enregistrement des images. Sur la figure 3 la méthode de barycentrage a été utilisée. Or cette méthode ne peut être utilisée que lorsqu'il n'y a pas de recouvrement entre les différents impacts électroniques, c'est-à-dire lorsque le nombre de coups n'est pas trop élevé sur le détecteur. En effet, s'il y a un recouvrement entre deux points d'impact de deux électrons, le programme considèrera qu'il n'y a qu'un seul électron arrivé sur le détecteur avec un large point d'impact. Ainsi, le programme déterminera un seul pixel central au lieu de deux. Pour les images de la figure 4,

le signal d'électrons est trop élevé pour utiliser cette méthode. Les images sont alors enregistrées analogiquement c'est pourquoi elles paraissent moins nettes.

La durée d'acquisition diffère également suivant les images. Les images finales présentées ici sont le produit d'une accumulation de nombreuses images pendant plusieurs minutes. Pour les images figure 3a, b, d, et figure 4 a et b on a accumulé 100000 images, pour l'image figure 3c 200000 images et 30000 images pour l'image figure 4c. Le but étant évidemment d'adapter le temps d'acquisition afin d'obtenir une qualité suffisante pour l'inversion tout en respectant la contrainte de temps d'accès au faisceau limité pour nos expériences.

Dans toutes les images présentées, l'axe de polarisation du laser est vertical.

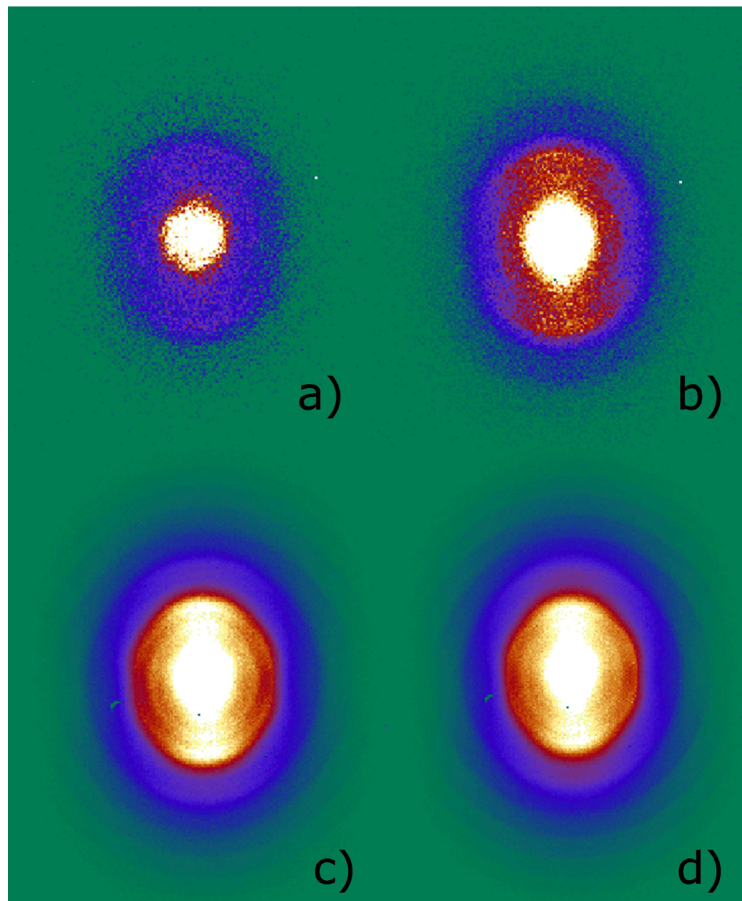


Figure 3 : Images des distributions angulaires des vitesses des photoélectrons pour différentes intensités laser. La méthode du barycentre a été utilisée pour l'acquisition. Les intensités laser sont a) $6.7 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$, b) $9.1 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$, c) $2 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ et d) $2.8 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$.

Les deux premières images ont été enregistrées à des intensités laser de $6.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ et $9.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ respectivement. A ces intensités, on observe un signal d'électrons concentré au centre du détecteur correspondant à des électrons de faible vitesse. La figure 5 présente les distributions d'énergie cinétique des électrons intégrées angulairement.

Pour des énergies cinétiques d'électrons inférieures à 1.55 eV (énergie d'un photon à 800 nm) on observe, sur tous les spectres, une structure particulière, correspondant à une ionisation près du seuil. Selon Boyle et al (6) il s'agit de l'ionisation à un photon d'états de Rydberg peuplés par une excitation non-adiabatique, c'est-à-dire que le peuplement d'un état de Rydberg nécessite l'apport d'énergie par les autres électrons et surtout par les vibrations du système en complément de l'énergie de photon déjà absorbée. La durée de vie d'un état de Rydberg est plus importante que la durée de l'impulsion et son orbitale large implique que l'électron sera découplé des autres électrons qui sont sur des orbitales de plus basse énergie. Une fois l'état de Rydberg de C_{60} peuplé, l'absorption d'un photon supplémentaire peut conduire à l'émission directe de l'électron dont l'énergie cinétique sera inférieure à l'énergie d'un photon. L'ionisation à un photon des états de Rydberg est donc un mécanisme d'excitation dont la description nécessite la prise en compte de la structure intrinsèque des molécules.

Sur nos deux premières images, on constate aussi l'apparition progressive du premier anneau ATI correspondant aux électrons émis avec l'énergie complète d'un photon au dessus du seuil d'ionisation. Sur les spectres cela correspond au pic autour de 2.5 eV. Du fait du faible signal, les spectres sont bruités, en conséquence les pics ATI sont mal définis.

L'image 3c enregistrée à une intensité laser égale à $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ présente une structure ATI caractéristique avec des anneaux espacés de l'énergie d'un photon. Le signal d'électrons enregistré pour un anneau donné dépend visiblement de l'angle d'émission. On constate que les électrons sont émis préférentiellement le long de l'axe de polarisation du laser. Plus l'énergie cinétique des électrons augmente plus l'émission d'électrons est alignée le long de l'axe de polarisation du laser. Sur le spectre on observe une série de pics effectivement séparés de l'énergie d'un photon. Le dernier pic ATI observé a une énergie cinétique égale à environ 7 eV.

Dans le cas de l'atome de xénon présenté précédemment, les images comportaient différentes structures angulaires complexes qui ont été attribuées à des paquets d'ondes électroniques émis depuis différents quarts de cycle optique du champ laser, voire du même

quart de cycle. Or, dans le cas de C_{60} , seule une structure en anneaux concentriques avec une distribution angulaire simple est mesurée, alors qu'on s'attend à une image comportant des sous-structures, telles que des nœuds, révélatrices de la complexité de la molécule C_{60} . Finalement on peut penser qu'au contraire le grand nombre de degrés de liberté de la molécule amène à un effet de moyenne et provoque la disparition de toute structure.

Sur le spectre on remarque un faible niveau de contraste des pics ATI dû à un fond électronique. E.E.B. Campbell et al. (7) ont identifié ce fond comme étant dû à une émission thermoélectronique résultant de la redistribution de l'énergie sur les degrés de liberté électroniques de la molécule. Ce fond est donc révélateur de la complexité de la molécule.

Lorsque l'on augmente encore l'intensité laser, l'image 3d obtenue présente un signal électronique plus élevé ainsi qu'un anneau supplémentaire. Le dernier pic ATI est observé pour une énergie cinétique égale à environ 8.5 eV. Si on compare les spectres en énergie cinétique intégrés depuis les images 3c et 3d on remarque un décalage des pics vers les faibles énergies lorsque l'on augmente l'intensité laser. Ce décalage était attendu et est dû au shift pondéromoteur. Pour un processus ATI les énergies correspondant à chaque pic sont données par l'équation (I.2.5), où ω_{laser} est la fréquence du laser, n le nombre de photons absorbés, IP le potentiel d'ionisation et U_p le potentiel pondéromoteur. Rappelons que le potentiel pondéromoteur (U_p) correspond à l'énergie moyenne gagnée par une particule chargée qui oscille dans un champ électrique, $U_p = I_{\text{laser}}/4\omega_{\text{laser}}^2$, avec I_{laser} l'intensité laser.

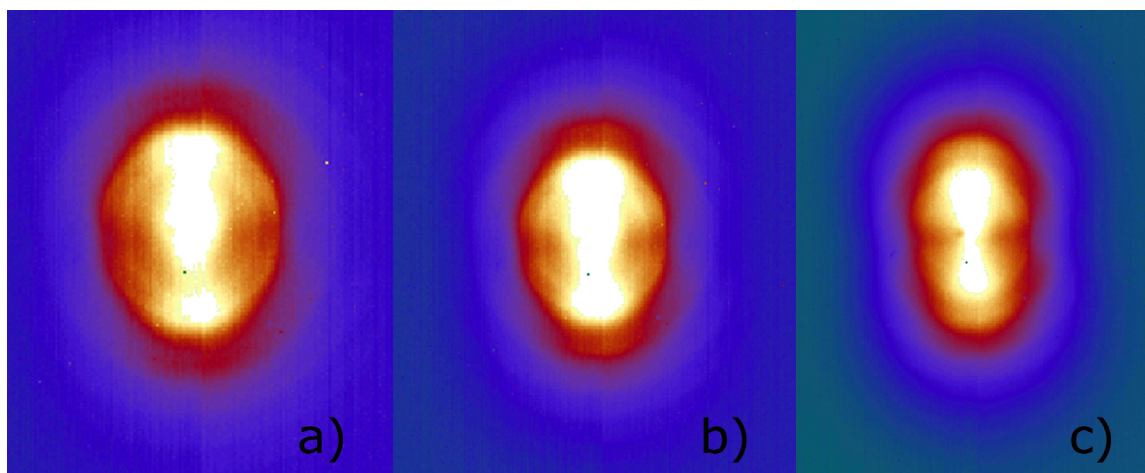


Figure 4 : Images des distributions angulaires des vitesses des photoélectrons pour différentes intensités laser. Les intensités laser utilisées sont a) $3.4 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$, b) $4.3 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$, c) $6.7 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$.

Si on augmente encore l'intensité laser on observe une perte progressive de la structure ATI (figure 4, images a à c). Or l'ATI est un processus mettant en jeu un seul et unique électron actif, par conséquent une ionisation multiple pourrait expliquer cette perte de structure.

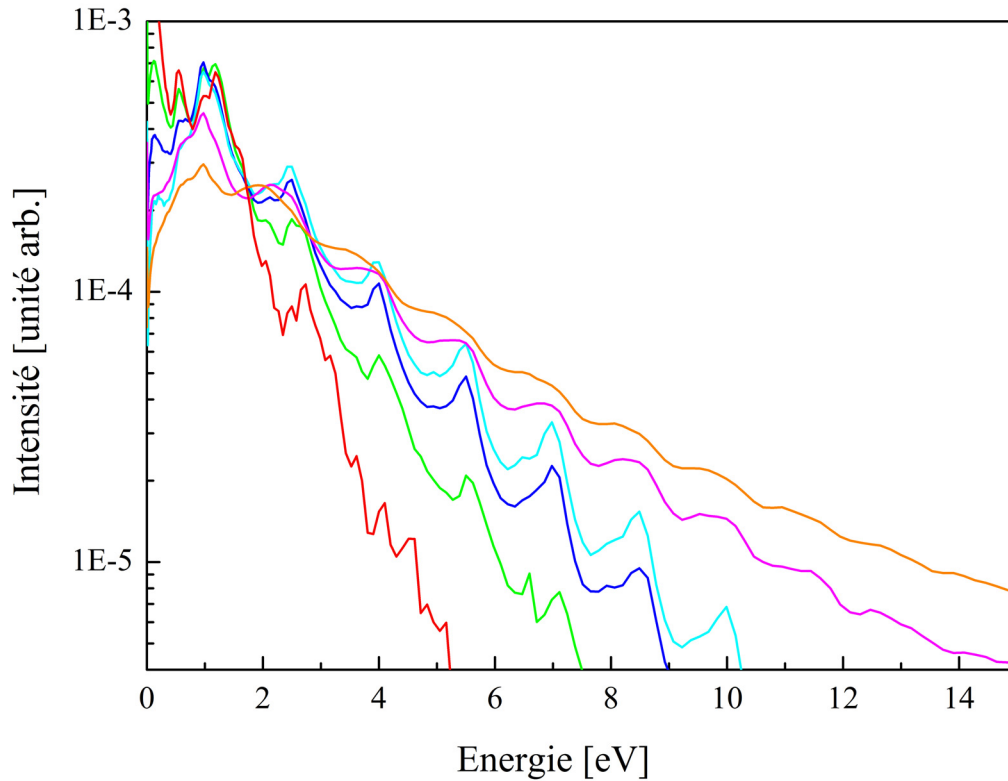


Figure 5 : Spectre d'énergie cinétique des électrons pour différentes intensités laser : $9.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (courbe rouge); $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe verte); $2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe bleue); $3.4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe cyan); $4.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe magenta); $6.7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe orange).

C) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de la durée de l'impulsion laser.

La figure 6 présente des spectres d'énergie cinétique des électrons enregistrés pour différentes durées d'impulsion. Les intensités laser sont toutes du même ordre de grandeur ($4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Pour une durée d'impulsion d'environ 40 fs on retrouve un spectre constitué d'une série de pics espacés de l'énergie d'un photon ce qui signifie que le processus ATI prédomine. Lorsque l'on augmente la durée de l'impulsion jusqu'aux environs de 250 fs on observe la perte de la structure ATI, mais les électrons sont encore émis avec des énergies cinétiques pouvant atteindre jusqu'à l'énergie de 8 photons. Le temps caractéristique du

couplage électron / vibration est de l'ordre de 250 fs donc les électrons détectés proviennent de molécules considérées comme vibrationnellement "froides". Le processus de désexcitation prédominant est donc l'ionisation thermoélectronique. Si l'on augmente la durée de l'impulsion jusqu'à 2 ps l'énergie cinétique moyenne des électrons diminue fortement. De plus, si l'on augmente encore la durée jusqu'à 3 ps on obtient un spectre similaire à celui obtenu pour 2 ps, cela implique que passé une certaine durée d'impulsion cette dernière n'a plus d'effet flagrant sur le processus de déclin. Pour des durées d'impulsion de quelques picosecondes, on retrouve donc qualitativement la même situation qu'en régime nanoseconde, le processus d'ionisation thermoionique est le mécanisme d'ionisation prédominant. Ces résultats confirment ceux obtenus par E. E. B. Campbell et al. (3).

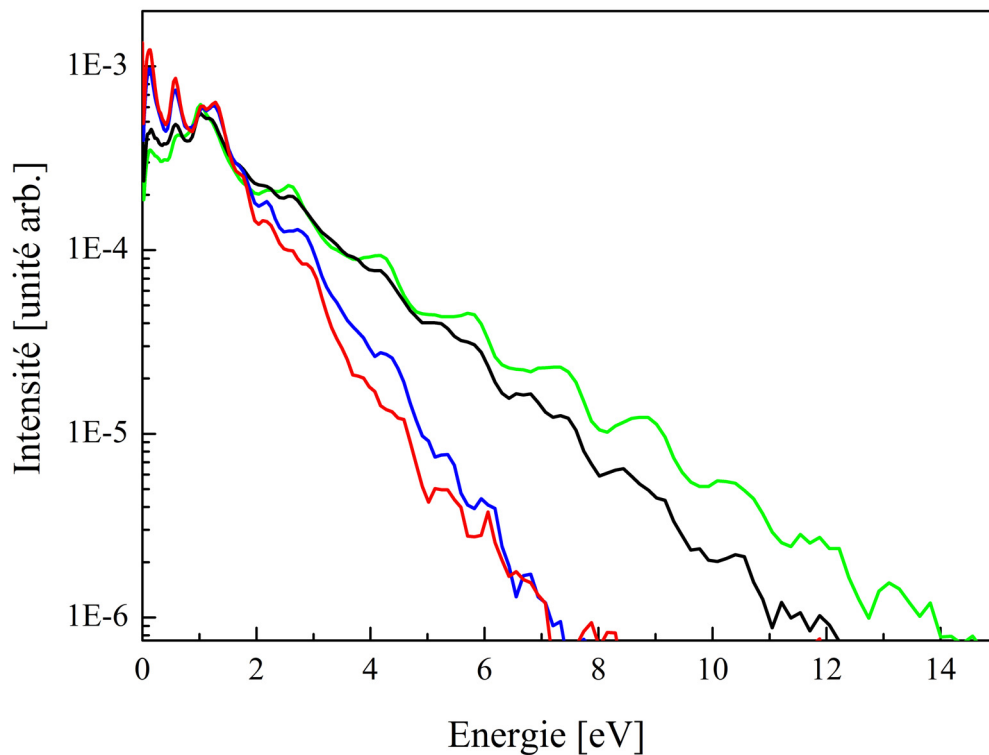


Figure 6 : Spectre d'énergie cinétique des électrons pour une intensité laser de $4 \times 10^2 \text{ W/cm}^2$ et différentes durées d'impulsion : $\sim 40 \text{ fs}$ (courbe verte), $\sim 250 \text{ fs}$ (courbe noire), $\sim 2 \text{ ps}$ (courbe bleue) et $\sim 3 \text{ ps}$ (courbe rouge).

IV. Simulations : C₆₀, « macro-atome » vs gaz d'électrons

A) ATI

L'obtention d'une image théorique de la distribution de moment des électrons émis lors d'un processus d'ionisation au dessus du seuil s'effectue en deux temps : dans un premier temps, on étudie la réponse de la molécule soumise à une impulsion laser; dans un second temps, on étudie le comportement de l'électron libre dans le continuum. Une présentation succincte de la méthode de résolution utilisée est présentée dans cette thèse. Plus d'informations sont disponibles dans les références (8) et (9).

1) Réponse d'une molécule à un champ laser incident

a. TDSE

Lorsqu'une molécule isolée est irradiée par un champ laser intense et ultra-rapide sa réponse peut être calculée dans le cadre de l'approximation d'un seul électron actif (SAE) en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) - \vec{A}(t) \cdot \vec{p} \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.2.1})$$

Cette équation décrit l'évolution spatio-temporelle d'une fonction d'onde électronique soumise à un potentiel moléculaire effectif $V_{eff}(r)$ et interagissant avec le champ laser $\vec{A} \cdot \vec{p}$ dans l'approximation dipolaire et dans la jauge de vitesse. Le calcul du potentiel effectif de la molécule C₆₀ sera décrit dans la partie b. ci-dessous. Le champ électrique est exprimé en fonction des potentiels vecteur $A(r, t)$ et scalaire $U(r, t)$:

$$E(r, t) = -\frac{\partial}{\partial t} A(r, t) - \nabla U(r, t) \quad (\text{II.2.2})$$

Dans l'approximation dipolaire, on considère des impulsions laser de longueur d'onde 800 nm très grande comparée à la taille de la molécule C₆₀ (de rayon 3.5 Å) ce qui nous

permet de poser le potentiel électrique comme spatialement constant dans le volume occupé par l'atome, ainsi :

$$\begin{aligned} A(r,t) &\approx A(r=0,t) = A(t) \\ U(r,t) &\approx U(r=0,t) = U(t) \end{aligned} \quad (\text{II.2.3})$$

En conséquence, le champ électrique s'écrit:

$$E(t) = -\frac{\partial}{\partial t} A(t) \quad (\text{II.2.4})$$

Pour résoudre l'équation TDSE, on utilise la méthode B-spline décrite dans la référence (8). Cette méthode permet de décomposer la partie radiale des fonctions d'onde électroniques à déterminer comme une série de polynômes choisis et formant une base de fonctions B-splines d'ordre k (nombre de polynômes). Les conditions de continuité entre deux polynômes sont fixées par l'utilisateur. Cela permet une résolution numérique de l'équation TDSE.

b. Potentiel moléculaire effectif : cas de C_{60}

L'approximation SAE est généralement utilisée pour des systèmes à un électron de valence où l'on considère que, parmi l'ensemble des électrons, seul l'électron de la couche externe est susceptible d'être éjecté tandis que les autres électrons sont "gelés" dans les couches internes. La molécule C_{60} ayant 240 électrons de valence, cette approximation peut sembler un peu exagérée. Presque tous les atomes, molécules et agrégats possèdent plus d'un électron. Or simuler de façon exacte l'interaction champ fort – matière de manière quantique est très difficile au-delà d'un simple atome avec plus de deux électrons. Une approximation, largement utilisée, pour simplifier le problème est de considérer un seul électron actif. Dans ce cas, on suppose que le champ électrique interagit doucement avec l'électron le moins lié, c'est-à-dire que lorsque l'électron le moins lié est placé dans un état excité, la probabilité de voir cet électron à nouveau excité et/ou éjecté est plus importante que la probabilité de voir un second électron être excité. La théorie SAE a été utilisée avec succès pour décrire les processus d'ionisation séquentiels. Cependant, cette approximation néglige la dynamique des électrons liés restants, lesquels sont importants pour de larges systèmes avec des électrons délocalisés particulièrement en champ fort. C'est pourquoi, dans nos simulations nous utiliserons un potentiel moléculaire un peu plus complexe qu'un simple potentiel atomique où l'électron actif évolue dans un champ moyen correspondant à son environnement (électrons +

noyaux). Le potentiel effectif est obtenu à partir d'un calcul dans l'approximation de la densité locale (LDA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et d'un modèle Jellium sphérique.

Le principe de la DFT formulé par W. Kohn et L. J. Sham (10) repose sur l'expression de la densité électronique de l'état fondamental $n_e(\vec{r})$ d'un système à N électrons sous forme d'une somme sur toutes les orbitales occupées de chaque probabilité de présence d'un électron :

$$n_e(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{occ} |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.2.5})$$

avec *occ* le nombre d'orbitales occupées. Ainsi, chaque fonction d'onde électronique $\phi_i(\vec{r})$ est liée à l'énergie ε_i par l'équation de Schrödinger où le potentiel effectif est défini à partir de $n_e(\vec{r})$:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (\text{II.2.6})$$

On obtient le potentiel effectif pour une particule seule :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r). \quad (\text{II.2.7})$$

Le premier terme correspond au potentiel externe $V_{ext}(r)$, représentant le fond ionique, calculé dans l'approximation du Jellium suivant le modèle développé par D. Bauer et al. (11).

Le second terme est le potentiel de Hartree $V_H(r)$ qui est la solution de l'équation de Poisson et rend compte de l'écrantage dû à la présence des autres électrons.

Le troisième terme correspond au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$. Ce dernier contient notamment une correction sur l'interaction entre électrons qui restaure le comportement asymptotique correct du potentiel effectif, c'est-à-dire qu'il rétablit le comportement Coulombien aux grandes distances, comme le préconisent J. P. Perdew et A. Zunger (12). Ceci est particulièrement important pour traiter l'ionisation. Le potentiel

sphérique dans lequel évolue l'électron donne lieu à des états quantiques que l'on labellise (l, n_r, m) avec respectivement le moment angulaire, le nombre quantique radial et magnétique.

2) Probabilité d'ionisation de la molécule C_{60}

On cherche à déterminer l'état électronique (l, n_r, m) à partir duquel la probabilité d'émission est la plus élevée. Pour cela on a calculé les probabilités d'ionisation de C_{60} en fonction de l'intensité de l'impulsion laser pour les orbitales les plus proches du niveau de Fermi (figure 7). Le niveau de Fermi délimite les orbitales occupées et celles vacantes. Les trois orbitales prises en compte sont alors $(l=5, n_r=1, m)$, $(l=4, n_r=1, m)$ et $(l=9, n_r=1, m)$. On observe que pour une intensité laser $I=2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, l'état $(l=5, n_r=1, m)$ domine le rendement d'ionisation de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux deux autres orbitales proches du seuil. Par la suite, nos calculs seront donc effectués à partir de cet état, qui est l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée (HOMO).

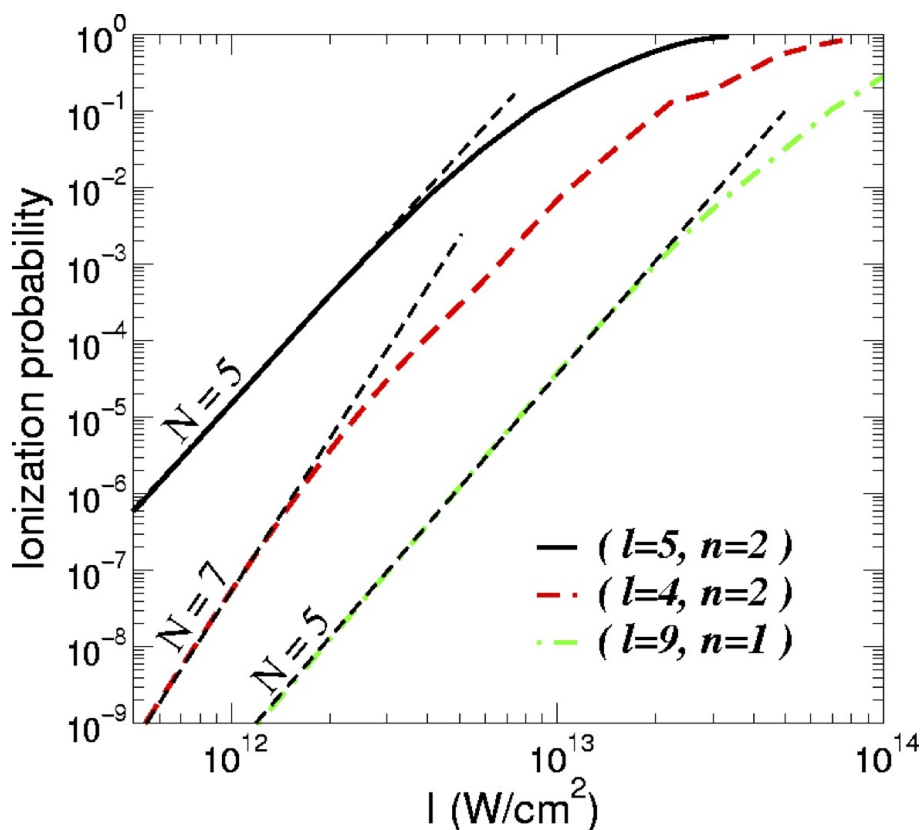


Figure 7 : Probabilité d'ionisation de différents états l proches du niveau de Fermi.

Dans le cas atomique, l'état fondamental est le plus souvent un état de faible moment angulaire et $m = 0$ domine généralement le rendement d'ionisation. Dans le cas de la molécule C_{60} avec une HOMO de large moment angulaire ($l = 5$), il est préférable de calculer la probabilité d'ionisation des différentes projections $|m|$ en fonction de l'intensité laser (figure 8). On s'aperçoit que le rendement d'ionisation est très similaire pour $|m| = 0$ et $|m| = 1$. Or, dû à la dégénérescence en m , la contribution des états $|m| = 1$ au taux d'ionisation est plus importante que celle de $m = 0$. Ceci s'explique par le fait que l'HOMO de la molécule C_{60} est un état de grand moment angulaire, ce qui a pour conséquence que les projections $m = 0$ et 1, ont des distributions spatiales des électrons très similaires, ce qui conduit à un couplage champ lumineux – dipôle presque identique (figure 9). De plus, la contribution des autres m dans le rendement d'ionisation n'est pas négligeable.

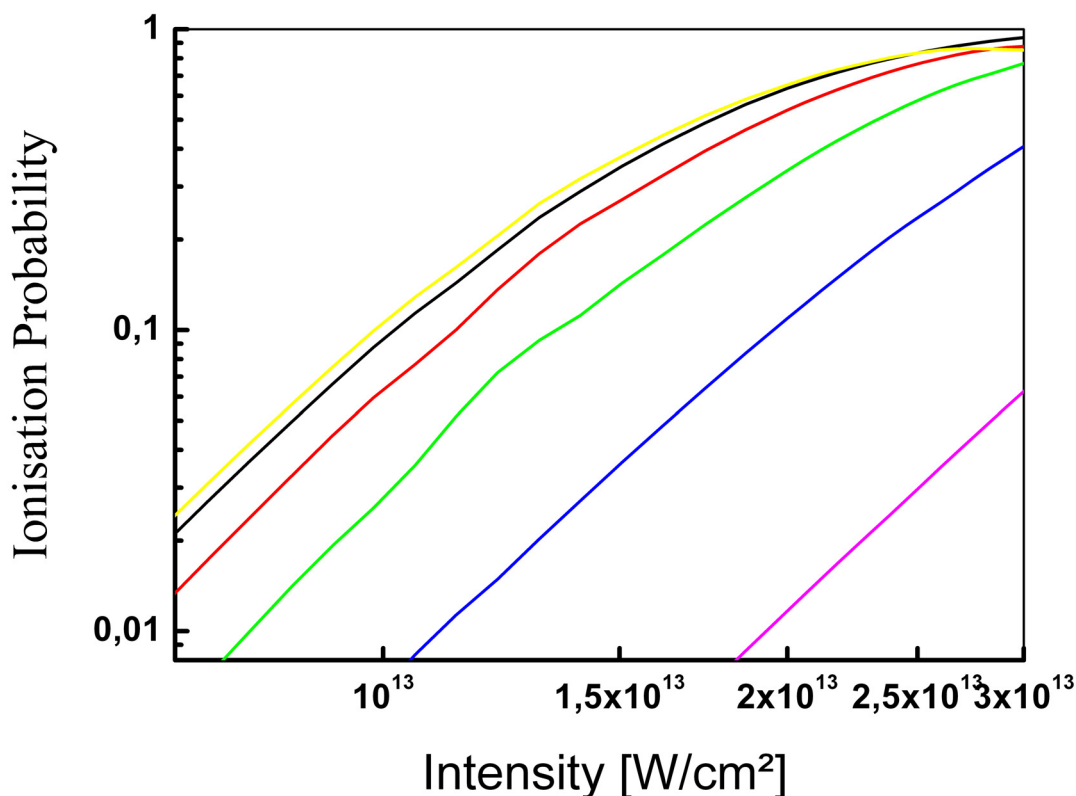


Figure 8 : Probabilité d'ionisation pour l'état $l = 5$ et différents m : $m = 0$ (courbe jaune), $|m| = 1$ (courbe noire), $|m| = 2$ (courbe rouge), $|m| = 3$ (courbe verte), $|m| = 4$ (courbe bleue) et $|m| = 5$ (courbe magenta). L'ionisation est dominée par $m = 0$ et $|m| = 1$.

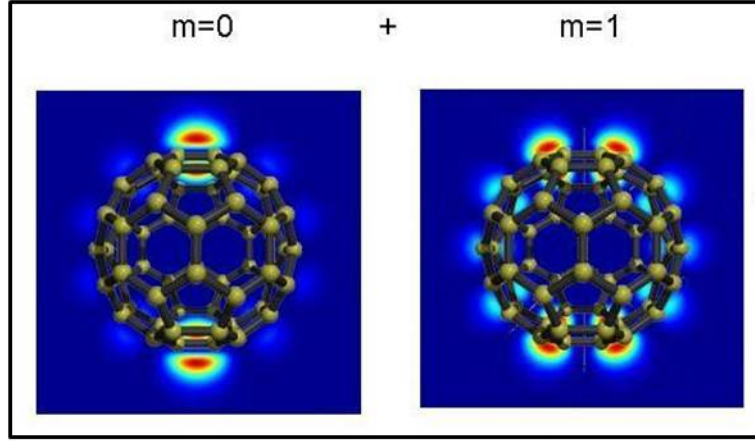


Figure 9 : Orbitales simulées pour l'état $l=5$ et différents m : $m=0$ et $|m|=1$. Le calcul à été effectué pour un "macro-atome". La cage de C_{60} à été rajouté après afin d'illustrer ces résultats.

3) Distribution des impulsions de l'électron émis

La distribution de vitesse de l'électron émis est calculée par projection de la fonction d'onde électronique finale, obtenue par la résolution de l'équation (II.2.1), sur un continuum de fonctions d'ondes :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial k \partial \theta_k} = \int \left| \langle f_k^-(\vec{r}) | \Psi(t = \infty) \rangle \right|^2 d\varphi_k \quad (\text{II.2.8})$$

avec :

$$\langle \vec{r} | f_k^{(-)} \rangle \equiv f_k^{(-)}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left(i^l e^{-i\Delta_l} \phi_k^l(r) Y_{l,m}(\hat{r}) Y_{l,m}^*(\theta_k, \varphi_k) \right) \quad (\text{II.2.9})$$

où l et m sont respectivement les nombres quantiques angulaire et magnétique des fonctions partielles. $\phi_k^l(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde de moment k et $Y_{l,m}^*(\theta_k, \varphi_k)$ est la partie angulaire. Le décalage de phase Δ_l est la somme de la phase de Coulomb $\eta_l = \arg \Gamma\left(1 + 1 - i \frac{Z}{k}\right)$ avec $z=1$ la charge asymptotique vue par l'électron émis et du décalage de phase à courte portée de l'onde diffusée δ_l : $\Delta_l = \eta_l + \delta_l$.

La méthode décrite ci-dessus est utilisée tout d'abord pour calculer les distributions d'énergie cinétique d'électrons intégrées angulairement. Les résultats présentés dans la (figure 10) illustrent le cas de l'excitation de C_{60} par une impulsion laser de 800 nm et d'intensité $I = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. On observe que chaque pic ATI est constitué d'une fonction d'Airy oscillante qui correspond au motif d'interférence de paquets d'ondes électroniques émis à différents temps durant l'impulsion. Le calcul est effectué à une unique intensité laser I , dans l'expérience il faut bien entendu intégrer l'intensité sur le volume d'interaction. On observe une fonction d'Airy pour tous les moments magnétiques m mais plus on augmente m plus on observe un décalage vers le rouge de l'énergie du pic. La localisation des pics ATI en régime perturbatif dépend de l'intensité laser et est déterminée par $E(I) = n\hbar\omega - IP - U_p(I)$ avec n le nombre de photons absorbés, IP le potentiel d'ionisation et $U_p(I)$ l'énergie pondéromotrice. Par ailleurs, l'expression des taux d'ionisation montre que les premiers états m s'ionisent plus facilement que les états de m élevés et donc arrivent à saturation bien avant le maximum de l'impulsion. De ce fait le décalage vers le rouge s'explique par un potentiel pondérateur effectif $U_p(I)$ vu par les états de m élevés plus important que celui vu par les états de bas m .

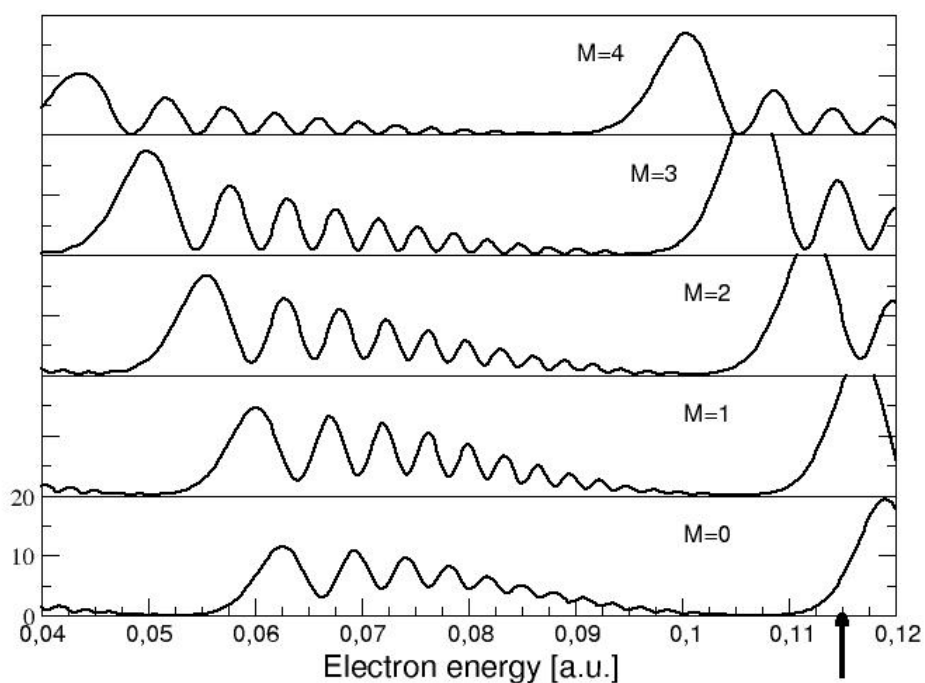


Figure 10 : Réponse d'une molécule à une excitation IR. Pour chaque anneau ATI, on observe une fonction d'Airy pour chaque m .

Cette fonction d'Airy n'est pas observée expérimentalement parce que l'on n'enregistre jamais uniquement le signal d'une seule molécule et qu'il existe une distribution d'intensité laser dans le volume d'interaction entre le faisceau laser et le jet moléculaire due à la distribution spatio-temporelle de l'intensité dans le faisceau laser. Ainsi toutes les molécules ne subiront pas la même intensité crête. Pour pouvoir faire une comparaison avec les spectres obtenus expérimentalement il nous faut faire une intégration sur le volume d'interaction.

Le signal mesuré par le détecteur collectant tous les électrons du volume d'interaction s'écrit (13) :

$$N(E) = \rho \int P_E(I) \frac{\partial V}{\partial I} dI \quad (\text{II.2.10})$$

où ρ est la densité moléculaire du jet et $P_E(I) = \partial P(E)/\partial E$ est la densité de probabilité d'observer un électron d'énergie cinétique E après l'ionisation par une intensité crête I . Le volume élémentaire subissant une intensité entre I et $I + dI$ est donné par $(\partial V/\partial I)dI$.

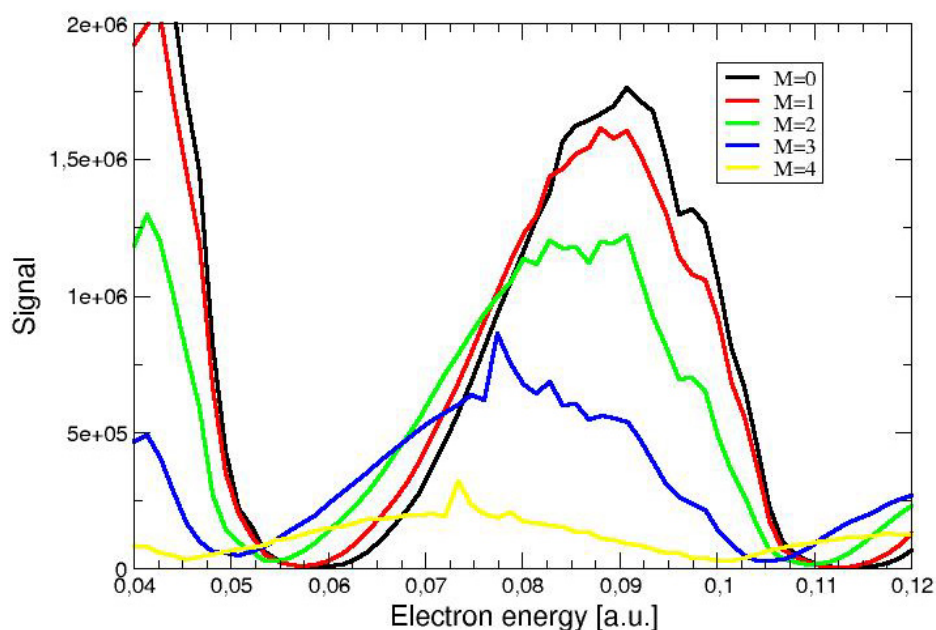


Figure 11 : Spectre de la distribution en énergie intégrée sur le volume pour l'état $l = 5$ et différents m .

L'intégration des résultats précédents sur le volume montre la disparition des oscillations d'Airy et donc un pic ATI sans structure interne (figure 11). On observe toujours ce décalage des pics vers le rouge pour les m les plus élevés mais aussi un élargissement des pics. En

accord avec les taux d'ionisation calculés, on observe une intensité de signal plus élevée pour $m = 0$ et $|m| = 1$.

Nous avons maintenant tous les éléments pour calculer les distributions d'impulsions des électrons émis. La figure 12 présente la distribution 2D d'impulsions calculée pour une ionisation à partir de l'état ($l = 5, n_r = 1, m = 0$). On a considéré une large gamme d'énergie cinétique de l'électron émis. La distribution d'impulsions est alignée le long de l'axe de polarisation du laser. On observe les anneaux caractéristiques de l'ATI, c'est-à-dire résultant de l'interférence entre paquets d'ondes électroniques émis à exactement un cycle optique d'écart. Dans les anneaux centraux, la distribution angulaire est déterminée par l'interférence entre paquets d'ondes électroniques émis avec un demi-cycle optique d'écart. Au niveau des énergies cinétiques élevées on observe des lobes transverses correspondant à un motif d'interférence holographique, comme discuté précédemment pour l'ionisation en champ fort des atomes de xénon métastable. Ainsi comme pour l'atome, cette structure apparaît dans le cas de C_{60} . Ce qui montre qu'il est potentiellement possible d'utiliser l'holographie par imagerie de photoélectrons sur des systèmes complexes. Toutefois comme nous allons le montrer, la dégénérescence en m a un effet drastique sur la distribution angulaire.

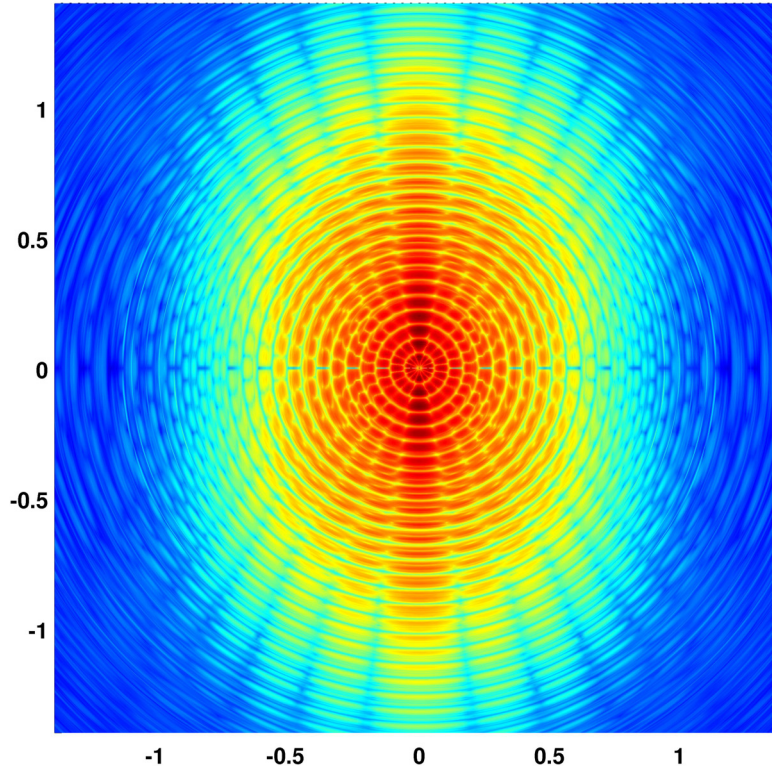


Figure 12 : Distribution 2D de vitesse simulée pour un électron émis depuis l'état ($l = 5, n_r = 1, m = 0$) à l'intensité de $1 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$.

Les figures 13 (du haut) présentent la distribution 2D de moment calculée pour une ionisation à partir de l'état ($l = 5, n_r = 1, m = 0$) (figure 13a) puis sommée avec celle calculée à partir de l'état ($l = 5, n_r = 1, m = 1$) (figure 13b) et enfin sommée avec les contributions de tous les autres états m . Bien sûr le "poids" relatif de chaque m a été pris en compte dans la distribution 2D finale obtenue. Les figures du bas montrent les orbitales pour les états $m = 0$ et $|m| = 1$. On remarque que les distributions angulaires obtenues pour les différents états m sont différentes les unes des autres. Par conséquent, on observe une perte de la structure angulaire de la distribution obtenue pour la somme incohérente des deux premiers états m . La distribution finale a complètement perdu la structure angulaire, on n'observe plus que des anneaux de plus en plus étroits le long de l'axe de polarisation du laser avec l'augmentation de l'ordre des pics ATI, ce qui est en très bon accord avec les observations expérimentales.

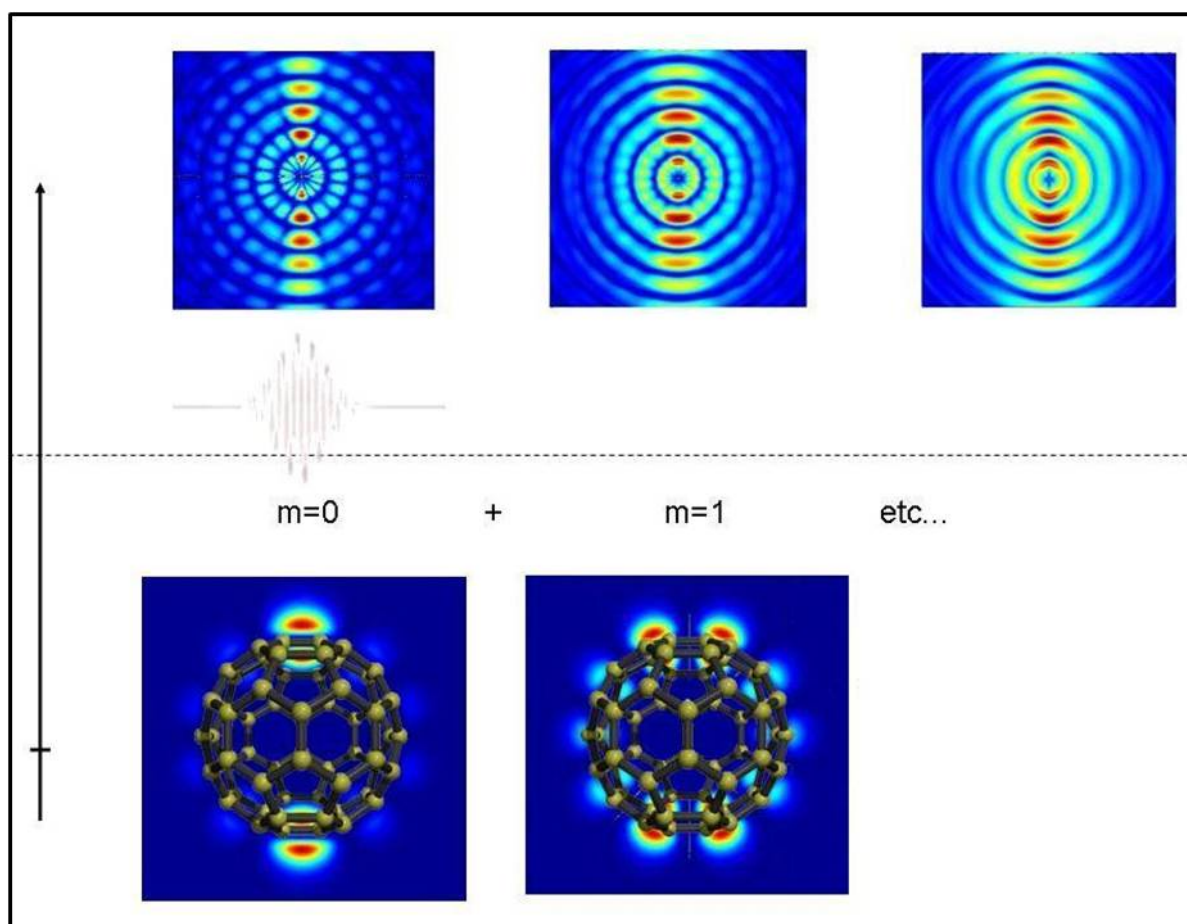


Figure 13 : Distribution angulaire des photoélectrons calculée pour un électron ionisé depuis l'état initial HOMO $l = 5$ et différents m .

En conclusion on peut affirmer que la simplicité de la distribution angulaire de vitesse des électrons émis n'est pas révélatrice de la complexité de la molécule C_{60} . Au contraire l'ionisation de C_{60} en champ fort peut être modélisée comme l'ionisation d'un système sphérique ou « macro-atome » avec un seul électron actif de grand moment angulaire l . La simplicité de la distribution angulaire est alors la conséquence des différentes contributions de tous les états m qui ont un poids similaire dans l'ionisation.

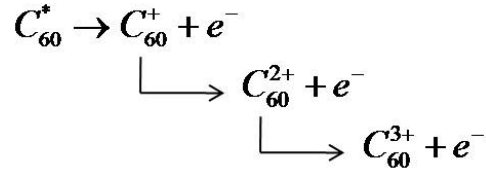
Cependant ces résultats ne permettent pas d'expliquer complètement la distribution de vitesse obtenue expérimentalement où l'on observe un fond électronique isotrope résultant de l'émission thermoélectronique d'électrons. Pour simuler ce fond on a développé un calcul basé sur l'approche de Weisskopf. Cette méthode est présentée dans la partie B).

B) Emission thermoélectronique : Approche de Weisskopf

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté de processus de relaxation dits « aux temps longs » où la molécule C_{60} excitée avait le temps de redistribuer son énergie sur tous ses degrés de liberté électroniques comme vibrationnels.

Dans le cas présent, nous avons une situation où l'on excite la molécule C_{60} avec une impulsion femtoseconde. Le processus de relaxation est alors purement électronique, c'est-à-dire que le système est considéré comme vibrationnellement "froid". L'émission d'électrons s'effectue après thermalisation du nuage d'électrons, c'est ce que l'on nomme l'émission thermoélectronique. Le temps caractéristique de ce type de processus est de l'ordre de la centaine de femtosecondes, échelle de temps comparable avec la durée d'impulsion. En conséquence, l'évolution temporelle de l'énergie interne durant l'excitation doit être prise en compte.

Nous avons présenté dans la Partie I, Chapitre 2 le principe de la théorie du bilan détaillé que nous utilisons pour décrire l'émission statistique d'un électron. Dans cette partie nous discuterons plus précisément l'émission thermoélectronique à partir de molécules C_{60}^{i+} . Des études sur l'émission thermoélectronique d'agrégats de sodium, utilisant également une approche Weisskopf pour des systèmes finis, ont été réalisées par R. Schlipper et al. (14). Lors de notre simulation, seul le canal d'ionisation a été pris en compte. Ceci est une très bonne approximation dans les conditions de l'expérience.



Compte-tenu de nos conditions expérimentales, en particulier pour des impulsions courtes et intenses, la probabilité d'une ionisation thermoélectronique de l'ion C_{60}^{2+} est très faible. Elle est encore plus faible pour l'ion C_{60}^{3+} qui sera négligé.

1) Taux différentiel d'émission thermoélectronique

Le taux différentiel d'émission thermoélectronique s'écrit, à partir de l'équation (I.2.17) :

$$k_i(E_i(t), \varepsilon) = 2 \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon \sigma_i(\varepsilon) \frac{\rho(E_{i+1}(t) - \varepsilon)}{\rho(E_i(t))} \quad (\text{II.2.11})$$

où $E_i(t)$ est l'énergie interne du système de charge i au moment de l'ionisation, ε est l'énergie cinétique de l'électron émis. Le fait de prendre en compte la variation de l'énergie interne de la molécule au cours de l'impulsion laser est une différence importante entre les cas thermoïonique et thermoélectronique. Ce taux dépend aussi de la section efficace d'attachement électronique $\sigma_i(\varepsilon)$ dépendant de l'énergie cinétique ε de l'électron émis. En symétrie sphérique, le calcul de la section efficace d'attachement revient à étudier une collision entre une charge ponctuelle (l'électron) et une sphère de charge opposée et de rayon R_0 (le système fille). C'est une interaction de type coulombien. La section efficace de capture s'écrit donc :

$$\sigma_i(\varepsilon) = \pi R_0^2 \left(1 - \frac{V_i(R_0)}{\varepsilon} \right) \quad (\text{II.2.12})$$

avec $V_i(r_0)$ le potentiel d'interaction à proximité de la surface :

$$V_i(r_0) = \frac{-(Z_i + 1)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \quad (\text{II.2.13})$$

où Z est la charge du système considéré avant ionisation et ε_0 la constante diélectrique du vide.

Les calculs sont effectués dans le système d'unités atomiques ($\hbar = m_e = 1$)

De plus, nous avons considéré que la perte d'un ou de plusieurs électrons n'entraînait pas une différence significative pour le rayon de la molécule. En conséquence, le rayon R_0 qui est pris égal à 3.54 \AA ($= 6.7 \text{ u.a.}$) pour la molécule C_{60} sera le même pour ses ions. La charge de l'agrégat avant l'ionisation est donnée par $Z_i = i$.

Le taux d'émission thermoélectronique dépend des densités d'états des molécules parent et fille respectivement :

$$\rho(E_i(t)) \propto \exp\left(2\sqrt{\frac{\pi^2}{6} g(E_f) E_i(t)}\right) \quad (\text{II.2.14})$$

$$\rho(E_{i+1}(t) - \varepsilon) \propto \exp\left(2\sqrt{\frac{\pi^2}{6} g(E_f) * (E_{i+1}(t) - \varepsilon)}\right) \quad (\text{II.2.15})$$

avec la densité d'états $g(E_f)$ d'une particule simple à l'énergie de Fermi E_f :

$$g(E_f) = \frac{3N}{2E_f} \quad (\text{II.2.16})$$

où N est le nombre d'électrons de valence (égal à 240 pour la molécule C_{60}). Pour des raisons de simplification du calcul, on a conservé le même nombre d'électrons de valence pour tous les ions. Notons que ces choix n'entraînent qu'une erreur négligeable pour les résultats, surtout vis-à-vis de la simplicité du modèle statistique utilisé pour ces simulations. L'énergie de Fermi est donnée par $E_f = 50.1/(r_s/a_0)^2$ en eV (15) ou plutôt $E_f = 1.842/r_s^2$ en Hartree. Pour la molécule C_{60} , le rayon de Wigner-Seitz $r_s = 0.58 \text{ \AA} = 1.1 \text{ u.a.}$ et on a donc $E_f \approx 1.522 \text{ u.a.}$

2) Variation de l'énergie interne

En introduisant l'énergie interne de C_{60}^* à l'instant t : $E_0(t)$, l'énergie interne de C_{60}^+ est donnée par $E_1(t) = E_0(t) - IP_0 - \bar{\varepsilon}_0$. Plus généralement, les énergies internes dépendant du temps des différents ions sont données par l'équation $E_{i+1}(t) = E_i(t) - IP_i - \bar{\varepsilon}_i$, avec IP_i le potentiel d'ionisation du $i^{\text{ème}}$ état de charge et $\bar{\varepsilon}_i$ l'énergie cinétique moyenne du $i^{\text{ème}}$ électron émis. Les différentes valeurs des potentiels d'ionisation viennent de la référence (16) : $IP_0 = 7.6 \text{ eV}$, $IP_1 = 11.41 \text{ eV}$, $IP_2 = 15.6 \text{ eV}$, $IP_3 = 19.5 \text{ eV}$.

A un instant t fixé on a une certaine énergie interne dans la molécule et l'électron sera émis avec une certaine énergie cinétique moyenne :

$$\bar{\varepsilon}_i(E_i(t)) = \frac{\int_0^{E_i(t)-IP_i} k_i(E_i(t), \varepsilon) \varepsilon d\varepsilon}{\int_0^{E_i(t)-IP_i} k_i(E_i(t), \varepsilon) d\varepsilon} \quad (\text{II.2.17})$$

Ainsi lorsque l'on connaît les différents potentiels d'ionisation des ions et l'évolution temporelle de l'énergie interne de C_{60} irradié par une impulsion laser, on a accès à l'évolution temporelle de l'énergie interne de chaque ion produit. Notons que cela signifie que les ions créés ne seront pas soumis individuellement à l'impulsion laser, seules les molécules C_{60} sont irradiées par le faisceau laser.

On décrit la variation temporelle de l'énergie interne $E_0(t)$ de la molécule C_{60} irradiée par une impulsion laser grâce à l'équation différentielle :

$$\frac{d}{dt} E_0(t) = \sigma_0 p(t) - \frac{1}{\tau_e} E_0(t). \quad (\text{II.2.18})$$

Cette équation différentielle décrit la variation d'énergie dans un gaz d'électrons libres excités par absorption de photons (terme $\sigma_0 p(t)$). La constante σ_0 est la section efficace d'absorption optique et $p(t)$ est la puissance laser. L'intensité laser en fonction du temps a un profil gaussien. Dans la littérature, on trouve plusieurs sections efficaces d'absorption possibles. Nous allons nous baser sur l'étude de la référence (7) qui propose : $\sigma_0 = 0.04 \text{ \AA}^2$,

$\sigma_0 = 0.06\text{\AA}^2$ ou $\sigma_0 = 0.12\text{\AA}^2$. Notons que la section efficace d'absorption optique est la caractéristique de la molécule C_{60} dont l'on discutera le plus la valeur dans cette partie. Elle prend également en compte le transfert d'énergie vers les ions du système à travers un temps de couplage linéaire caractéristique τ_e . τ_e est pris égal à 250 fs pour la molécule C_{60} (3).

On obtient ainsi la dépendance en temps de l'énergie interne de la molécule C_{60} :

$$E_0(t) = \frac{\sigma_0 P_0}{2} \exp\left(\frac{\tau_L^2}{2\tau_e^2} + \frac{t_0 - t}{\tau_e}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_L^2 - (t - t_0)\tau_e}{\sqrt{2}\tau_L\tau_e}\right) \right], \quad (\text{II.2.19})$$

avec τ_L la durée de l'impulsion laser que l'on fera varier de 30 à 200 fs. t_0 correspond à la position du maximum dans l'impulsion laser, $t=0$ est définie par $t_0 - 400$ fs. La fonction erf est la fonction erreur définie comme suit (17) :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (\text{II.2.20})$$

et normalisée telle que $\operatorname{erf}(\infty) = 1$. Son allure est présentée figure 14.

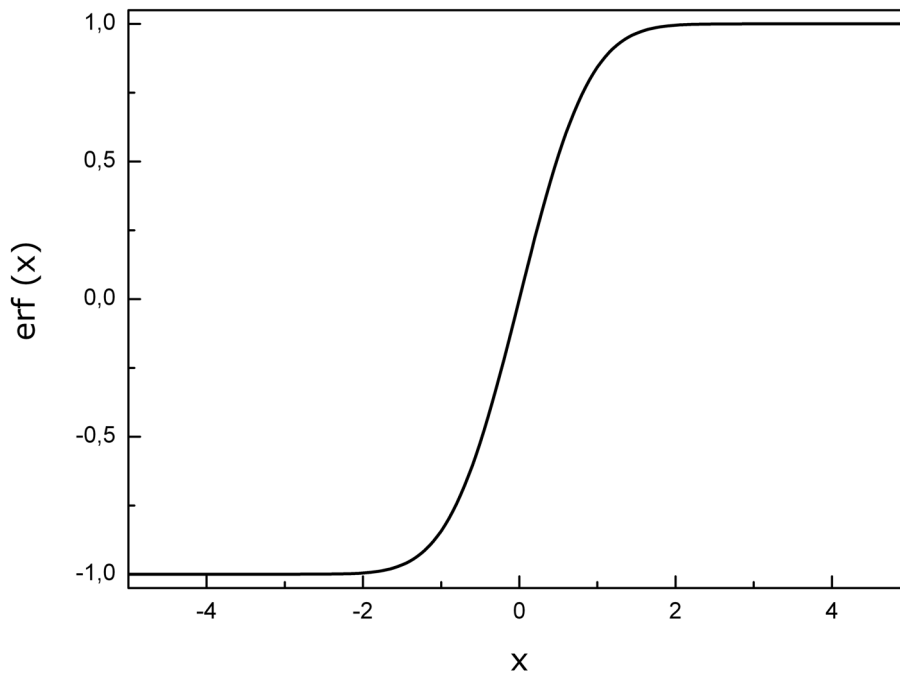


Figure 14 : La fonction erreur.

On remarque que l'énergie interne à l'instant t dépend essentiellement du couple $\sigma_0 p_0$.

Dans un premier temps, on se place dans un cadre où il n'y a aucune variation de l'intensité dans le faisceau laser. Les spectres de distributions d'énergies cinétiques des électrons et par conséquent les températures extraites de ces spectres correspondront à une intensité laser donnée p_0/τ_L . Dans un deuxième temps, comme nous le détaillerons dans la partie 6), nous utiliserons une équation introduite dans la référence (13) afin de prendre en compte la distribution volumique de l'intensité dans le faisceau laser et d'obtenir les températures apparentes relatives à des impulsions laser d'intensité crête p_0/τ_L .

Remarquons que seules l'intensité laser et la durée d'impulsion ont un rôle significatif dans la simulation de l'impulsion laser, la longueur d'onde du laser, et donc l'énergie de photon, n'est pas directement pris en compte dans ce calcul. Le calcul en tient compte indirectement à travers la section efficace d'absorption σ_0 dont la valeur dépend de la longueur d'onde.

La figure 15 modélise l'évolution temporelle de l'énergie interne de la molécule C_{60} pour différentes intensités laser, en négligeant l'émission électronique. Pour cet exemple de calcul, la section efficace d'absorption optique est prise égale à 0.12 \AA^2 et la durée d'impulsion à 30 fs. L'énergie interne maximale du système croît avec l'intensité du laser. L'impulsion laser a une forme gaussienne mais la courbe de l'énergie en fonction du temps est fortement asymétrique. La première moitié de la courbe suit la même évolution que l'impulsion : elle augmente rapidement jusqu'à une valeur maximale. Si on avait considéré uniquement les propriétés du laser, l'énergie aurait convergé jusqu'à une asymptote. Or le système lui-même a été pris en compte avec le temps de redistribution de l'énergie vers les ions. La seconde partie de la courbe correspond donc au refroidissement progressif du gaz d'électron. Par contre, pour une section efficace d'absorption optique et une durée d'impulsion constante, la position temporelle du maximum d'énergie interne reste toujours la même.

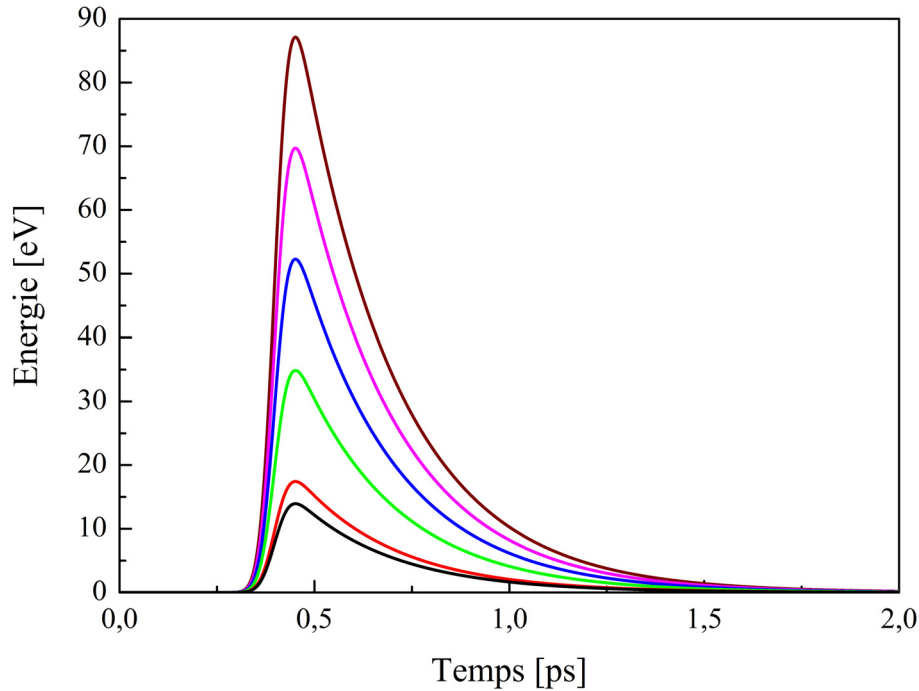


Figure 15 : Variation de l'énergie interne de C_{60} au cours du temps pour différentes intensités laser: la courbe noire à $0.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, puis de la courbe rouge à $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ à la courbe marron à $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ par pas de $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. La section efficace d'absorption optique est de 0.12 \AA^2 et la durée d'impulsion laser de 30 fs.

Lorsque l'on fixe une intensité laser précise, on peut observer l'influence de la section efficace d'absorption optique et de la durée d'impulsion sur l'évolution de l'énergie interne (figure 16 et 17).

Commençons par faire varier la valeur de la section efficace d'absorption optique (figure 16). L'augmentation de la section efficace d'absorption optique a pour conséquence une augmentation proportionnelle de l'énergie interne maximale atteinte par le C_{60} avec un faible élargissement de la largeur à mi-hauteur. Lorsque la section efficace d'absorption est plus élevée, il est plus facile pour la molécule d'absorber un plus grand nombre de photons durant le même laps de temps. Par contre, on n'observe pas de déplacement temporel du maximum.

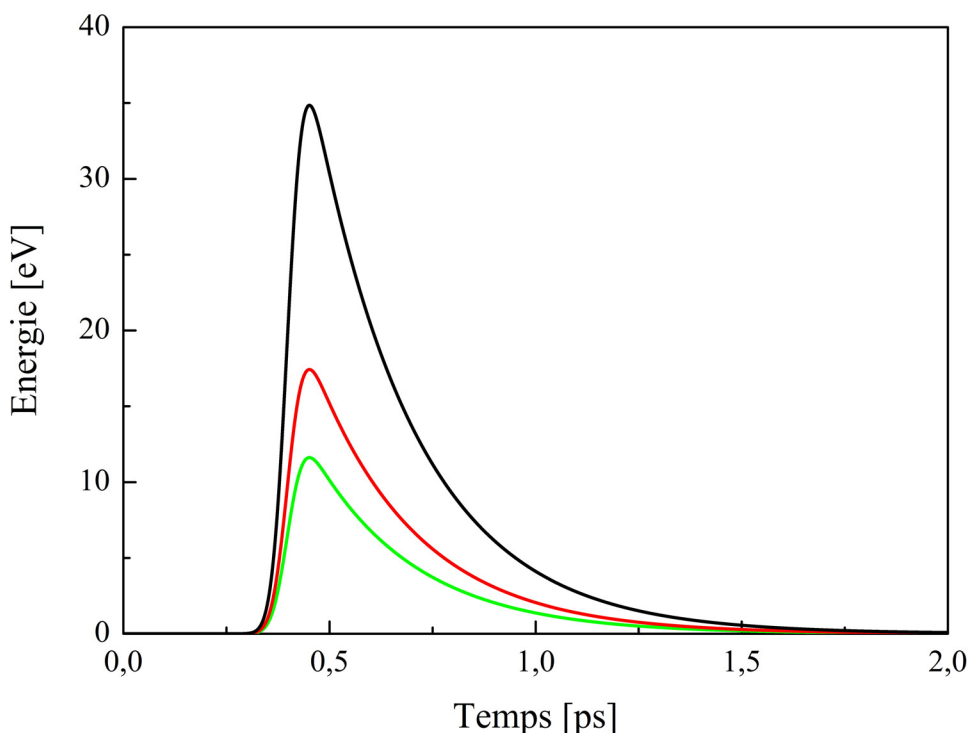


Figure 16 : Variation de l'énergie interne de C_{60} au cours du temps à une intensité laser de $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et une durée d'impulsion laser de 30 fs pour différentes sections efficaces d'absorption optique : $\sigma_0 = 0.12 \text{ \AA}^2$ (courbe noire), $\sigma_0 = 0.06 \text{ \AA}^2$ (courbe rouge) et $\sigma_0 = 0.04 \text{ \AA}^2$ (courbe verte).

Lorsqu'on fait varier la durée d'impulsion (figure 17), la molécule prend plus de temps pour atteindre son énergie interne maximum avec une impulsion laser de 200 fs qu'avec une impulsion de 30 fs. Cela s'explique par le fait que l'allure de l'énergie interne suit l'évolution temporelle de l'impulsion laser. La position temporelle du maximum d'énergie est décalée vers des temps plus longs avec l'augmentation de la durée d'impulsion. Cela s'explique par la compétition entre le front descendant de l'impulsion (plus lent pour une impulsion plus longue) et le déclin par couplage électrons-ions (déterminé par τ_e). Pour une impulsion plus longue, l'énergie interne de la molécule continue à augmenter sur une échelle de temps suffisamment longue, par rapport à τ_e , pour compenser la perte d'énergie par couplage. Au contraire, pour une impulsion courte, l'augmentation de l'énergie interne sur le front descendant de l'impulsion est rapidement compensée par le déclin dû au couplage. On observe également l'augmentation de l'énergie interne maximale atteinte, dû au fait qu'à une intensité fixée, une impulsion plus longue conduit à une puissance p_0 plus élevée et donc $\sigma_0 p_0$ plus élevé.

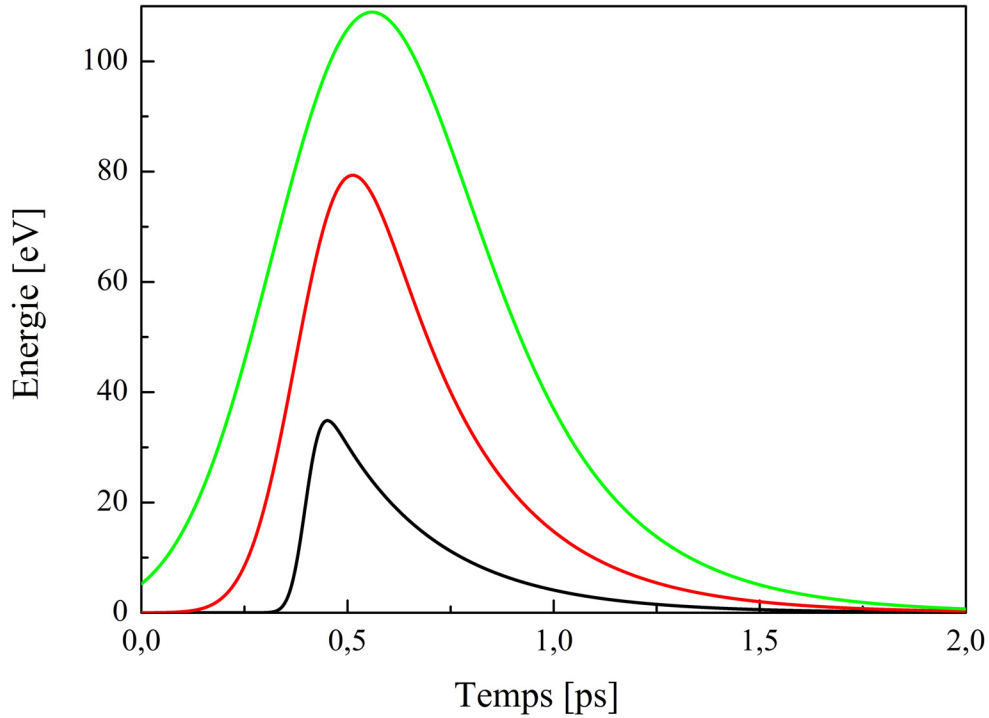


Figure 17 : Variation de l'énergie interne du C_{60} au cours du temps à une intensité laser de $2 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ et une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 pour différentes durées d'impulsion laser : $\tau_L = 30 \text{ fs}$ (courbe noire), $\tau_L = 100 \text{ fs}$ (courbe rouge) et $\tau_L = 200 \text{ fs}$ (courbe verte).

3) Taux total d'émission

On a, tout d'abord, calculé le taux total d'émission c'est-à-dire la probabilité en fonction du temps qu'un système d'énergie interne $E(t)$ émette une particule. Pour les processus de relaxation qui nous intéressent, cela consiste à calculer le taux total d'émission pour chaque état de charge :

$$K_i(t) = \int_0^{E_i(t)-IP_i} k_i(E_i(t), \varepsilon) d\varepsilon . \quad (\text{II.2.21})$$

Prenons par exemple le calcul de $K_2(t)$:

$$K_2(t) = \int_0^{E_2(t)-IP_2} \frac{2\varepsilon\sigma_2(\varepsilon)\rho(E_2(t)-IP_2-\bar{\varepsilon}_2-\varepsilon)}{\pi^2\rho(E_2(t))} d\varepsilon . \quad (\text{II.2.22})$$

C'est donc la probabilité, au cours du temps, que la molécule parent C_{60}^{2+} émette un électron et que, par conséquent, on ait une molécule fille C_{60}^{3+} .

Cette équation nous permet de tracer les taux totaux d'émission (K_0 , K_1 , K_2) en fonction de l'énergie interne de la molécule parent (Figure 18). Ce qui revient à connaître la durée de vie du système (un taux de 10^{12} Hz correspond à une durée de vie de 10^{-12} s soit 1 ps).

Si l'on considère le taux d'émission de la molécule C_{60} excitée, on constate logiquement que plus l'énergie interne augmente plus le taux d'émission augmente. Plus précisément, près du seuil d'ionisation, la durée de vie tend vers l'infini. L'évolution du taux est extrêmement rapide pendant les vingt premiers eV : une variation de l'énergie interne de quelques eV provoque une augmentation du taux de plusieurs ordres de grandeurs et par conséquent une forte diminution de la durée de vie du système. Le taux d'émission est alors tellement élevé qu'augmenter encore l'énergie interne du système n'a plus d'effet. En effet, au vue de sa durée de vie, l'ionisation de la molécule C_{60} aura une forte probabilité d'avoir déjà eu lieu, bien avant que son énergie interne ait atteint 70 eV par exemple. Dans la pratique, on observe un effet de saturation de l'énergie interne lorsque taux d'excitation et taux d'émission s'équilibrent.

Les deux autres courbes (K_1 et K_2) présentent un comportement global similaire à la première mais sont décalées par les potentiels d'ionisation. Effectivement, puisque l'on considère une chaîne séquentielle de déclin, le C_{60}^+ a la possibilité d'émettre un électron uniquement si son énergie interne est, au minimum, supérieure à la somme des deux premiers potentiels d'ionisation. D'autre part, la formule du taux montre que pour des systèmes similaires, celui dont le seuil d'ionisation est plus faible aura le taux d'émission le plus élevé. C'est ce qui est observé dans le cas des trois états de charge des fullerènes. Prenons comme exemple une énergie interne de 50 eV, les durées de vie du C_{60}^* , C_{60}^+ et C_{60}^{2+} sont alors d'environ 5 fs, 0.5 ps et 0.5 ns respectivement, avec une durée de vie du C_{60}^* bien plus courte que celle du C_{60}^{2+} .

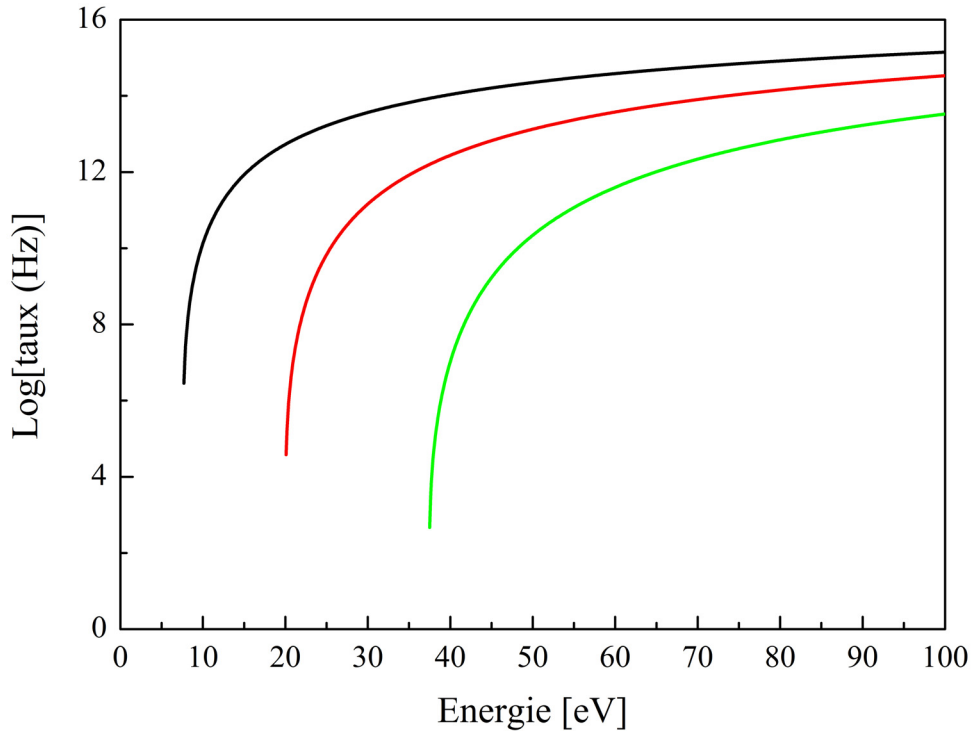


Figure 18 : Taux totaux d'émission en fonction de l'énergie pour le C_{60}^* (K_0 : courbe noire), le C_{60}^+ (K_1 : courbe rouge) et C_{60}^{2+} (K_2 : courbe verte).

4) Populations

Les populations des différents états de charge se déduisent directement des taux totaux d'émission calculés ci-dessus. Elles sont définies par un système d'équations différentielles couplées :

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} N_0(t) &= -K_0(t)N_0(t) \\
 \frac{d}{dt} N_1(t) &= K_0(t)N_0(t) - K_1(t)N_1(t) \\
 \frac{d}{dt} N_2(t) &= K_1(t)N_1(t) - K_2(t)N_2(t) \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{II.2.23}$$

Pour résoudre des équations linéaires et inhomogènes du premier ordre telles que :

$$y'(x) + z_0(x)y(x) = f(x)
 \tag{II.2.24}$$

Il est toujours possible de trouver un facteur d'intégration $I(x)$ fonction de x uniquement. Dans le cas présent :

$$I(x) = \exp\left[\int^x z_0(t) dt\right] \quad (\text{II.2.25})$$

La multiplication de l'équation II.2.24 par $I(x)$ donne :

$$I(x)y'(x) + z_0(x)y(x)I(x) = (d/dx)[I(x)y(x)] = f(x)I(x) \quad (\text{II.2.26})$$

La solution de l'équation II.2.24 est donc :

$$y(x) = \frac{c^{ste}}{I(x)} + \frac{1}{I(x)} \int^x f(t)I(t) dt \quad (\text{II.2.27})$$

Donc dans le cadre de notre système d'équations différentielles couplées, on pose :

$$\kappa_i(t) = \exp\left(\int_0^t K_i(t'') dt''\right), \quad (\text{II.2.28})$$

A partir de N molécules C_{60} initialement « froides » (alors $c^{ste} = N$) et soumises à l'impulsion laser, on obtient l'évolution temporelle de la population de C_{60} excitées ($N_0(t)$) ayant une probabilité $K_0(t)$ d'émettre un électron:

$$N_0(t) = \frac{N}{\kappa_0(t)} = N \exp\left(-\int_0^t K_0(t'') dt''\right), \quad (\text{II.2.29})$$

puisque $f(x) = 0$. Notons que la population de C_{60} , $N_0(t)$, est bien égale à N , à $t = 0$.

Dans le cas du calcul de $N_1(t)$, l'évolution de la population des ions C_{60}^+ au cours du temps, on a $f(x) = K_0(t)N_0(t)$, par conséquent:

$$N_1(t) = \frac{c_1}{\kappa_1(t)} + \frac{1}{\kappa_1(t)} \int_0^t K_0(t') N_0(t') \kappa_1(t') dt' \quad (\text{II.2.30})$$

Or le nombre de molécules C_{60}^+ présentes à $t=0$ est nul, donc on a $N_1(0) = \frac{c_1}{\kappa_1(0)} + \frac{1}{\kappa_1(0)} \times 0 = 0$ avec $\kappa_1(0) = \exp(0) = 1$, par conséquent $c_1 = 0$.

Ainsi on a :

$$N_1(t) = \frac{1}{\kappa_1(t)} \int_0^t K_0(t') N_0(t') \kappa_1(t') dt' \quad (\text{II.2.31})$$

De la même manière on obtient $N_2(t)$, l'évolution de la population des ions C_{60}^{2+} au cours du temps:

$$N_2(t) = \frac{1}{\kappa_2(t)} \int_0^t K_1(t') N_1(t') \kappa_2(t') dt' \quad (\text{II.2.32})$$

Les variations de population des ions d'états de charge supérieurs peuvent être obtenues de la même manière mais sont négligées ici.

La figure 19 présente l'évolution temporelle des différentes populations des molécules C_{60} , C_{60}^+ et C_{60}^{2+} avec une impulsion laser de 30 fs et d'intensité 2×10^{13} W/cm², la section efficace d'absorption optique est prise égale à 0.12 \AA^2 . La totalité des N molécules C_{60} mises en jeu sont ionisées en moins de 0.15 ps. Par conséquent, on observe une augmentation rapide de la population des ions C_{60}^+ . Avant même que la totalité des C_{60} soient ionisés, certains ions C_{60}^+ sont eux aussi ionisés d'où l'apparition de C_{60}^{2+} .

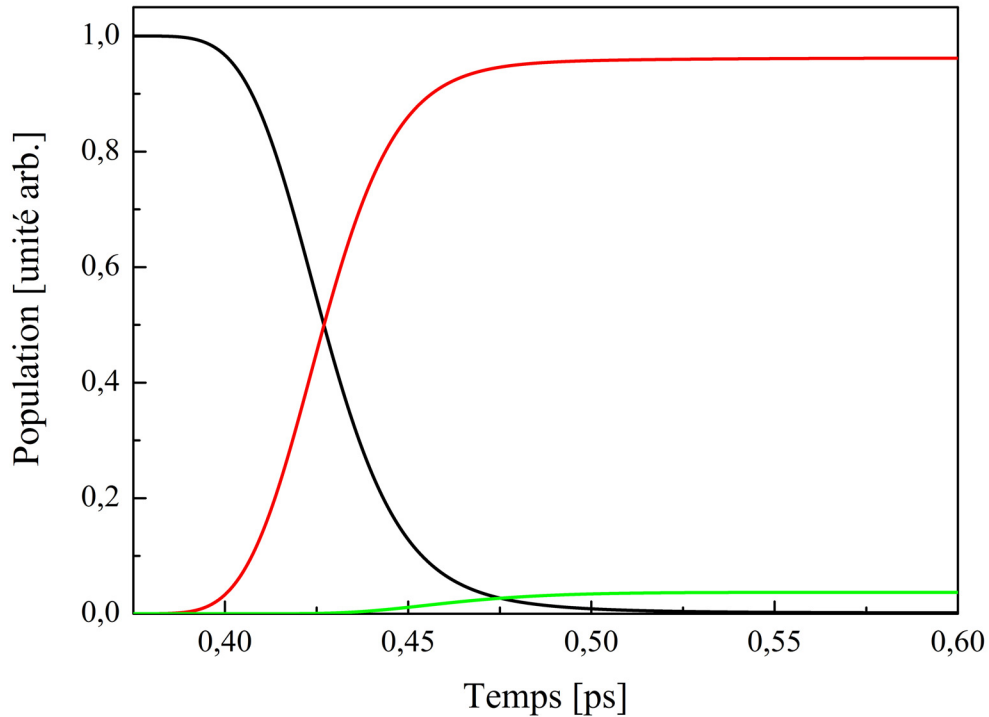


Figure 19 : Evolution temporelle des populations des molécules C_{60} (courbe noire), C_{60}^+ (courbe rouge) et C_{60}^{2+} (courbe verte) lorsque $\sigma_0 = 0.12 \text{ \AA}^2$, $\tau_L = 30 \text{ fs}$ et $p_0 = 2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Rappelons que le maximum de l'impulsion est à 400 fs

Les trois figures suivantes présentent l'évolution de la population des ions C_{60}^+ lorsqu'on fait varier l'intensité laser, la durée de l'impulsion ou la section efficace d'absorption optique de C_{60} . Dans la figure 20, la durée d'impulsion est de 30 fs et la section efficace d'absorption optique est de 0.12 \AA^2 et l'on fait varier l'intensité laser. Pour de faibles intensités, laser on a un faible nombre d'ions créés et plus l'intensité augmente plus on observe un grand nombre de C_{60}^+ créés de plus en plus rapidement. A partir d'une intensité laser supérieure à $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, on observe également un déclin de la population dû à l'ionisation des ions C_{60}^+ . Aux environs de $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, tous les C_{60}^+ créés sont ionisés. Lorsqu'on augmente encore l'intensité on augmente la vitesse du processus.

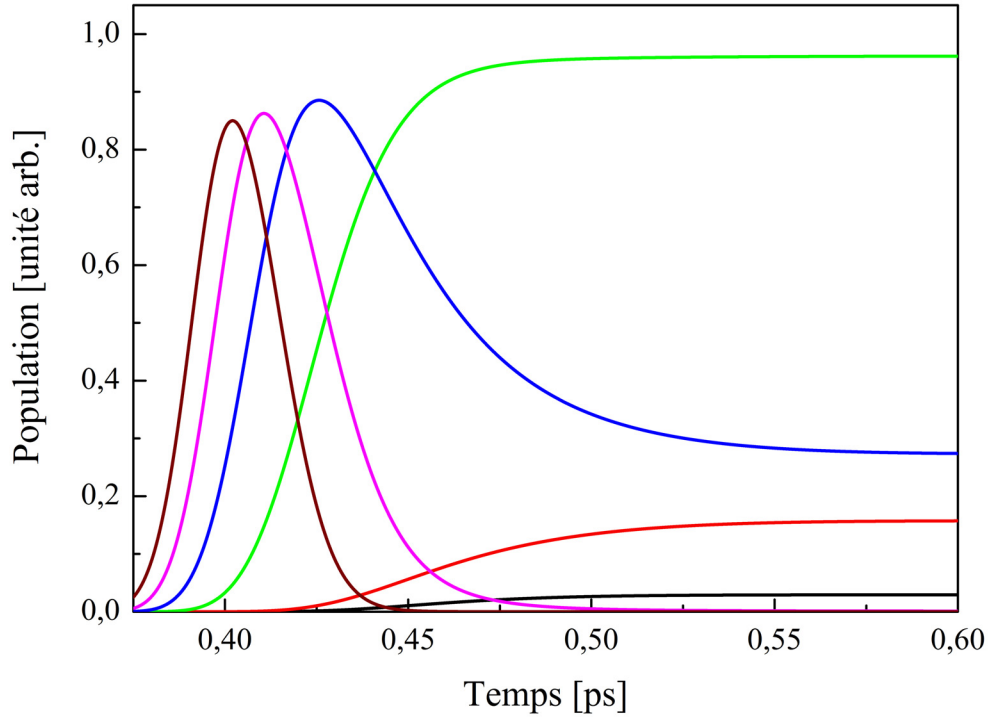


Figure 20 : Evolution temporelle des populations des ions C_{60}^+ lors que $\sigma_0 = 0.12 \text{ \AA}^2$, $\tau_L = 30 \text{ fs}$ pour différentes intensités laser : la courbe noire à $0.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, puis de la courbe rouge à $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ à la courbe marron à $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ par pas de $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

Dans la figure 21, l'intensité laser est de $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, la durée d'impulsion est de 100 fs et l'on fait varier la section efficace d'absorption optique. L'augmentation de la valeur de la section efficace d'absorption optique de la molécule C_{60} lui permet d'absorber plus de photons ainsi comme on l'a vu précédemment l'énergie interne s'élève plus rapidement et par conséquent on a une production d'ions C_{60}^+ de plus en plus importante. Lorsque la section efficace est égale à 0.12 \AA^2 , un certain nombre de C_{60}^+ créés le sont avec une énergie interne supérieure à leur seuil d'ionisation et ont donc une probabilité d'ionisation non négligeable.

Dans la figure 22, l'intensité laser est de $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, la section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 et on fait varier la durée d'impulsion. Comme on l'a évoqué lors de l'analyse des courbes d'énergie interne, lorsqu'on a une impulsion laser de 200 fs on a une augmentation de l'énergie interne du C_{60} pour un temps plus court et donc une diminution de sa durée de vie plus rapide que pour une impulsion laser de 30 fs ou 100 fs. Cela se traduit par l'observation d'un plus grand nombre de C_{60}^+ créés. Ainsi qu'une ionisation accélérée de ces ions.

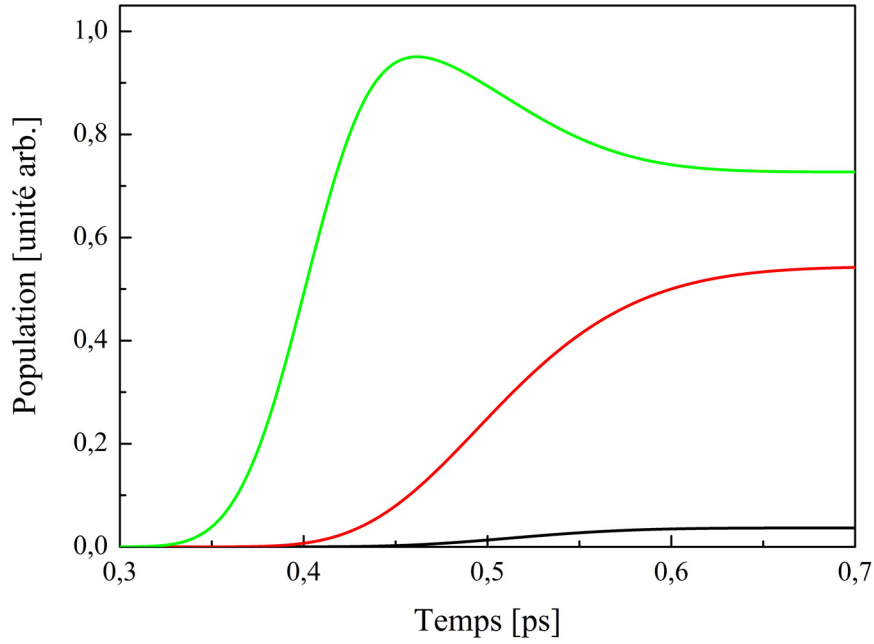


Figure 21 : Evolution temporelle des populations des ions C_{60}^+ lorsque $p_0/\tau_L = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $\tau_L = 100 \text{ fs}$ pour différentes sections efficaces d'absorption optique $\sigma_0 = 0.12 \text{ \AA}^2$ (courbe verte), $\sigma_0 = 0.06 \text{ \AA}^2$ (courbe rouge) et $\sigma_0 = 0.04 \text{ \AA}^2$ (courbe noire).

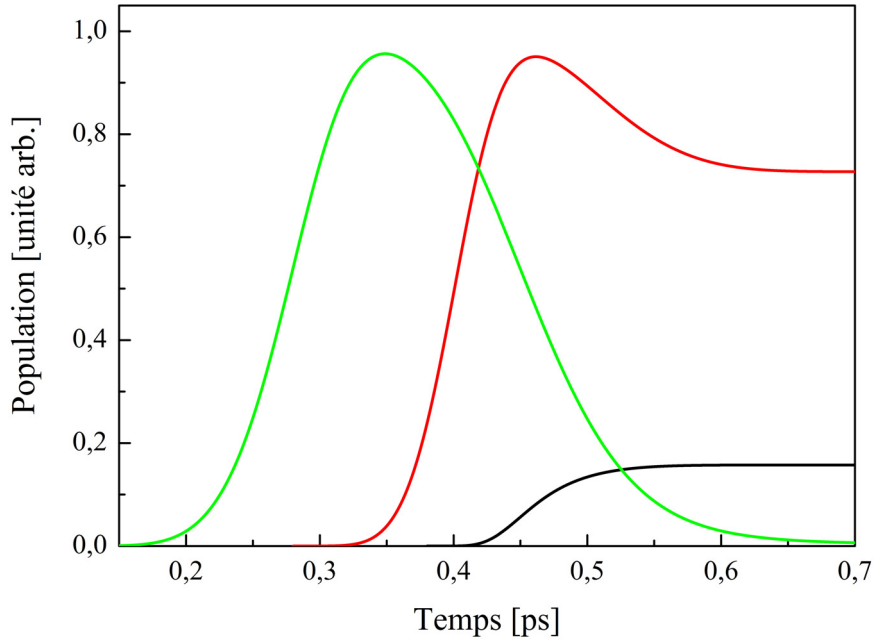


Figure 22 : Evolution temporelle des populations des ions C_{60}^+ lorsque $\sigma_0 = 0.12 \text{ \AA}^2$, $p_0/\tau_L = 1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ pour différentes durées d'impulsion laser $\tau_L = 30 \text{ fs}$ (courbe noire), $\tau_L = 100 \text{ fs}$ (courbe rouge) et $\tau_L = 200 \text{ fs}$ (courbe verte).

5) Distribution d'énergie cinétique des électrons

Finalement on calcule la distribution d'énergie cinétique des électrons émis pour chaque état de charge $P_i(\mathcal{E})$ puis on somme ces distributions afin d'obtenir la distribution totale $P_{tot}(\mathcal{E})$:

$$P_i(\mathcal{E}) = \int_0^{\infty} N_i(t) k_i(E_i(t), \mathcal{E}) dt, \quad (\text{II.2.33})$$

$$P_{tot}(\mathcal{E}) = \sum_{j=1}^{\infty} P_j(\mathcal{E}). \quad (\text{II.2.34})$$

A partir des spectres d'énergie cinétique des électrons émis pour chaque intensité laser on peut extraire les températures apparentes grâce à l'équation (II.1.16).

On obtient ainsi les courbes d'évolution de la température apparente en fonction de l'intensité laser. A partir du moment où l'on a une intensité laser suffisante pour ioniser la molécule C_{60} (en prenant un temps de calcul limité comme l'est celui d'observation expérimentale), on observe une augmentation brutale de la température avec l'augmentation de l'intensité laser correspondant à une probabilité d'ionisation des molécules C_{60} de plus en plus grande (figure 23 et 24). Cette augmentation continue jusqu'à un palier correspondant à une saturation de l'ionisation où tous les C_{60} excités émettent (au moins) un électron. On observe à nouveau une augmentation brusque de la température liée à l'ionisation des molécules C_{60}^+ jusqu'à un nouveau palier correspondant à la saturation de la seconde ionisation. Pour certaines courbes on peut observer une nouvelle augmentation, plus lente cette fois, de la température due à l'ionisation des C_{60}^{2+} .

La première figure présente l'évolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une durée d'impulsion de 100 fs et différentes sections efficaces d'absorption optique. On observe, comme escompté, une augmentation de la température avec l'augmentation de la valeur de la section efficace d'absorption optique. En effet, plus la valeur de la section efficace d'absorption optique augmente, plus le système a la possibilité d'absorber des photons et donc plus son énergie interne est élevée. Par conséquent, pour une intensité laser donnée, la probabilité d'émission augmente avec l'augmentation de la valeur de la section efficace d'absorption.

La seconde figure présente l'évolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 et différentes durées d'impulsion. En accord avec nos analyses de l'évolution de l'énergie interne de C_{60} et de l'évolution des populations, on observe, pour un même p_0/τ_L , des températures plus élevées après une impulsion laser de durée plus élevée. Mais on observe une saturation de cet effet, les courbes de températures sont très similaires à 100 fs et 200 fs.

Rappelons que ces résultats sont obtenus pour une intensité laser fixe p_0/τ_L , or expérimentalement on a une distribution d'intensité dans le volume d'interaction (entre le faisceau laser et les molécules), liée à la distribution spatio-temporelle de l'intensité dans le faisceau laser.

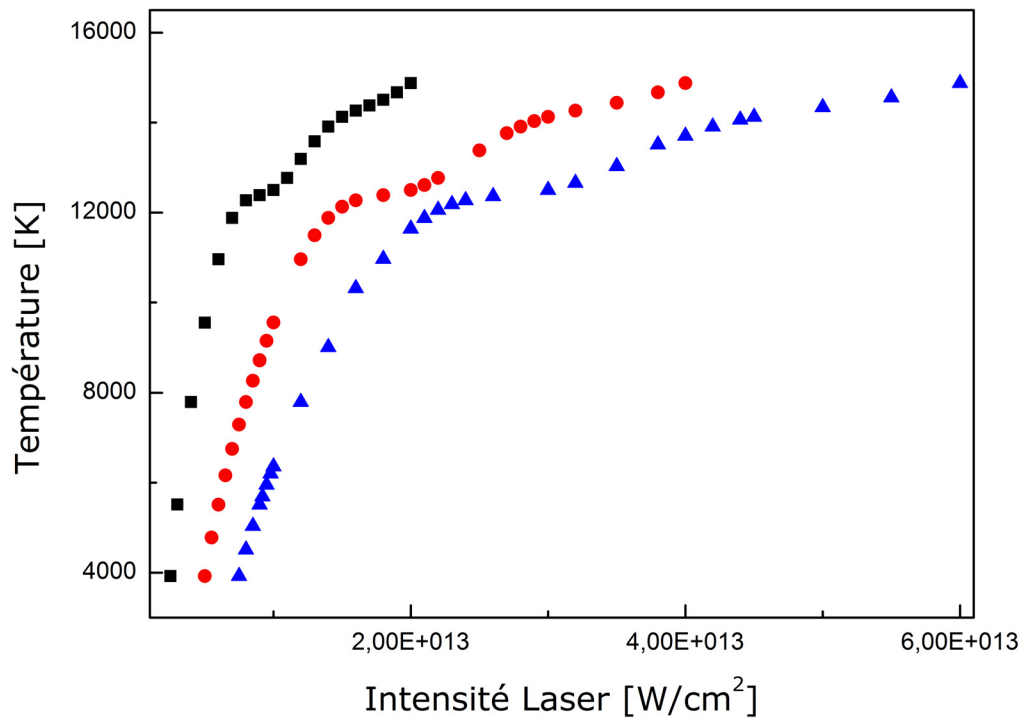


Figure 23 : Evolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une durée d'impulsion de 100 fs et différentes sections efficaces d'absorption optique : 0.12 \AA^2 (carrés noirs), 0.06 \AA^2 (ronds rouges), 0.04 \AA^2 (triangles bleus).

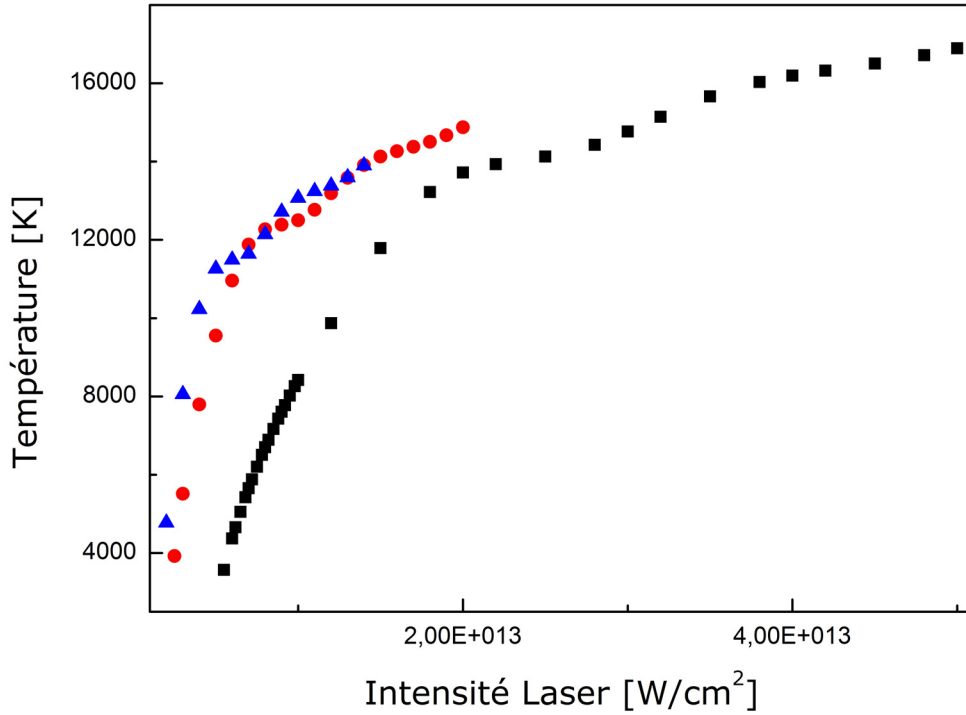


Figure 24 : Evolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 et différentes durées d'impulsion : 30 fs (carrés noirs), 100 fs (ronds rouges), 200 fs (triangles bleus).

6) Intégration sur le volume d'interaction

Le rendement d'ionisation des molécules dépend de la distribution spatiale et temporelle de l'intensité laser. Pour prendre en compte cette distribution, on trouve le volume de chaque strate d'iso-intensité et on propage l'impulsion laser à travers ce volume. On utilise la même méthode développée par Augst et al. (13) que pour le calcul SAE précédent, sauf qu'ici on va utiliser l'équation nous donnant accès au volume d'une strate d'iso-intensité :

$$Volume = z_R \pi w_0^2 \left[\frac{4(c_1 - c_2)}{3} + \frac{2(c_1^3 - c_2^3)}{9} - \frac{4}{3} [\tan^{-1}(c_1) - \tan^{-1}(c_2)] \right], \quad (\text{II.2.35})$$

où w_0 est le rayon à la surface focale du faisceau et $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$ est la longueur de Rayleigh au point focal. Les différents coefficients c_j sont définis par :

$$c_j = [(I_0 - I_j)/I_j]^{1/2}, \quad (\text{II.2.36})$$

avec I_0 l'intensité laser maximum de la distribution et I_j l'intensité de la strate j .

7) Température en fonction de l'intensité laser

La prise en compte de la distribution de l'intensité à l'intérieur du faisceau laser modifie fortement les courbes de températures présentées précédemment (figure 25). On a une perte du contraste : les paliers d'ionisation ne sont plus visibles ce qui est en accord avec un volume d'interaction où les molécules ne sont pas toutes ionisées avec la même intensité laser.

La figure 26 présente l'évolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 et pour deux durées d'impulsion différentes. La distribution de l'intensité à l'intérieur du faisceau laser a été prise en compte pour les deux spectres. On observe toujours, pour un même p_0/τ_L , des températures plus élevées après une impulsion laser de durée plus élevée.

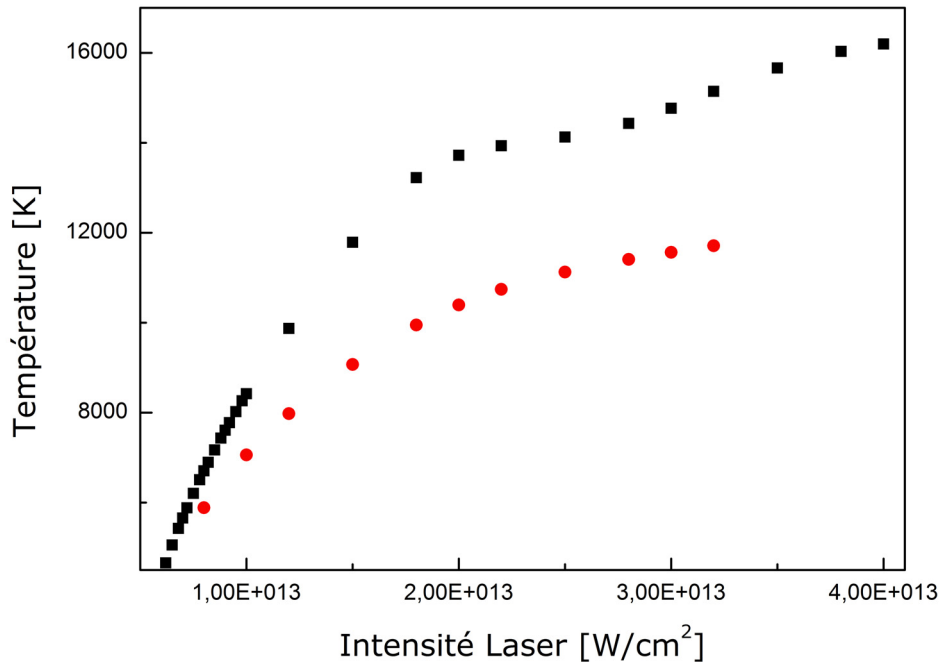


Figure 25 : Evolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une durée d'impulsion de 30 fs et une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 avec (ronds rouges) et sans (carrés noirs) intégration sur le volume avec $w_0 = 1 \text{ mm}$ et $\lambda = 800 \text{ nm}$.

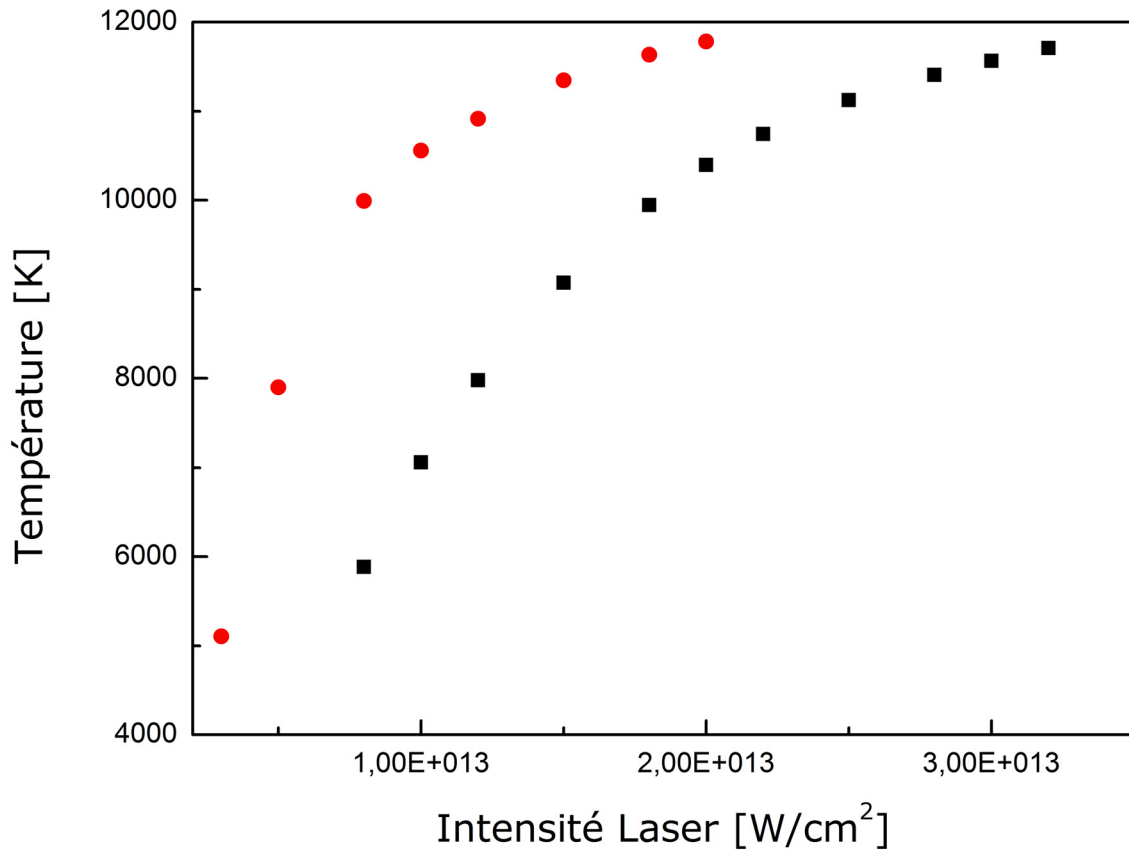


Figure 26 : Evolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une section efficace d'absorption optique de 0.12 \AA^2 et différentes durées d'impulsion : 30 fs (carrés noirs), 100 fs (ronds rouges). L'intégration sur le volume est effectuée avec $w_0 = 1 \text{ mm}$ et $\lambda = 800 \text{ nm}$.

V. Discussion des résultats

La figure 27 présente un spectre expérimental d'énergie cinétique des électrons intégré angulairement sur 360° obtenu pour une intensité crête de $2 \times 10^{13} \text{ W}/\text{cm}^2$ et une durée d'impulsion de $\sim 40 \text{ fs}$. Sur le même graphique on a rajouté le spectre obtenu par résolution de la TDSE dans l'approximation SAE pour des propriétés du laser simulées équivalentes. On constate que la position des pics ATI est très bien reproduite par les calculs, par contre on observe un fort contraste entre chaque pic théorique ce qui n'est pas le cas du spectre expérimental. Ce manque de contraste du spectre expérimental est dû au fond d'électrons thermiques.

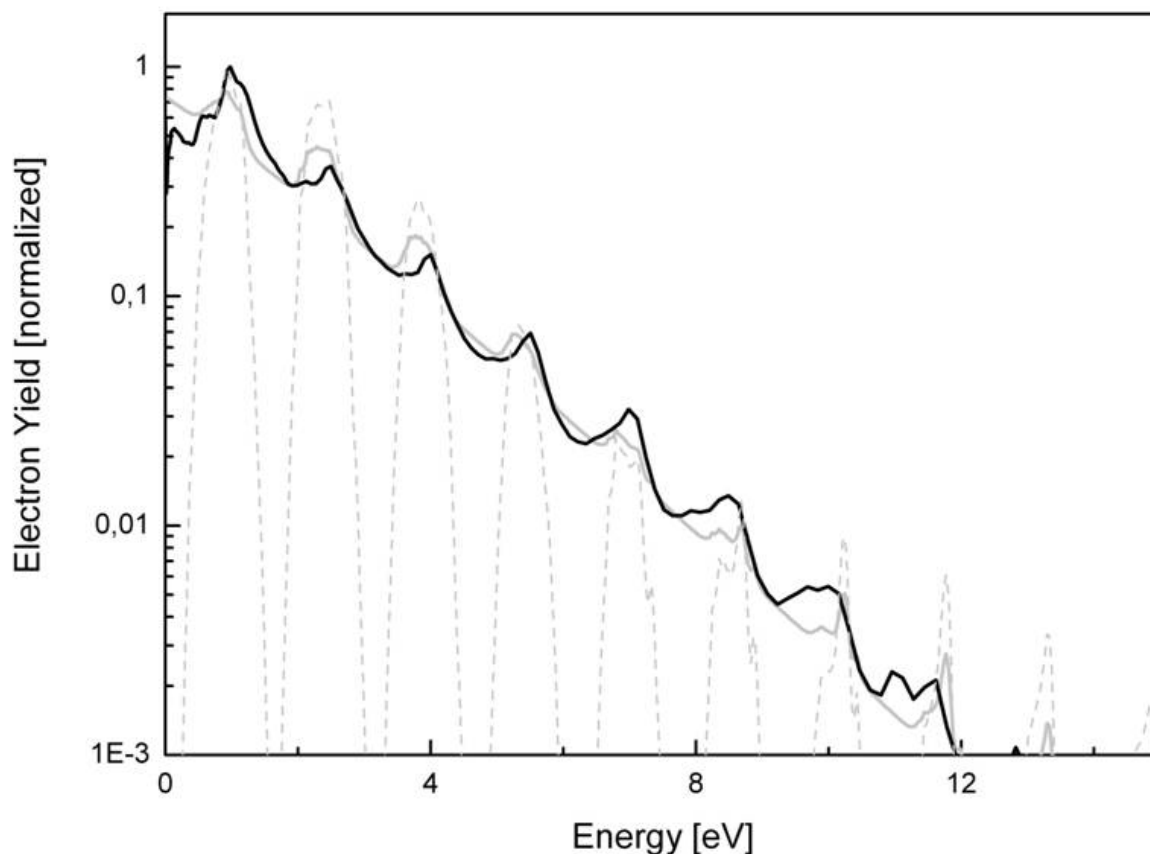


Figure 27 : Comparaison entre les spectres d'électron expérimental et calculé. Les calculs TDSE prédisent un haut contraste des pics ATI (courbe grise en pointillée). La perte de contraste observé dans la courbe expérimentale (spectre noir) est attribuée aux interactions électron/électron. Un calcul thermique combiné avec un calcul TDSE (courbe grise) mène à un bon accord avec le spectre expérimental. La durée de l'impulsion laser est de ~ 40 fs et l'intensité laser est de 2×10^{13} W/cm².

Une question se pose sur la part relative dans le spectre final entre le processus ATI et l'émission thermique. En première approximation, nous supposons que le processus ATI étant beaucoup plus rapide que l'émission thermique, il a lieu avant toute redistribution de l'énergie. Ainsi si on pose R le rendement de l'ionisation par ATI le nombre de molécules non ionisées est $1 - R$. On considère que seules les molécules n'ayant pas subi une ionisation ATI peuvent redistribuer leur énergie sur leurs degrés de liberté vibrationnels. Parmi elles un certain nombre émettront un électron thermique. Si l'on note le rendement du processus thermoélectronique T , on obtient un ratio entre les deux processus : $T * (1 - R) / R = 60\%$, c'est-à-dire que 60% des molécules n'ayant pas subi d'ionisation ATI subiront une émission thermique. On peut ainsi associer les résultats des deux simulations théoriques (ATI d'une

part, émission thermoélectronique d'autre part) afin d'obtenir un spectre théorique de la distribution d'énergie cinétique totale des électrons que l'on peut comparer avec le spectre expérimental (figure 27). On observe un très bon accord entre les deux spectres ce qui démontre l'importance du processus thermique dans le mécanisme d'ionisation. On peut ainsi extraire du spectre théorique une température d'environ 15 000 K ce qui n'est pas en accord avec la température que l'on obtient à partir de nos simulations Weisskopf où l'on a une température voisine de 10 400 K. Cette température expérimentale plus élevée est due à un fond d'électrons thermiques non isotrope. En effet, le champ laser accélère les électrons « libres » le long de son axe de polarisation ce qui signifie que leur vitesse mesurée sur le détecteur est supérieure à leur vitesse due à l'émission thermique. Cet excès n'est pas révélateur du processus d'émission statistique et gêne notre analyse en amplifiant la part du fond thermique dans les résultats. C'est dans un tel cas que l'imagerie se révèle être une méthode expérimentale puissante car elle nous permet de travailler sur nos images suivant des angles choisis. En effet, si l'on se place perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser les électrons thermiques émis ne sont pas affectés par le champ et peuvent donc nous fournir une température beaucoup plus réaliste.

Les trois figures suivantes présentent les images associées aux spectres d'énergie cinétique obtenus par intégration suivant un angle de 20° autour de l'axe ou perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser. Pour une intensité faible ($9.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, figure 28) les électrons émis ne sont pas affectés par le champ laser et par conséquent le fond est isotrope (circulairement). Les spectres intégrés le long et perpendiculairement à l'axe de polarisation sont donc similaires (avec une intensité supérieure le long de l'axe dû au pic ATI). Par contre lorsque l'on augmente l'intensité laser on observe clairement l'effet du champ laser qui déforme ($2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, figure 29) de plus en plus ($2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, figure 30) le fond thermique le long de la polarisation. De plus, le processus d'ionisation ATI domine de plus en plus avec l'augmentation de l'intensité laser. On remarque que la structure due à l'ionisation à un photon des états de Rydberg est toujours présente quel que soit l'axe d'intégration.

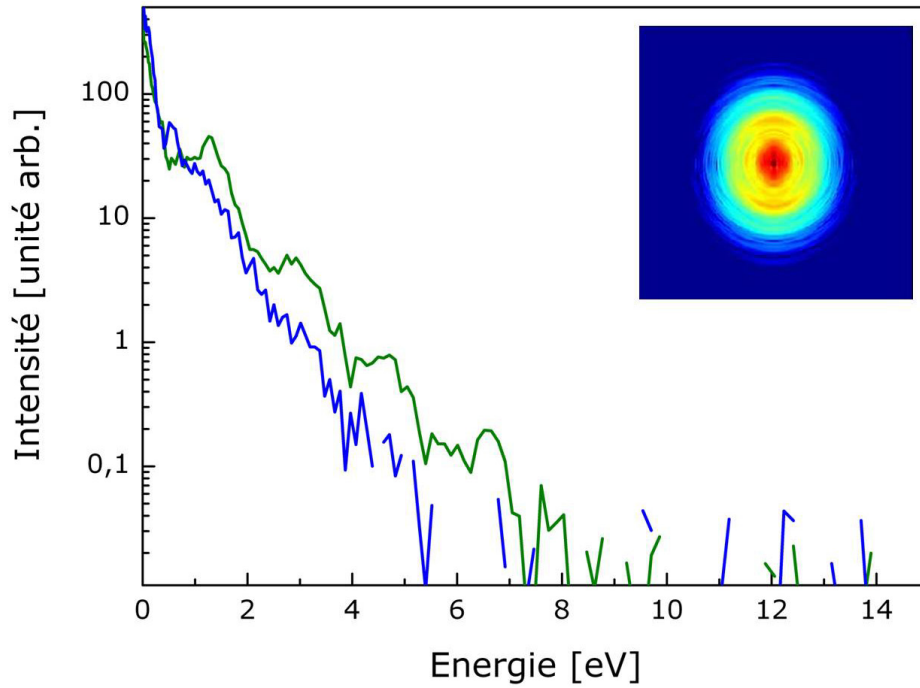


Figure 28 : Spectre de l'énergie cinétique des photoélectrons intégré suivant un angle de 20° autour de l'axe (courbe bleue) ou perpendiculairement (courbe verte) à l'axe de polarisation du laser à partir de l'image enregistrée à l'intensité laser $9.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$.

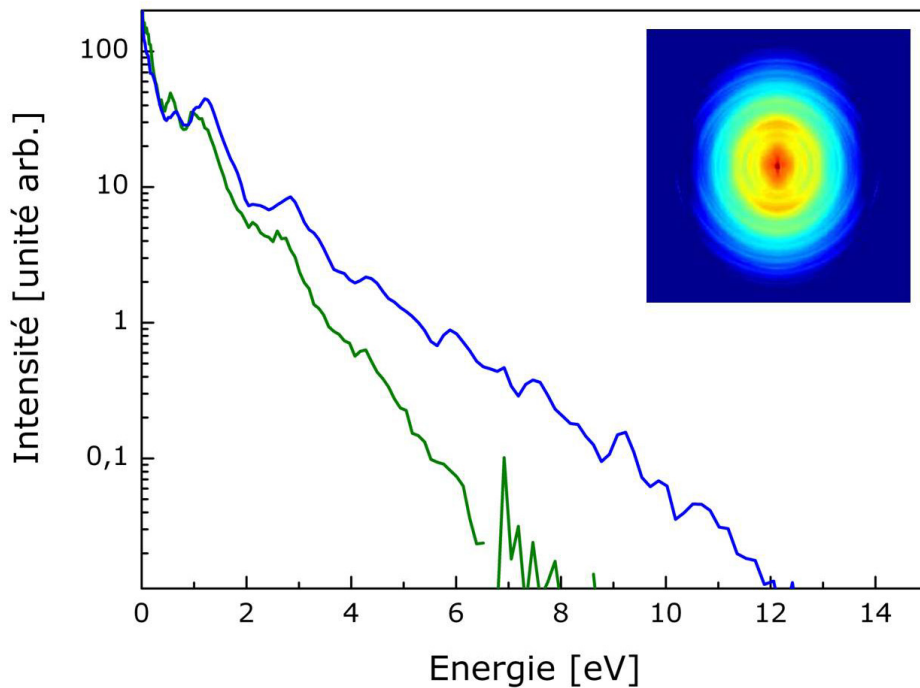


Figure 29 : Spectre de l'énergie cinétique des photoélectrons intégré suivant un angle de 20° autour de l'axe (courbe bleue) ou perpendiculairement (courbe verte) à l'axe de polarisation du laser à partir de l'image enregistrée à l'intensité laser $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

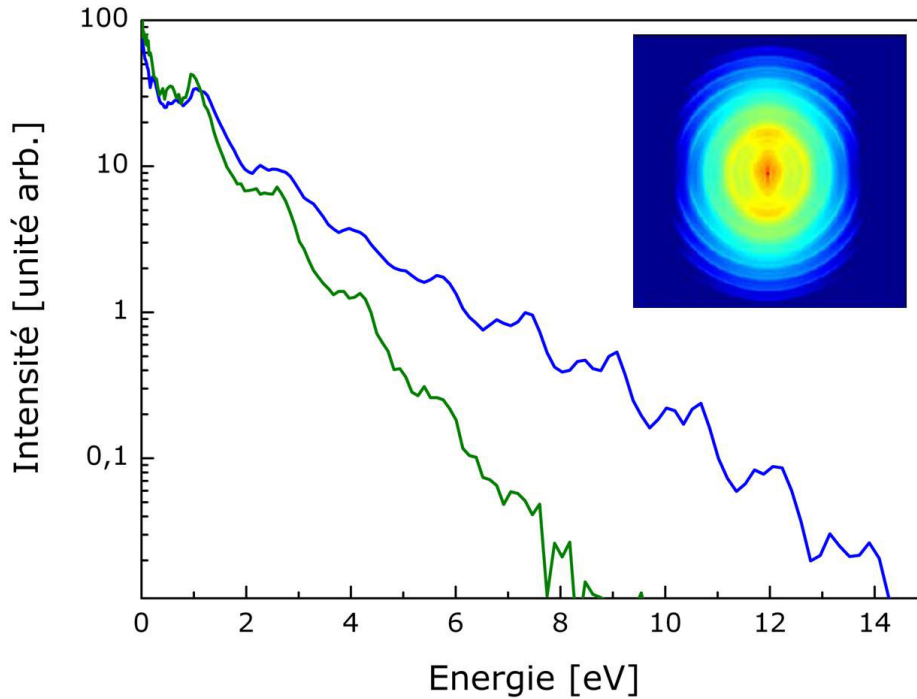


Figure 30 : Spectre de l'énergie cinétique des photoélectrons intégré suivant un angle de 20° autour de l'axe (courbe bleue) ou perpendiculairement (courbe verte) à l'axe de polarisation du laser à partir de l'image enregistrée à l'intensité laser $2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

En conséquence, les spectres obtenus pour une intégration à 90° nous permettent d'obtenir une température beaucoup plus proche de la température réelle à l'instant de l'émission statistique que les spectres obtenus pour une intégration à 0° . Les températures obtenues sont : $6\,500 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$ (figure 28), $8\,500 \text{ K} \pm 800 \text{ K}$ (figure 29) et $10\,500 \text{ K} \pm 1000 \text{ K}$ (figure 30) ce qui est en bon accord avec les températures obtenus lors des simulations avec les mêmes spécificités du laser : 6690 K , $10\,400 \text{ K}$ et $11\,400 \text{ K}$. L'écart entre la première intensité laser utilisée ($9.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$) et les deux autres ($2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, $2.8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$) est important, par conséquent on observe expérimentalement un écart net entre la température extraite du premier spectre et les deux autres températures. Cet écart est bien reproduit par nos simulations (figure 31).

On reprend la figure 27 sur laquelle la position des pics ATI sur le spectre expérimental, obtenu à partir d'une image intégrée angulairement sur 360° et enregistré à une intensité crête de $2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, est très bien reproduite par le spectre obtenu par résolution de la TDSE dans l'approximation SAE pour des propriétés du laser simulées équivalentes. Par contre, au lieu d'essayer de combiner les résultats des deux simulations théoriques (ATI d'une part, émission thermoélectronique d'autre part), on compare (figure 32) le spectre obtenu par

intégration suivant un angle de 20° perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser à un spectre d'énergie cinétique d'électrons thermiques tracé en prenant la valeur théorique de la température calculée dans l'approche Weisskopf et égale à 10 400 K. On observe un très bon accord entre les deux courbes. Ainsi les deux simulations théoriques reproduisent très bien, chacune de leur côté, les processus mis en jeu. Or elles amènent également à une opposition entre la description de la molécule C_{60} comme un « macro-atome » ou comme un gaz d'électrons. C'est pourquoi une description prenant en compte chaque atome de carbone dans la molécule C_{60} au travers d'un potentiel effectif non jellium ainsi que la mise en jeu de plusieurs électrons actifs dans le calcul pour résoudre la TDSE sont nécessaires.

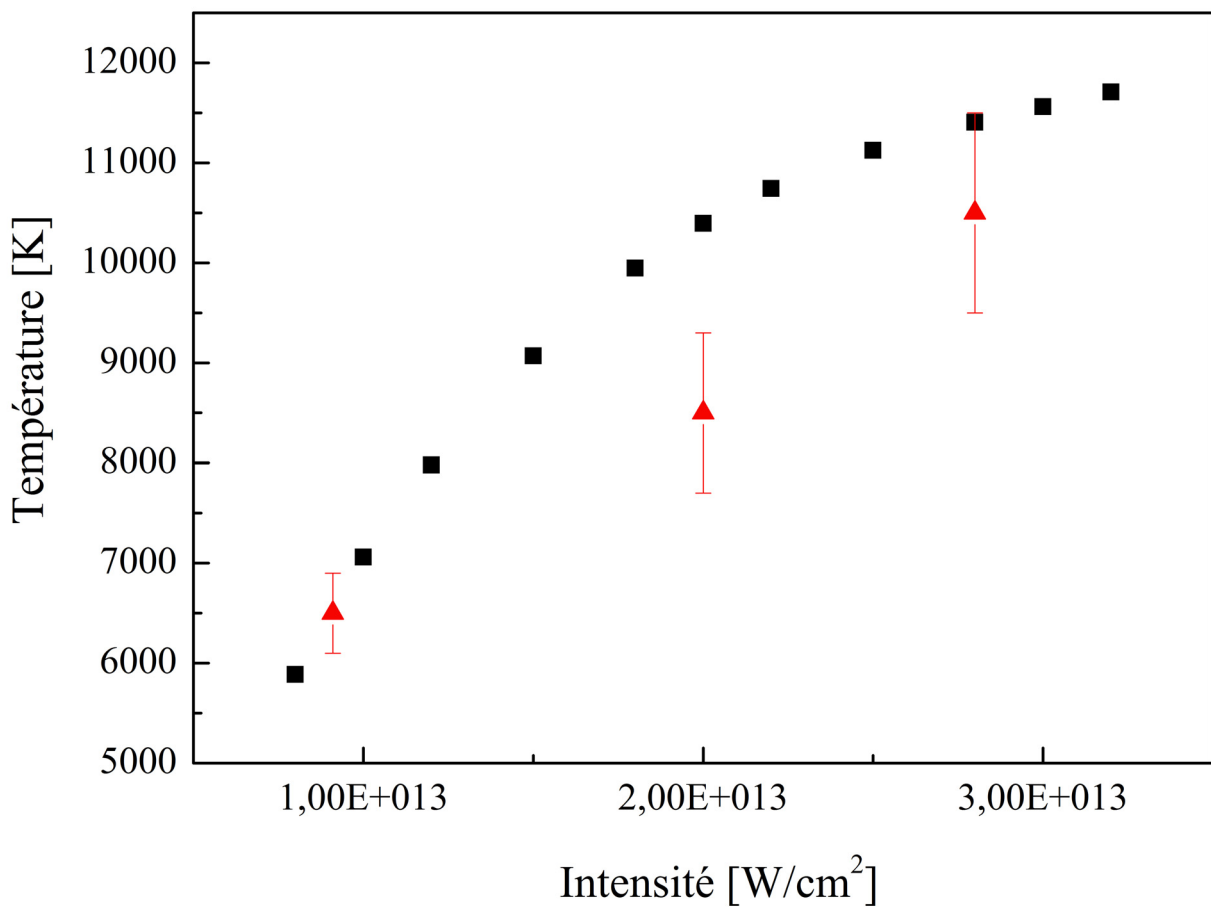


Figure 31 : Comparaison entre l'évolution de la température en fonction de l'intensité laser pour une section efficace d'absorption optique de $0,12 \text{ \AA}^2$ et une durée d'impulsion de 30 fs (carrés noirs) (l'intégration sur le volume est effectuée avec $w_0 = 1 \text{ mm}$ et $\lambda = 800 \text{ nm}$) et les températures obtenues expérimentalement (triangles rouges).

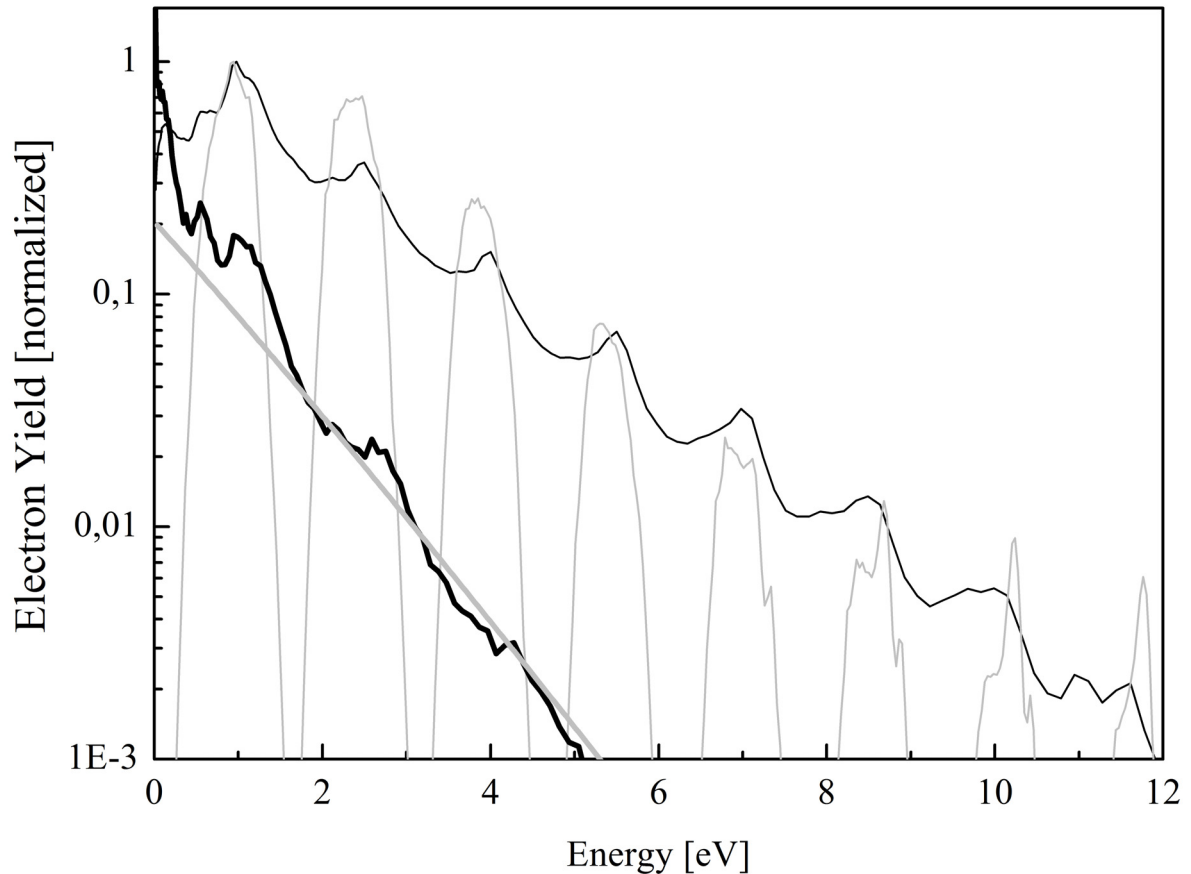


Figure 32 : Comparaison entre les spectres d'électrons expérimental et calculé. Les calculs TDSE prédisent un haut contraste des pics ATI (courbe grise). La courbe noire correspond au spectre obtenu par intégration de l'image dans son entier, tandis que le spectre noir en gras correspond à l'intégration de l'image sur 20° perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser. La durée de l'impulsion laser est de ~ 40 fs et l'intensité laser est de 2×10^3 W/cm². Le calcul de l'émission thermoélectronique nous prédit une température de 10 400 K. Lorsque l'on utilise cette température pour tracer le spectre de photoélectron (courbe grise en gras) on obtient un spectre très proche du spectre obtenu par intégration de l'image perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté les résultats obtenus à faible intensité laser (typiquement 10^{13} W/cm²) et faible durée d'impulsion (typiquement 40 fs). Or ces résultats ont montré la présence d'un grand nombre de processus de déclin différents révélateurs de la complexité d'une molécule telle que le C₆₀. De ce fait, l'utilisation du détecteur VMI amène un supplément d'information grâce à la détection sensible en position qui permet une étude sélective suivant l'angle d'émission des électrons.

En ce qui concerne les approches théoriques, les deux approches présentées dans ce chapitre ont permis d'avancer dans la compréhension des processus ATI et thermoélectronique. Par contre, un grand nombre de développements restent à faire afin d'obtenir un calcul *ab initio* complet. Pour la partie ATI, la prise en compte de chaque atome de carbone dans la molécule C₆₀ au travers d'un potentiel effectif non jellium est actuellement en développement. Ensuite, l'ajout d'une approche MAE dans le calcul est en projet.

Bibliographie

1. M. Kjellberg *et al.*, Momentum-map-imaging photoelectron spectroscopy of fullerenes with femtosecond laser pulses. *Physical Review A* **81**, 9 (Feb, 2010).
2. E. E. B. Campbell, K. Hoffmann, I. V. Hertel, The transition from direct to delayed ionisation of C-60. *European Physical Journal D* **16**, 345 (Sep, 2001).
3. E. E. B. Campbell *et al.*, From above threshold ionization to statistical electron emission: The laser pulse-duration dependence of C-60 photoelectron spectra. *Physical Review Letters* **84**, 2128 (Mar, 2000).
4. E. E. B. Campbell, K. Hansen, M. Heden, M. Kjellberg, A. V. Bulgakov, Ionisation of fullerenes and fullerene clusters using ultrashort laser pulses. *Photochemical & Photobiological Sciences* **5**, 1183 (Dec, 2006).
5. E. Cormier, P. A. Hervieux, R. Wiehle, B. Witzel, H. Helm, ATI of complex systems: Ar and C-60. *European Physical Journal D* **26**, 83 (Oct, 2003).
6. M. Boyle *et al.*, Excitation dynamics of rydberg states in C-60. *European Physical Journal D* **36**, 339 (Dec, 2005).
7. K. Hansen, K. Hoffmann, E. E. B. Campbell, Thermal electron emission from the hot electronic subsystem of vibrationally cold C-60. *Journal of Chemical Physics* **119**, 2513 (Aug, 2003).
8. H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J. E. Hansen, F. Martin, Applications of B-splines in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics* **64**, 1815 (Dec, 2001).
9. E. Cormier, Processus multiphotoniques et interactions en champ fort : Théories et Simulations. *Habilitation à diriger les recherches*, (2003).
10. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects. *Physical Review* **140**, 1133 (1965).
11. D. Bauer, F. Ceccherini, A. Macchi, F. Cornolti, C-60 in intense femtosecond laser pulses: Nonlinear dipole response and ionization. *Physical Review A* **64**, 8 (Dec, 2001).
12. J. P. Perdew, A. Zunger, Self-Interaction Correction To Density-Functional Approximations For Many-Electron Systems. *Physical Review B* **23**, 5048 (1981).
13. S. Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, S. L. Chin, Laser Ionization Of Noble-Gases By Coulomb-Barrier Suppression. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **8**, 858 (Apr, 1991).
14. R. Schlipper, R. Kusche, B. Von Issendorff, H. Haberland, Thermal emission of electrons from highly excited sodium clusters. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **72**, 255 (Mar, 2001).

15. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Éléments de physique statistique*. Hermann, Ed., (1997).
16. H. Steger, J. Holzapfel, A. Hielscher, W. Kamke, I. V. Hertel, Single-Photon Ionization Of Higher Fullerenes C-76, C-78 And C-84 - Determination Of Ionization-Potentials. *Chemical Physics Letters* **234**, 455 (Mar, 1995).
17. G. B. Arfken, H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists Fourth Edition*. A. Press, Ed., (1995).

Chapitre 3 :

Ionisation de C_{60} par un rayonnement

XUV :

*étude par imagerie de photoélectrons du
plasmon de surface.*

I. Introduction

Dans les chapitres précédents nous avons discuté de mécanismes de relaxation induits par l'absorption de plusieurs photons. Les dynamiques sous-jacentes sont de nature cohérente ou statistique et correspondent à un processus dans lequel un seul électron est mis en jeu ou au contraire l'ensemble des électrons du système joue un rôle. Dans ce chapitre, nous allons discuter les résultats obtenus au synchrotron MAX-lab. Dans cette expérience, le fullerène C_{60} n'absorbe qu'un seul photon XUV dont l'énergie est suffisante pour éjecter l'électron dans le continuum. Dans le même temps, cette énergie de photon est également suffisante pour peupler un mode d'excitation collective des électrons : le plasmon de surface (1). Nous allons donc nous intéresser dans ce qui suit à l'excitation collective des électrons, et ainsi tenter de répondre à la question : quelle est la signature en imagerie d'électrons de l'excitation plasmonique et quel est le mécanisme de relaxation ?

L'étude des plasmons à l'échelle nanométrique est un sujet qui intéresse une large communauté de chercheurs. Dans les agrégats et les nanostructures, l'excitation de plasmons a des conséquences directes sur les propriétés optiques des matériaux (ex. : photo-absorption, photoémission...) et les propriétés du plasmon peuvent être contrôlées en changeant la forme et la géométrie du système. La compréhension en détail de la dynamique du plasmon ouvre des perspectives pour leur utilisation par exemple en optoélectronique. Du point de vue fondamental, le plasmon est un « laboratoire » d'étude des mécanismes de corrélation électronique et du couplage entre un grand nombre de fermions en interaction.

Pour le fullerène C_{60} , une résonance géante de plasmon de surface à 20 eV, correspondant à l'oscillation collective des électrons délocalisés autour des ions formant la cage de carbone, a été observée en 1992 à travers la mesure de la section efficace de photoionisation (2). Plus récemment (3), une deuxième résonance d'excitation collective a été observée expérimentalement et confirmée théoriquement. Celle-ci est associée à une transition dipolaire menant à l'excitation du plasmon de volume à 40 eV. La première prédiction de la résonance plasmon de C_{60} a été proposée par Bertsch *et al* en 1991 (4). En utilisant la théorie de la réponse linéaire, les auteurs ont trouvé cette énergie particulièrement élevée de 20 eV, pour la résonance. En utilisant la TDDFT, plusieurs articles ont traité de la photoionisation de C_{60} . Une bibliographie complète est proposée dans (5). Des mesures par spectrométrie de photoélectrons ont été réalisées sur C_{60} en phase gazeuse pour des énergies de photons allant de 21 à 108 eV et de 295 à 320 eV (6). Dans cette région du spectre, la distribution angulaire de photoélectrons varie fortement avec l'énergie de photon, ce qui a été interprété comme un

phénomène d'interférence entre la fonction d'onde initiale et la fonction d'onde des photoélectrons émis. Finalement, mentionnons le travail de Korol et Solov'yov (7) concernant la distribution angulaire de cibles fortement polarisables. Les auteurs montrent, en particulier pour des agrégats de sodium, un changement du paramètre d'asymétrie près de la résonance plasmon attribué à l'influence plus importante à la résonance du potentiel d'interaction à longue distance.

Une résonance plasmon peut être décrite par une polarisabilité complexe dépendant de l'énergie, α . La partie imaginaire, $\text{Im}[\alpha]$, est maximum à la résonance et est associée à la section efficace de photoabsorption. La partie réelle, $\text{Re}[\alpha]$, est nulle à la résonance et change de signe sur un intervalle en énergie correspondant à la largeur de la résonance. Cette partie réelle n'est habituellement pas facilement accessible dans une expérience d'absorption. Dans le cas de molécules polyatomiques, cette résonance peut être située au-dessus du seuil d'ionisation comme dans le cas des fullerènes. Dans cette situation, le plasmon relaxe par ionisation et la spectroscopie de photoélectrons est à l'évidence un moyen pertinent pour étudier ces mécanismes. Dans un travail théorique (8) nous avons montré au moyen de la TDLDA que la distribution angulaire des photoélectrons proche de la résonance plasmon est reliée à la valeur absolue de la partie réelle de la polarisabilité. Le paramètre d'asymétrie β est une manifestation directe de l'écrantage électronique due au mouvement collectif des électrons, il suit le champ induit par les électrons corrélés.

Cette expérience avait donc pour but de vérifier de tels effets dans le cas du C_{60} . Nous avons donc fait une demande de temps de faisceau au Synchrotron suédois MAX-lab et développé une collaboration avec le groupe de Stacey Sorensen à Lund. Nous avons installé un spectromètre à imagerie sur la ligne I3 du synchrotron, et, ainsi, réalisé l'expérience décrite dans la suite.

II. Dispositif expérimental : Ligne I3 du Synchrotron Max-lab

Le dispositif expérimental utilisé dans cette expérience consiste en un couplage entre un spectromètre à imagerie de vitesse et la ligne de lumière I3 du synchrotron Suédois MAX-lab. Cette ligne de lumière délivre un rayonnement dans l'XUV entre 5 et 40 eV (i.e. entre 248 et 31 nm), idéal pour l'étude du plasmon de C_{60} à 20 eV (62 nm). Le flux de photons typique est maximum à 20 eV et typiquement de 10^{12} photons/s. L'ensemble du dispositif est connecté mécaniquement et maintenu sous vide à une pression de 10^{-8} mbar. Un four en céramique permet la production du jet de C_{60} . Ce four a une position et un angle mécaniquement

ajustable afin d'optimiser le recouvrement avec le faisceau XUV. Le four est amené le plus près possible de la zone d'interaction afin de profiter d'une densité de matière sortant du four, la plus élevée possible. Le jet de molécules ainsi que le faisceau du synchrotron se croisent perpendiculairement au centre du spectromètre et sont tous les deux parallèles au détecteur (voir Figure 1).

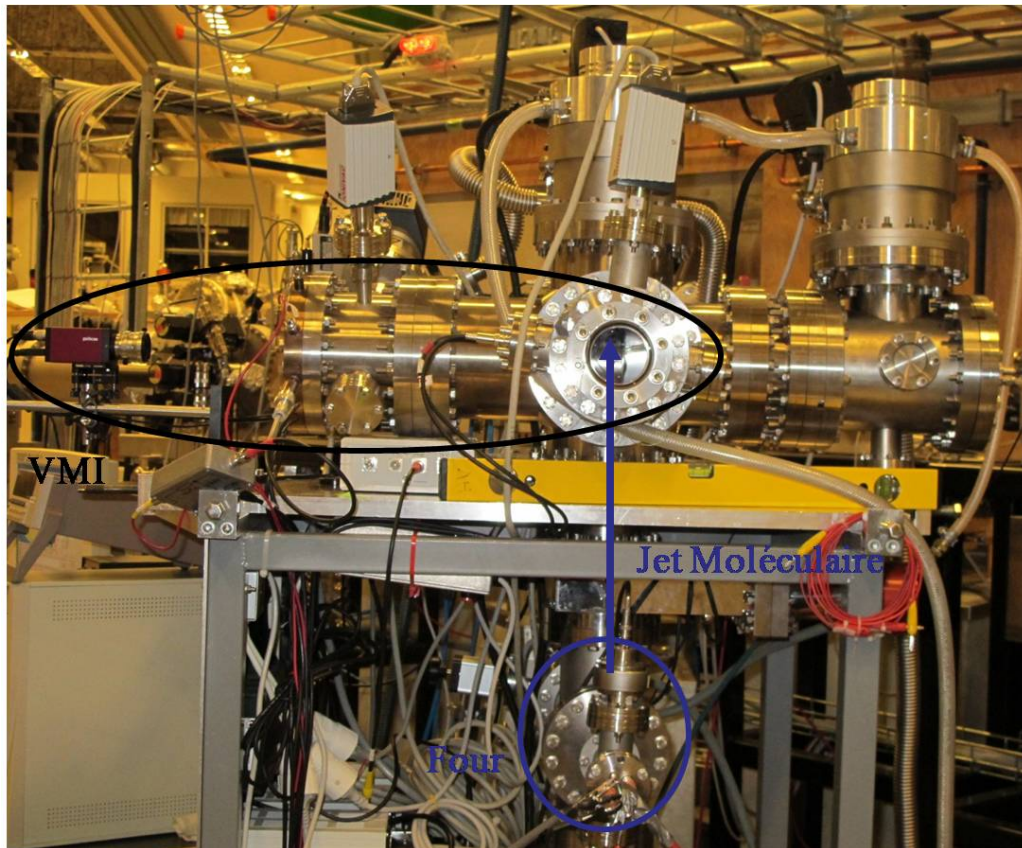


Figure 1 : Photographie du dispositif expérimental.

L'optimisation du signal se fait en déplaçant le four ainsi qu'en déplaçant l'ensemble du spectromètre par rapport à la ligne de lumière fixe. L'utilisation du VMIS en mode d'imagerie spatiale des ions est idéale pour cette optimisation. Cela consiste à enregistrer les ions produits en utilisant des tensions de repeller et extractor très proches. L'image obtenue correspond alors à une image de la distribution spatiale des ions dans la zone d'interaction (Figure 2).

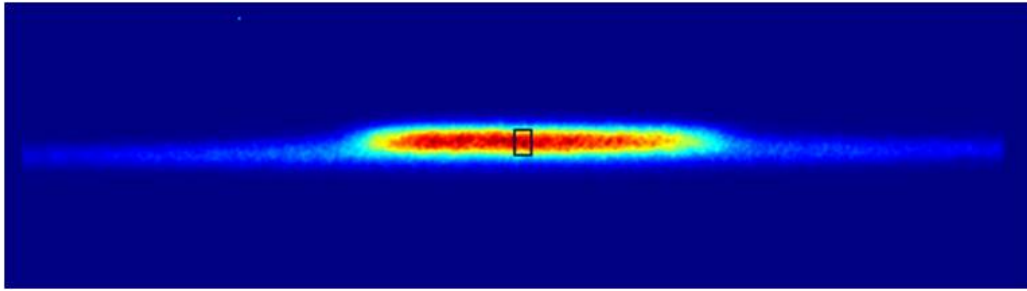


Figure 2: Caractérisation du recouvrement entre le faisceau de molécules et le rayonnement du synchrotron.

Lorsque le signal est optimisé, le passage en imagerie de vitesse des ions permet de caractériser la vitesse transverse et la dispersion de vitesse des molécules dans le jet. On obtient typiquement 170 m/s pour une dispersion de 50 m/s (Figure 3).

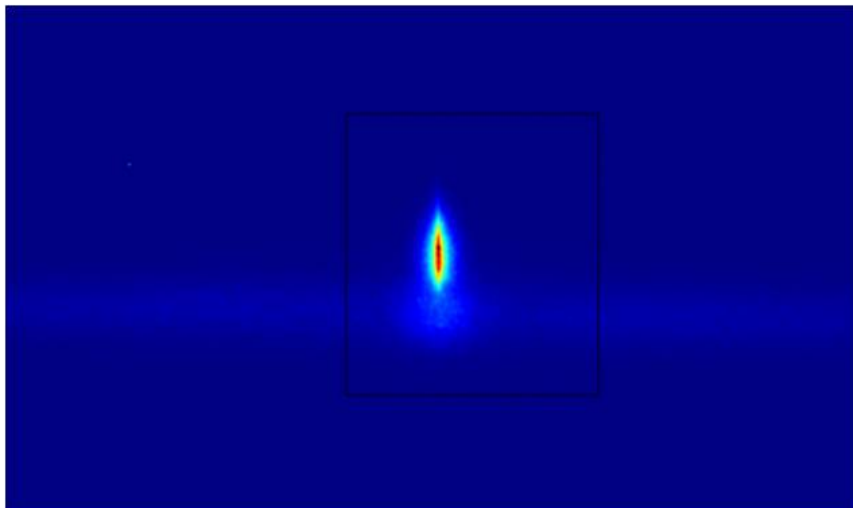


Figure 3: Distribution de vitesses des ions produits par l'interaction avec le rayonnement XUV.

Une fois ces caractérisations réalisées, nous pouvons utiliser l'imagerie de photoélectrons afin de mesurer le spectre de vitesse des photoélectrons émis par les molécules C_{60} pour différentes longueurs d'onde.

III. Résultats expérimentaux

A) Rendement d'ions en fonction de la longueur d'onde

Nous avons mesuré le rendement d'ions pour différentes longueurs d'onde afin d'observer la résonance plasmon de surface centrée autour de 20 eV. Pour chaque mesure, le nombre d'ions produits est renormalisé par rapport au flux de photons afin d'éliminer les effets liés à la variation du flux de photons à travers le spectre. Nous obtenons une résonance très similaire à celle mesurée par Hertel et al. (2), centrée autour de 20 eV qui a été interprétée comme l'excitation collective des électrons π de C_{60} et donc comme une résonance de plasmon de surface.

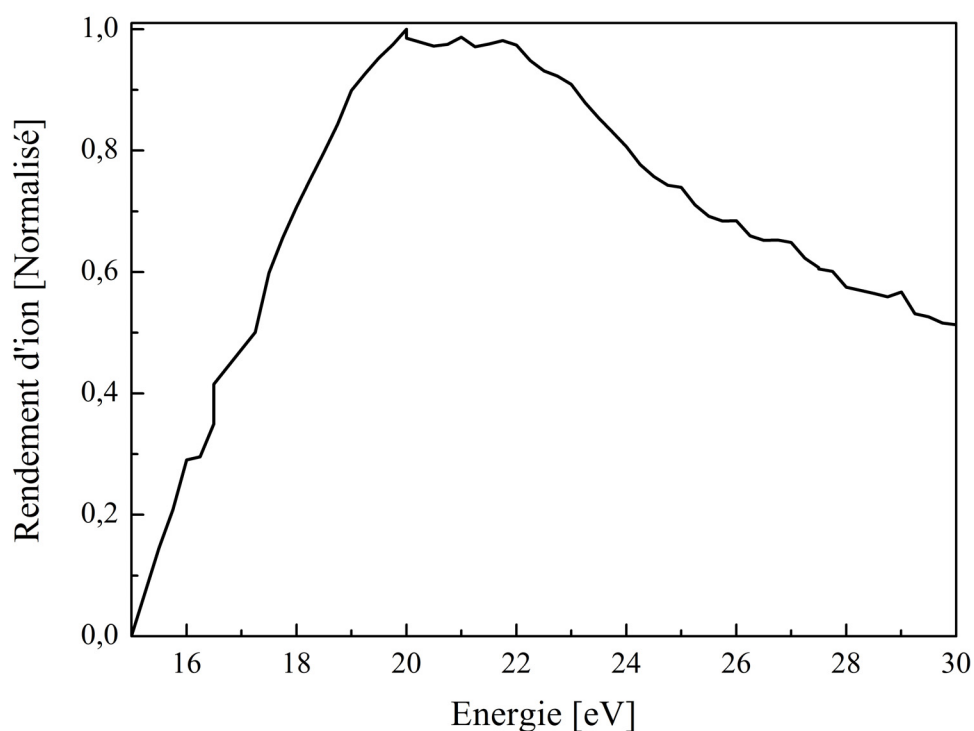


Figure 4 : Rendement d'ion en fonction de la longueur d'onde du faisceau Synchrotron.

B) Evolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de la longueur d'onde du synchrotron.

La mesure de distribution de vitesse des électrons requiert une acquisition du signal relativement longue dans ces expériences car le signal reste relativement faible. Une image

typique mesurée à $h\nu = 20$ eV est présentée en figure 5a. L'image correspondante après inversion est présentée en figure 5b, elle montre la distribution de vitesse des électrons enregistrée. Une première remarque est que l'on voit distinctement apparaître deux anneaux dont la distribution angulaire est piquée le long de la polarisation laser (Figure 6). Au contraire, pour des vitesses plus faibles le spectre devient très dense et la distribution est isotrope. Après intégration angulaire de l'image on obtient le spectre d'énergie cinétique présenté en figure 5c sur lequel on distingue nettement les deux pics à 11,2 eV et 12,5 eV. Une troisième structure large apparaît à 8,5 eV puis le spectre devient quasi continu. Nous pouvons identifier ces transitions comme des excitations des orbitales HOMO (état $6h_u$) et HOMO-1 (états $10h_g$ et $6g_g$) vers le continuum en accord avec (9). Pour le pic à 8,5 eV plusieurs orbitales contribuent, l'excitation est complexe. Nous pouvons interpréter le reste du spectre comme un mélange d'excitation d'états plus profond et de mécanismes d'ionisation indirects tels que ceux discutés dans les chapitres précédents.

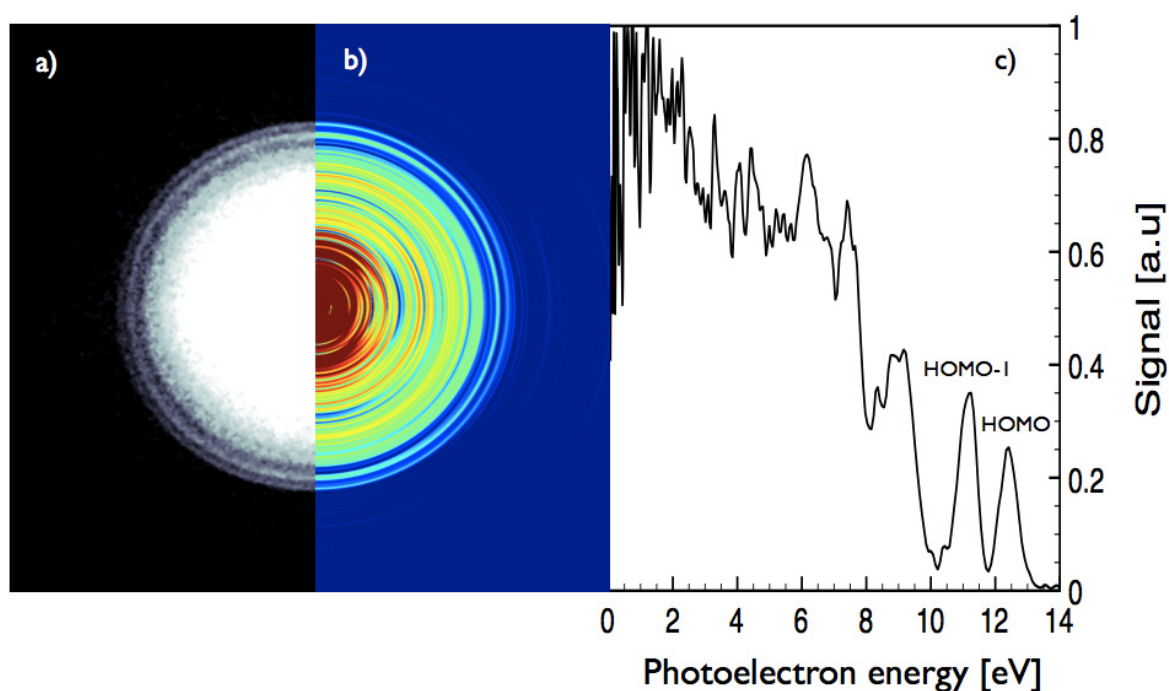


Figure 5 : Image brute (a) et inversée (b) de la distribution de vitesse des photoélectrons enregistrée à $h\nu = 20$ eV. L'intégration angulaire de l'image donne le spectre de l'énergie cinétique des photoélectrons (c).

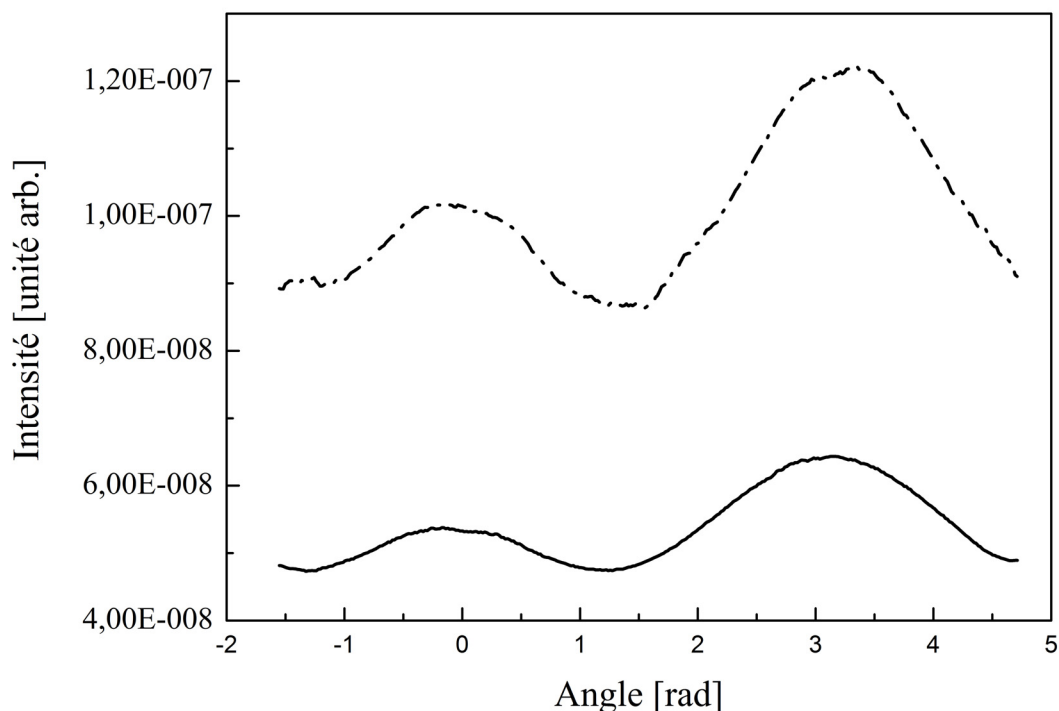


Figure 6 : Intensité des anneaux, correspondant à la HOMO-1 (courbe en pointillé) et à la HOMO (courbe pleine) en fonction de l'angle d'intégration de l'image présentée figure 5. On observe un net contraste de l'intensité en fonction de l'angle des anneaux, ce qui confirme la distribution angulaire piquée des deux anneaux le long de la polarisation laser.

On s'intéresse tout particulièrement à l'évolution de la distribution angulaire de photoélectrons en fonction de l'énergie de photons autour de la résonance plasmon. Cette distribution angulaire de photoélectrons est caractérisée par le paramètre d'asymétrie β qui est évalué en fonction de l'énergie cinétique des électrons pour chaque image obtenue. Un exemple de l'évolution du paramètre β en fonction de l'énergie est présenté dans la figure 7. Celle-ci montre que le paramètre varie essentiellement autour des deux premiers pics correspondant aux orbitales HOMO et HOMO-1. Sur le reste du spectre, à plus faible énergie, β est quasiment constant et montre que la distribution angulaire est isotrope. Ceci peut être interprété par la complexité des excitations pour ces énergies cinétiques mais est également en accord avec l'image d'une émission indirecte d'électrons.

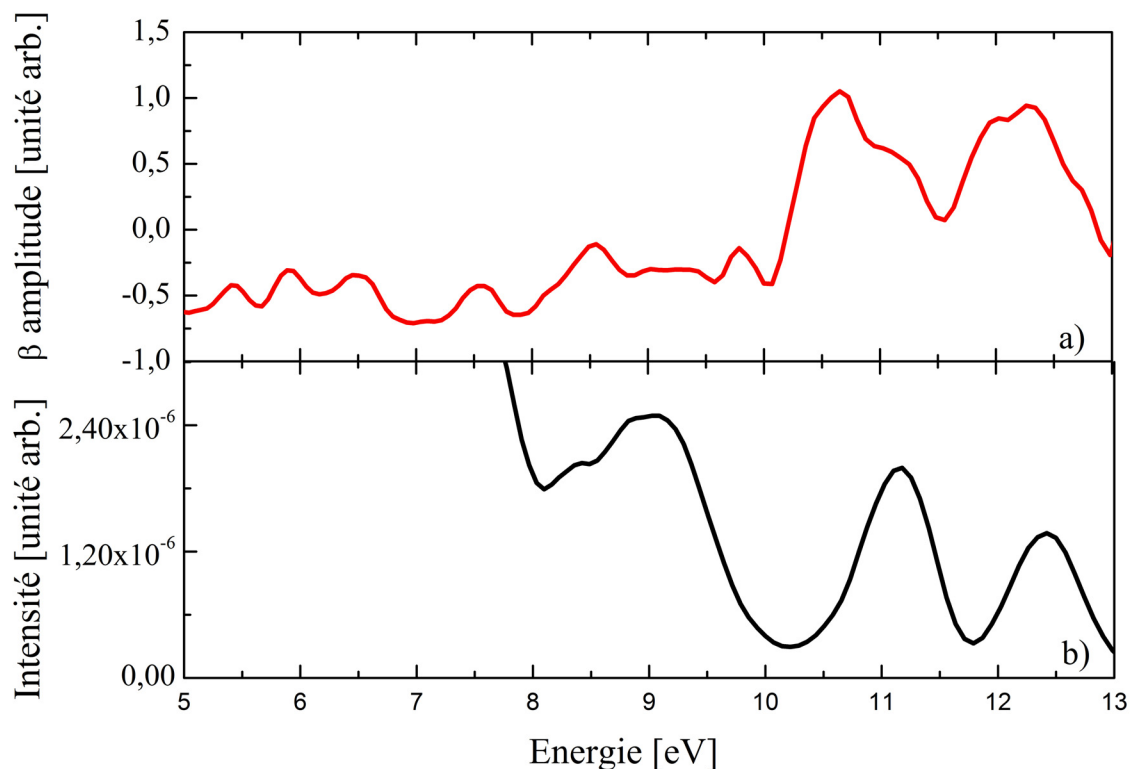


Figure 7: Paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons (a), obtenue à partir du spectre de photoélectrons (b) mesuré à $h\nu = 20$ eV.

IV. Simulations

Notre expérience consiste à suivre l'évolution de la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de l'énergie de photon. L'intérêt de ces mesures est montré dans la référence (8) en collaboration avec P. A. Hervieux dans laquelle nous nous sommes intéressés à prédire l'évolution du paramètre β au moyen d'une approche TDLDA. Les résultats sont détaillés dans l'article cité. Nous rappelons ici les concepts essentiels qui nous servent à analyser les résultats et renvoyons le lecteur à l'article pour la formulation complète de ce modèle.

Dans ce calcul, C_{60} est représenté par un jellium sphérique dont les propriétés simulent la molécule C_{60} . L'interaction entre électrons est prise en compte ce qui permet de représenter le comportement plasmonique. Une correction SIC permet de reproduire le comportement asymptotique du potentiel entre le cœur et l'électron éjecté, et donc de bien rendre compte de l'ionisation.

Les caractéristiques de la résonance plasmon dépendent de la polarisabilité en fonction de l'énergie d'excitation $\alpha(E)$. Comme cela a été mentionné précédemment la section efficace d'absorption est proportionnelle à la partie imaginaire de la polarisabilité :

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}[\alpha(\omega)] \quad (\text{II.3.2})$$

Le calcul de $\text{Im}[\alpha]$ montre en effet que la section efficace de photoabsorption est maximum à la résonance (voir Figure 8). La résonance calculée par cette méthode apparaît plus étroite que ce que l'on obtient expérimentalement, ceci est dû au fait que ce modèle ne prend pas en compte tous les chemins de relaxation du plasmon, autrement dit, le calcul prévoit une durée de vie du plasmon excité largement supérieure à celle observée expérimentalement. La résonance est donc plus fine dans notre modèle.

La partie réelle de α est, souvent, plus difficile à mesurer. Le travail théorique a montré que, dans le cas où la résonance plasmon est au dessus du seuil d'ionisation, l'imagerie de photoélectrons était susceptible de donner une information sur ce terme. En effet, la variation du paramètre d'asymétrie calculé oscille autour de la résonance plasmon (Figure 9). Nous avons montré que cette oscillation correspond à la variation du potentiel correctif lié à l'interaction entre électrons. Un calcul de type électrons indépendants montre un décalage important du paramètre β autour de cette résonance. Ceci montre que la mesure de β est donc une signature du mouvement collectif des électrons. Dans la suite nous comparons les mesures réalisées à ce modèle.

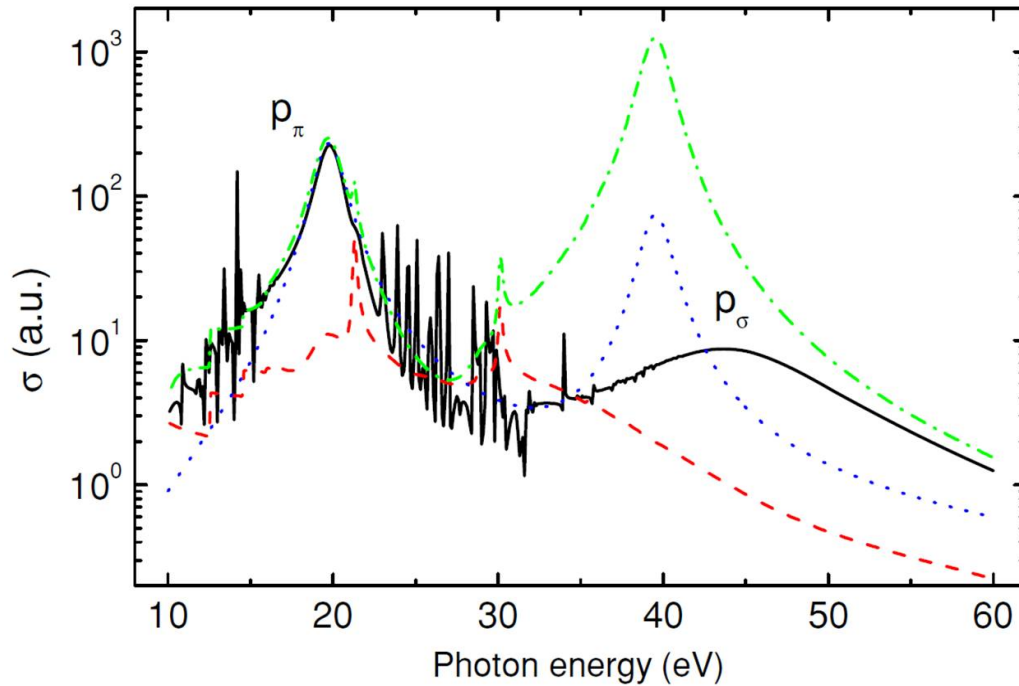


Figure 8 : Section efficace d'absorption de C_{60} en fonction de l'énergie de photon. La courbe noire représente le calcul TDLDA tenant compte de la corrélation entre électrons. La courbe rouge présente un calcul à électrons indépendants. Extrait de la référence (8).

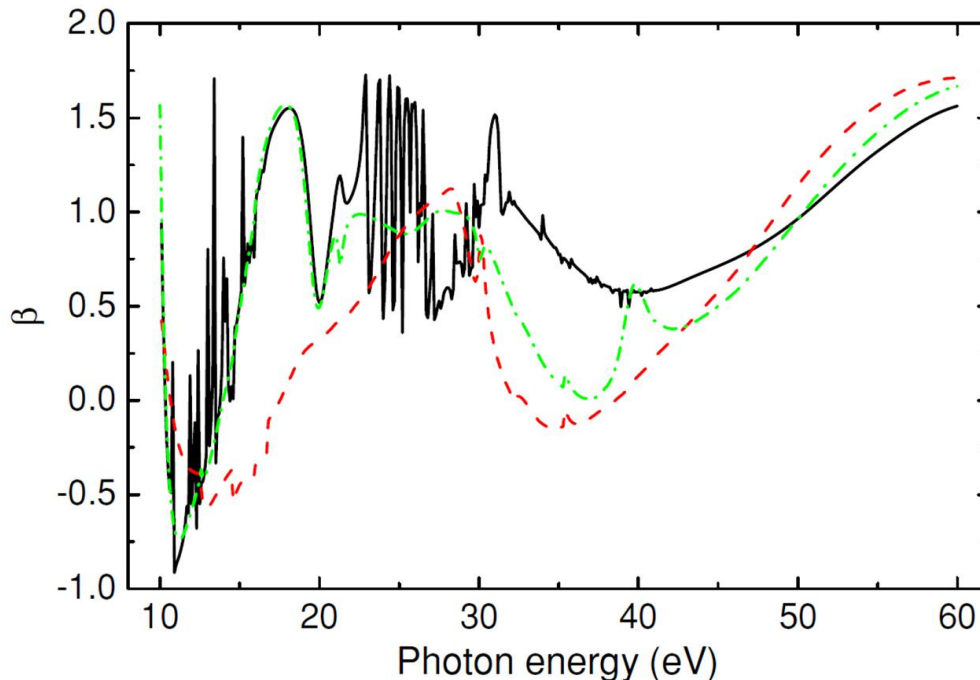


Figure 9 : Paramètre d'asymétrie moyen de C_{60} en fonction de l'énergie de photon, évaluée par TDLDA, lorsque la corrélation entre électrons est prise en compte (courbe noire) ou non (courbe rouge). Extrait de la référence (8).

V. Discussion des résultats

La comparaison entre nos mesures de β pour les orbitales HOMO, HOMO-1 et le résultat du modèle est montrée respectivement sur les figures 10 et 11. L'effet le plus marquant est l'accord entre les mesures et la courbe théorique dans le cas des électrons en interaction tandis que le résultat obtenu pour des électrons indépendants donne un β nettement inférieur. Par contre une variation de β en fonction de l'énergie est observée, et l'oscillation correspond au maximum de la résonance (tandis que le calcul donne un minimum du β décalé par rapport au maximum de la résonance). Nos résultats sont donc globalement en accord avec notre description théorique et la distribution angulaire des photoélectrons est clairement liée à l'interaction entre les particules. Toutefois notre modèle est probablement trop simple pour décrire en détail l'évolution de α avec l'énergie. Plusieurs facteurs, notamment la température non nulle de la molécule et le potentiel non parfaitement sphérique, ont un effet important sur le paramètre β . Nous développons actuellement un modèle plus sophistiqué qui permettra de telles améliorations.

Même si ce modèle simple apparaît satisfaisant, il reste incapable de prédire globalement la distribution de vitesse des électrons, en particulier à faible énergie cinétique. Là encore, une approche plus complète qui pourrait décrire l'ensemble de la dynamique électronique est nécessaire.

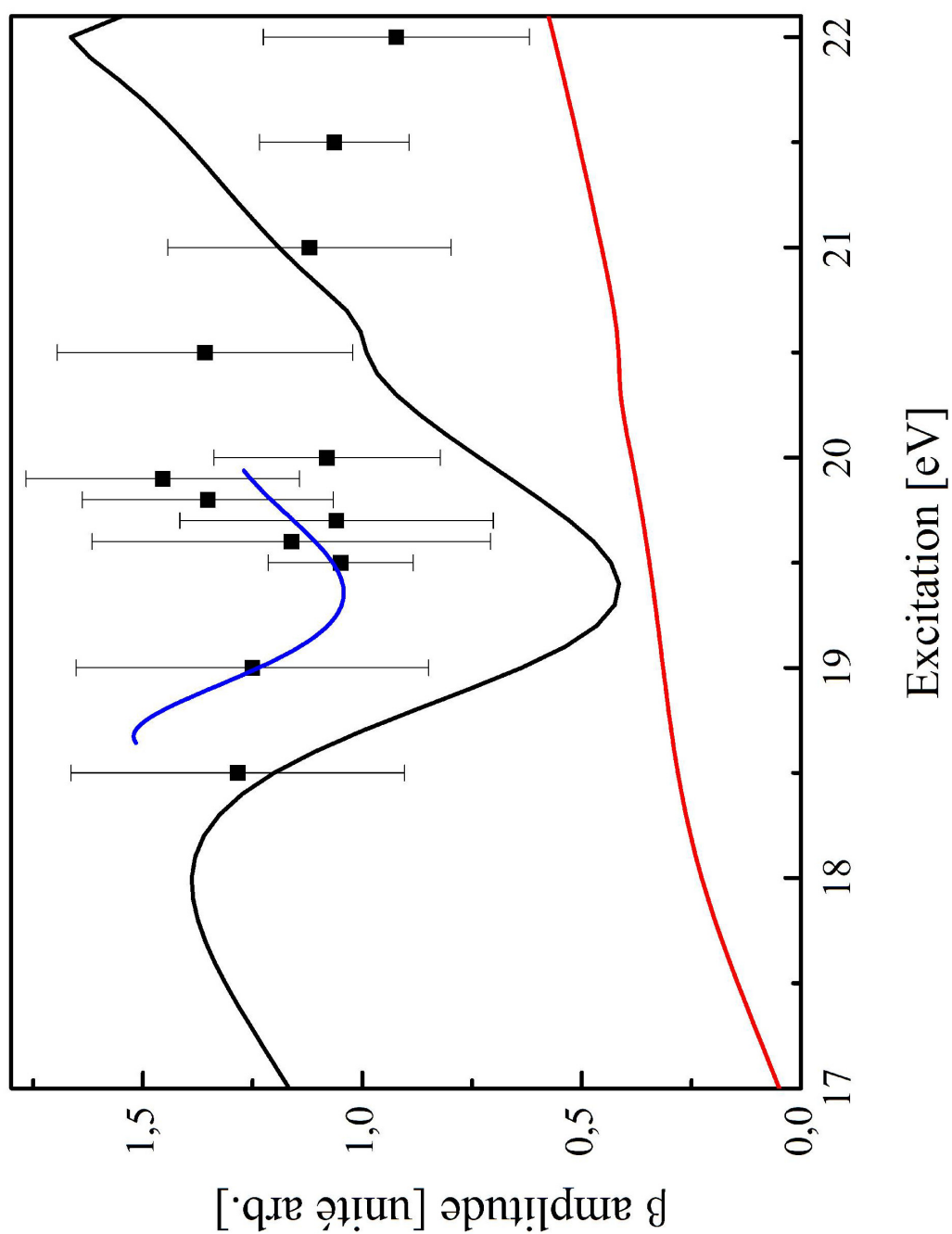


Figure 10 : Paramètre d'asymétrie pour l'orbitale HOMO en fonction de l'énergie de photon, modélisé numériquement pour des électrons corrélés (courbe noire) ou indépendants (courbe rouge). L'acquisition d'images à différentes énergies de photon permet de suivre l'évolution du paramètre β en fonction de l'énergie (carrés noirs). L'oscillation de β , expérimental, correspond au maximum de la résonance. Le fit des points expérimentaux (courbe bleue) permet de visualiser cette oscillation.

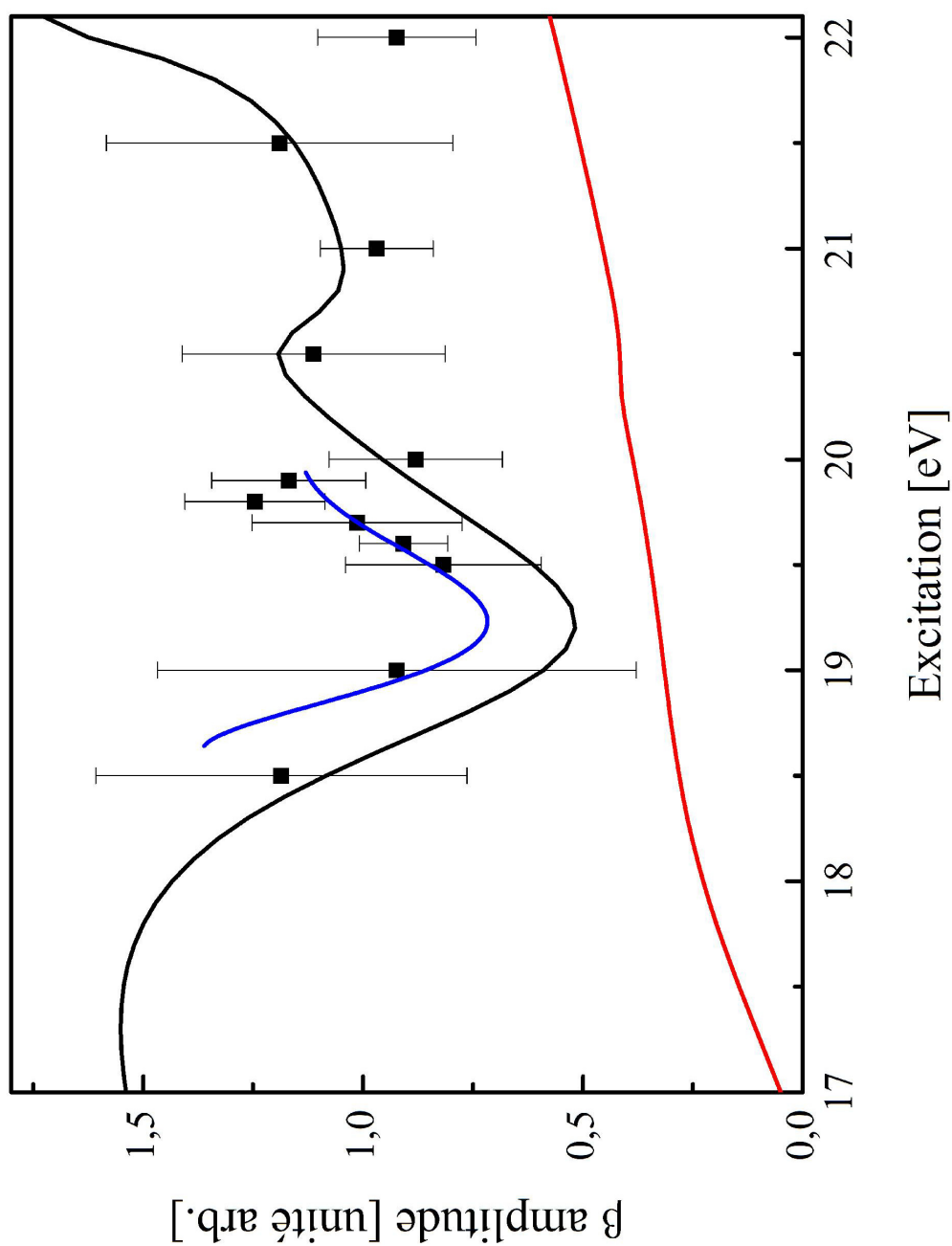


Figure 11 : Paramètre d'asymétrie pour l'orbitale HOMO-1 en fonction de l'énergie de photon, modélisé numériquement pour des électrons corrélés (courbe noire) ou indépendants (courbe rouge). L'acquisition d'images à différentes énergies de photon permet de suivre l'évolution du paramètre β en fonction de l'énergie (carrés noirs). L'oscillation de β , expérimental, correspond au maximum de la résonance. Le fit des points expérimentaux (courbe bleue) permet de visualiser cette oscillation.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des résultats obtenus lors d'une session de mesures à MAX-lab. Pour cela, il a fallu installer un détecteur VMI en sortie d'un faisceau synchrotron. L'utilisation de l'imagerie de photoélectrons afin de suivre l'évolution de la distribution de vitesse autour de la résonance de plasmon de surface s'est avérée particulièrement appropriée. Le spectre d'énergie et la distribution angulaire de vitesse donnent des informations précieuses sur les mécanismes d'ionisation. En particulier, nous avons montré que le paramètre d'asymétrie pour les transitions HOMO et HOMO-1 vers le continuum dépend fortement de l'interaction entre électrons. Par ailleurs, aussi bien la valeur de β que sa variation avec l'énergie sont bien reproduites dans un modèle de particules corrélées. Les résultats supportent l'idée selon laquelle l'imagerie de photoélectrons permet une « cartographie » de la résonance plasmon. Ce résultat est intéressant parce qu'il permet d'envisager des expériences résolues en temps dans lesquelles la dynamique électronique (notamment celle du plasmon) pourrait être explorée à l'échelle attoseconde. Ce projet est en cours de réalisation.

Bibliographie

1. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Ed., (Springer, 1995).
2. I. V. Hertel *et al.*, Giant Plasmon Excitation In Free C-60 And C-70 Molecules Studied By Photoionization. *Physical Review Letters* **68**, 784 (Feb, 1992).
3. S. W. J. Scully *et al.*, Photoexcitation of a volume plasmon in C-60 ions. *Physical Review Letters* **94**, 4 (Feb, 2005).
4. G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek, Y. Wang, Collective Plasmon Excitations In C60 Clusters. *Physical Review Letters* **67**, 2690 (Nov, 1991).
5. M. E. Madjet, H. S. Chakraborty, J. M. Rost, S. T. Manson, Photoionization of C(60): a model study. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **41**, 8 (May, 2008).
6. T. Liebsch *et al.*, Angle-Resolved Photoelectron-Spectroscopy Of C-60. *Physical Review A* **52**, 457 (Jul, 1995).
7. A. V. Korol, A. V. Solov'yov, Photoionization of a strongly polarizable target. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **42**, 10 (Jan, 2009).
8. E. Maurat, P. A. Hervieux, F. Lepine, Surface plasmon resonance in C-60 revealed by photoelectron imaging spectroscopy. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **42**, 6 (Aug, 2009).
9. S. Korica *et al.*, Partial cross sections and angular distributions of resonant and nonresonant valence photoemission of C-60. *Physical Review A* **71**, 5 (Jan, 2005).

Partie III :
Perspectives : méthode
d'imagerie pour l'étude de
biomolécules

I. Introduction

Le premier axe de mon travail de doctorat prenait pour base les connaissances obtenues sur les processus de relaxation de systèmes complexes mais modèles tels que le C₆₀ irradié par des sources des lumières conventionnelles afin d'aller étudier ces mêmes systèmes irradiés avec des sources de lumières de nouvelle génération. Une autre direction possible est d'utiliser ces mêmes bases de connaissances et ces mêmes sources de lumières conventionnelles afin d'explorer les processus de relaxation de systèmes complexes mais non modèles, c'est-à-dire avec des géométries variées, différents types d'atomes et de multiples états de charges. Ces molécules ont donc des surfaces de potentiel complexes et leurs dynamiques électroniques s'avèrent sensiblement différentes de celles des systèmes modèles.

Dans la même optique que l'accès à différentes sources de lumière, la production de systèmes variés nécessite l'accès à différentes sources de production. Notre équipe utilise déjà le four et la source à vaporisation laser afin de produire des neutres ou des ions une seule fois chargés qui sont au cœur de nos recherches. Par contre la production de grosses molécules ou de molécules « fragiles » astreint à l'utilisation d'une source de production dite « douce ». Une telle source, largement utilisée en chimie, est la source d'ionisation par électronébulisation, plus communément appelée source électrospray (ESI).

Une première expérience, en collaboration entre une équipe de notre laboratoire dirigée par P. Dugourd et notre équipe, a permis d'étudier les mécanismes de relaxation de polyanions de gramicidine (*I*). La spectroscopie de photoélectrons, effectuée avec la combinaison entre une source ESI et une bouteille magnétique, a mis en évidence la compétition entre une émission directe d'électrons et une émission retardée. Ainsi, on retrouve des mécanismes semblables à ceux observés pour la molécule C₆₀. Or, l'hypothèse d'un processus d'autoionisation de la gramicidine excitée ne peut pas être validée par les résultats obtenus avec une bouteille magnétique. Pour cela, on a besoin de connaître la distribution angulaire de la vitesse des électrons et surtout l'évolution temporelle du processus. Ces données peuvent être obtenues avec l'imagerie résolue en temps.

Ainsi, notre équipe, ayant pour spécialité l'utilisation du détecteur VMI pour l'étude des processus de relaxation de molécules neutres ou une seule fois chargées, a voulu développer son activité de recherche vers les polyanions. Dans le même temps, une autre équipe de notre laboratoire, dirigée par P. Dugourd, spécialisée dans la spectrométrie de masse et la spectroscopie de grosses molécules ou molécules multichargées (nécessitant l'utilisation d'une source ESI), a souhaité compléter ses méthodes de détection afin d'accéder à des

données supplémentaires permettant de comprendre les différents mécanismes mis en jeu lors de l'excitation de tels systèmes. Cela a mené à une collaboration, soutenue par la Fédération de Physique André-Marie Ampère, dans l'idée de construire le dispositif expérimental présenté dans cette partie, combinant une source ESI et un détecteur VMI.

II. Dispositif expérimental complet

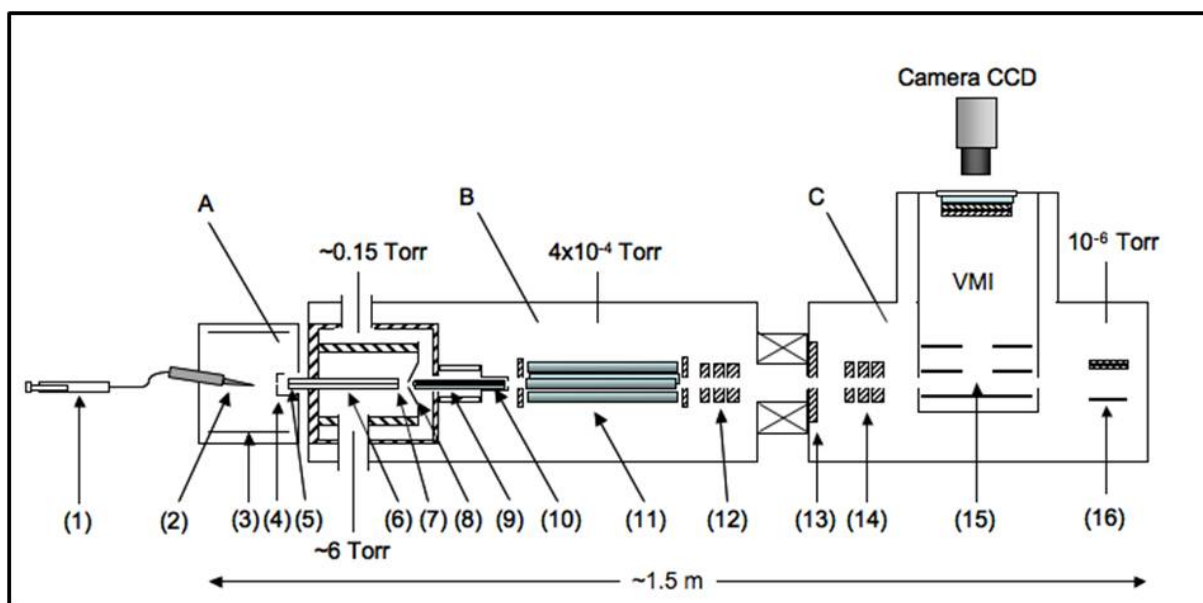


Figure 1: Représentation schématique du dispositif expérimental divisé en trois sections : la source par électronébulisation (A), la zone de sélection en masse des ions (B) et la chambre de détection (C).

Le dispositif expérimental est découpé en trois parties, sous différentes pressions : la source électrospray (A), la zone de sélection en masse des ions par un filtre de masse quadrupolaire (B) et la chambre de détection (C) qui seront succinctement décrites ici. Le principe de fonctionnement d'une source ESI et d'un quadrupôle est détaillé dans la suite.

On obtient des ions en phase gazeuse à partir d'ions en solution à l'aide d'une source électrospray (A), sous pression atmosphérique. Une seringue en plastique contenant la solution (1) est placée sur un pousse seringue (Pump11, Harvard Apparatus) qui injecte la solution dans un capillaire en acier d'environ 0.15 mm de diamètre (2) avec un débit entre 1 et 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ (en fonction de la solution). Le capillaire peut être déplacé suivant les trois directions (x, y, z) afin d'optimiser la formation des gouttelettes. Une différence de potentiel est appliquée entre la pointe du capillaire (placé à la masse) et la contre électrode (4) ($U \sim +3500 \text{ V}$). Une électrode cylindrique ($U \sim +2500 \text{ V}$) confine les gouttelettes chargées

négativement (3). Un gaz séchant chaud (entre 150 et 200 C) est diffusé, avant la contre électrode, pour aider à la formation des ions en phase gazeuse. La différence de potentiel ainsi que la différence de pression guident et focalisent les ions formés vers le second capillaire en verre (6) qui permet leur transfert vers les chambres expérimentales sous vide.

La seconde partie du dispositif permet de guider les ions vers le détecteur, de créer des paquets d'ions (capillaire en verre (6) et hexapôle (9)) et de les sélectionner en masse (quadrupôle (11)). Le capillaire et l'hexapôle sont sous vide primaire tandis que le quadrupôle est maintenu sous vide secondaire. Une importante différence de potentiel est appliquée sur le capillaire avec en entrée environ 4000 V (5) et en sortie autour de -300 V (7). Notons que les valeurs des hautes tensions appliquées sur la source ESI sont les valeurs de fonctionnement de cette source indépendamment des ions étudiés, par contre toutes les tensions appliquées aux électrodes à partir de l'entrée du capillaire en verre dépendent du système étudié. L'hexapôle fonctionne avec une radiofréquence de 5.3 MHz et permet de guider des ions dont le rapport m/z est de 40 à 2000 amu. L'hexapôle est entouré d'un écorceur (ou skimmer) (8) et d'une électrode (10).

La source de production d'ions ainsi que le système de guidage (l'hexapôle) proviennent de la société Analytica of Branford (PerkinElmer). Le spectromètre quadrupolaire est également un appareil commercial de la société Extrel CMS (Pittsburgh, PA).

Un détecteur VMI est utilisé pour l'imagerie de photoions ou de photoélectrons (15). Un second détecteur constitué d'une dynode et d'une paire de galettes de microcanaux (MCP) (16) est disposé à la suite du VMI et sert à optimiser le signal d'ions sélectionnés en masse. Le guidage et la focalisation des ions après la traversée de la vanne de séparation entre les chambres a requis l'installation d'une électrode (13) et d'une seconde lentille électrostatique (14).

III. Production – Source par électronébulisation

La source d'ionisation par électronébulisation (ou électrospray, communément appelée ESI pour « electropray ionization ») est couramment employée pour les études de molécules complexes depuis que J. B. Fenn et al. ont utilisé pour la première fois la source ESI pour donner des « *ailes à des éléphants moléculaires* » en 1984 (2) afin de les analyser par spectrométrie de masse (3). Le prix Nobel de chimie a été décerné à John B. Fenn en 2002 pour le développement de cette source « d'ionisation douce », qualifiée ainsi car elle permet

de produire des molécules trop complexes, trop fragiles ou trop peu volatiles pour être mises en phase vapeur par des méthodes plus conventionnelles (four), en particulier les molécules organiques (peptides).

La formation d'ions en phase gazeuse peut être décomposée en quatre étapes, que l'on va détailler ci-dessous, dont les trois dernières ont été exposées dans la référence (4).

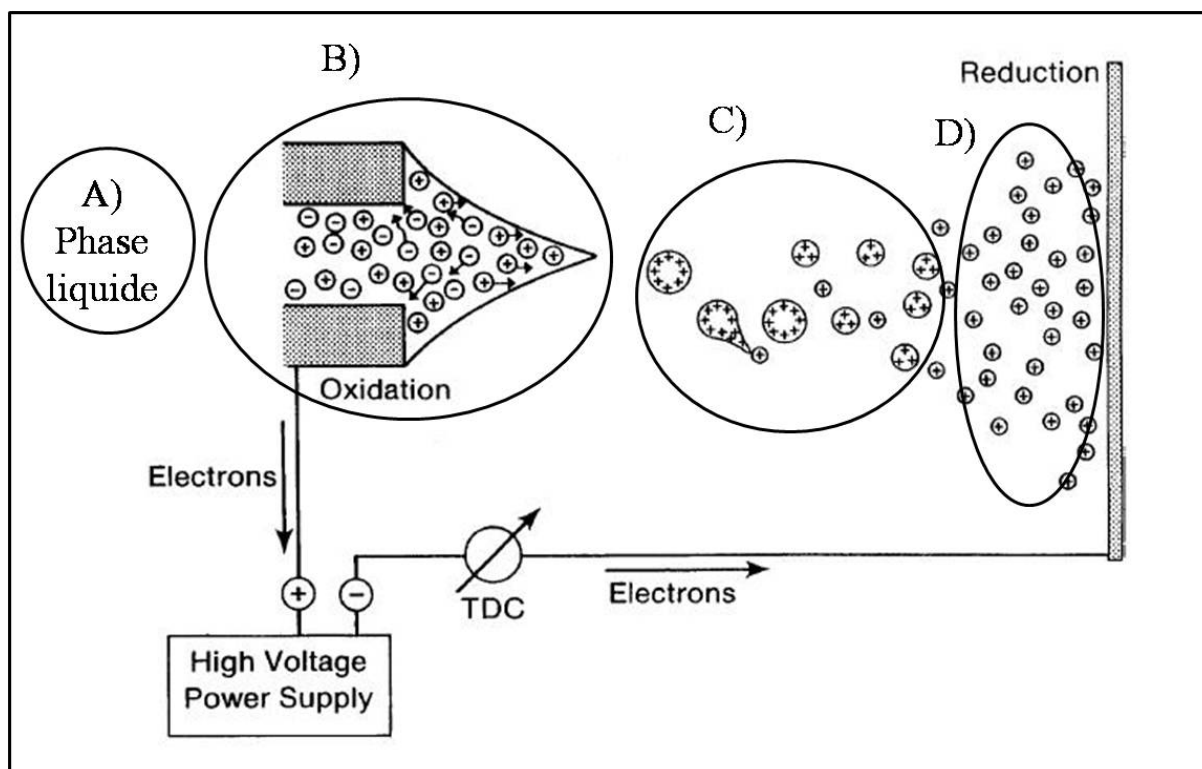


Figure 2 : Schéma de principe d'une source électrospray, extrait de la référence (4). La formation d'ions en phase gazeuse peut être décomposée en quatre étapes : A) Phase liquide; B) Formation de gouttelettes chargées; C) Évaporation du solvant et fission des gouttelettes; D) Ions en phase gazeuse.

A) Phase liquide

La procédure débute par la mise en solution du composé à analyser. Le choix du solvant dépend des caractéristiques des molécules ainsi que du besoin de produire des anions ou des cations. Dans les deux cas le solvant doit être polaire pour favoriser le transfert de charge afin de former des ions. Il doit également être volatil pour favoriser le passage en phase gazeuse. Le pH du solvant déterminera la charge des ions. De tels solvants sont généralement obtenus par mélange de plusieurs solutions qui doivent donc être miscibles les unes avec les autres.

Un solvant que l'on a fréquemment utilisé est le mélange eau – méthanol. L'eau permet une très bonne solubilisation mais n'est pas assez volatile ce qui est compensé par le méthanol très volatile. Ce mélange est assez neutre, par conséquent c'est la tendance naturelle de la molécule à se charger positivement ou négativement qui sera privilégiée. Notre dispositif expérimental a été prévu pour travailler avec des anions, pour cela il nous a parfois fallu rajouter une base au mélange eau – méthanol, telle que l'ammoniac ou l'acétate d'ammonium.

Les molécules à étudier, dissoutes dans le solvant, sont introduites dans une seringue et injectées avec une vitesse constante dans la source par l'intermédiaire d'un capillaire en acier de 0.15 mm de diamètre. L'extrémité de ce capillaire est constituée d'une pointe où vont se former les gouttelettes chargées.

B) Formation de gouttelettes chargées

La pointe du capillaire est suivie d'un espace vide de quelques centimètres nécessaire à la formation des gouttelettes, le tout à la pression atmosphérique (plus un gaz séchant, N₂), puis d'un capillaire de transfert vers le reste du dispositif expérimental maintenu sous vide. Le second capillaire sert de contre électrode à la pointe lorsqu'on les soumet à une différence de potentiel de quelques kV.

La première étape vers la formation de gouttelettes est la création d'un déséquilibre entre ions positifs ou négatifs. Pour cela la différence de potentiel entre la contre électrode et la pointe provoque une accumulation de charges sur cette dernière ce qui entraîne une réaction d'oxydation ou de réduction, suivant le signe de la haute tension. La seconde étape est de repousser, grâce au champ créé par la différence de potentiel, les ions en excès à la surface du ménisque formé par le fluide au bout de la pointe. Ainsi les forces de répulsion entre ces ions tous identiquement chargés vont entrer en compétition avec les forces de cohésion du fluide et déformer le ménisque jusqu'à créer un cône, appelé cône de Taylor (5). A la pointe de ce cône, les forces de répulsion de charges vont être supérieures aux tensions de surface et par conséquent le cône va s'allonger en filament de liquide. Au final, le filament va se fractionner en fines gouttelettes chargées de quelques μm de diamètre.

C) Evaporation du solvant et fission des gouttelettes

La partie entre la pointe et le second capillaire est soumise à une aspiration due au gradient de pression, en plus de l'effet du champ électrique. Par conséquent les gouttelettes chargées vont migrer vers le second capillaire. Durant ce déplacement, la taille des gouttelettes diminue progressivement par évaporation des molécules de solvant à l'aide d'un gaz séchant (N_2) chaud ($\sim 200^\circ C$). Avec la diminution de la taille, les forces de répulsion électrostatique conduisent les charges présentes dans les gouttelettes à se répartir à la surface. Lorsque les gouttelettes atteignent un certain rayon égal au rayon limite de Rayleigh (6) les forces de répulsion coulombienne deviennent plus importantes que les forces de cohésion et une explosion coulombienne survient. Une gouttelette principale et quelques dizaines de gouttelettes secondaires résultent de cette fission. Les gouttelettes secondaires représentent environ 2% de la masse initiale et environ 15% de la charge. Ces dernières ont des rayons proches de la limite de Rayleigh par conséquent le processus évaporation/explosion va se répéter de plus en plus rapidement.

La production rapide de petites gouttelettes dépend des propriétés de la solution utilisée, telles que la tension de surface du liquide, mais également des conditions expérimentales, telles que le flux et la température du gaz séchant dont dépend l'évaporation du solvant.

D) Ions en phase gazeuse

L'émission des ions à partir des gouttelettes est la dernière étape et aussi celle dont la compréhension est la plus conflictuelle. M. Dole a proposé un premier modèle en 1968, le modèle de la charge résiduelle (7), où le processus évaporation/explosion se poursuit jusqu'à ce que la gouttelette (~ 1 nm de rayon) ne contienne plus qu'un seul ion. Le second modèle de l'évaporation d'ions, de J.V. Iribarne et B.A. Thomson (8) (1976), propose également la poursuite du processus évaporation/explosion mais jusqu'à un rayon de la gouttelette égal à environ 8 nm où la libération d'ions depuis la surface devient un processus plus favorable que l'explosion coulombienne. Ainsi l'évaporation totale du solvant n'est plus nécessaire.

Même si le second modèle est plus communément admis, la pertinence du modèle dépend des propriétés de l'ion considéré.

IV. Sélection – Spectrométrie de masse

A) Guidage et formation de paquets d'ions – Hexapôle

Les ions en phase gazeuse obtenus grâce à la source électrospray entrent dans le second capillaire, en verre, dit capillaire de transfert, permettant de les faire entrer dans les chambres expérimentales sous vide. En plus du gradient de pression, une différence de potentiel est appliquée entre l'entrée et la sortie du capillaire. Après le capillaire, un skimmer a été placé afin d'isoler au maximum les chambres suivantes contenant le dispositif expérimental. Le skimmer permet également de focaliser les ions passant par un orifice de diamètre 1 mm.

La source ESI produit un jet de molécules en continu tandis que notre laser délivre des impulsions nanoseconde, par conséquent une large fraction des molécules ne seront pas excitées. De plus, l'acquisition de nos images repose sur l'accumulation des particules émises or la densité moléculaire dans le jet n'est pas très importante ce qui nous astreint à de longues acquisitions. Pour ces deux raisons nous avons placé, après le skimmer, un hexapôle qui va nous permettre de créer des paquets d'ions et de les guider vers le spectromètre de masse quadrupolaire.

Le skimmer est la porte d'entrée de l'hexapôle tandis qu'une lentille électrostatique percée en son centre sert de porte de sortie. Une tension correctement choisie appliquée à cette dernière permet d'emprisonner les ions dans l'hexapôle. Ainsi, on a une accumulation d'ions dans l'hexapôle durant une certaine durée sans perte notable. Quand la densité d'ions est correcte, on abaisse la tension de la lentille afin de libérer le paquet d'ions. La durée d'accumulation dépend donc de la densité des ions considérés dans le jet moléculaire en sortie du second capillaire. Elle est ajustable entre 10 μs et 250 μs . Dans le cas des ions Γ par exemple la durée d'accumulation optimale est d'environ 50 μs .

Le principe de fonctionnement de l'hexapôle et du quadrupôle, en mode « une seule radio fréquence » (RF), sera décrit dans la section suivante.

B) Spectromètre de masse quadrupolaire

En 1953, la validité de la sélection en masse de molécules à l'aide d'un filtre de masse quadrupolaire utilisant un champ électrique radio-fréquence a été démontrée, de façon indépendante, par W. Paul et H. Steinwedel (9) et par R. F. Post qui l'édita dans son rapport à

l'Université of California Radiation Laboratory, Berkeley. Paul et al. sont considérés comme les pionniers dans le développement théorique et instrumental de la sélection de masse. Ces recherches ont mené au développement du piège à ions (*IO*), utilisé par de très nombreuses équipes pour des expériences de spectrométrie de masses, pour lequel W. Paul a reçu le prix Nobel de physique en 1989 (colauréat avec H. G. Dehmelt).

En 1980, J.E. Campana a publié une revue sur les connaissances théoriques du fonctionnement d'un filtre de masse quadrupolaire RF (*II*).

1) Description

Le spectromètre de masse quadrupolaire permet de sélectionner des ions suivant leur rapport masse sur charge (m/z). Il est constitué de 4 barreaux métalliques parallèles et équidistants d'un axe central correspondant à l'axe de propagation des ions. Dans l'idéal, les électrodes du quadrupôle doivent avoir une géométrie et être positionnées de telle sorte que les lignes de champ soient hyperboliques. La version du quadrupôle, avec des électrodes cylindriques, utilisé pour nos expériences permet d'obtenir un champ proche du champ idéal. Un courant électrique de même polarisation est appliqué aux paires de barreaux diamétralement opposés et de signe opposé à l'autre paire de barres. Le potentiel appliqué résulte de la superposition d'une composante continue, U , et d'une composante sinusoïdale (radiofréquence), $V\cos(\omega t)$, où V est l'amplitude maximale et ω la fréquence angulaire de la radiofréquence : $U+V\cos(\omega t)$.

Le spectromètre de masse quadrupolaire sépare les ions tel un filtre passe-bande grâce au couplage de composantes alternatives et continues. C'est-à-dire que tel un filtre passe-bande qui ne laisse passer que des fréquences comprises dans un intervalle défini par une fréquence de coupure basse et une fréquence de coupure haute, le filtre de masse quadrupolaire laisse passer uniquement des ions dont le rapport m/z est dans un intervalle choisi. Le quadrupôle agit tel un filtre passe-haut lorsque l'on applique un courant alternatif, tandis que l'application de la composante continue en association avec la composante alternative le fait agir comme un filtre passe-bas.

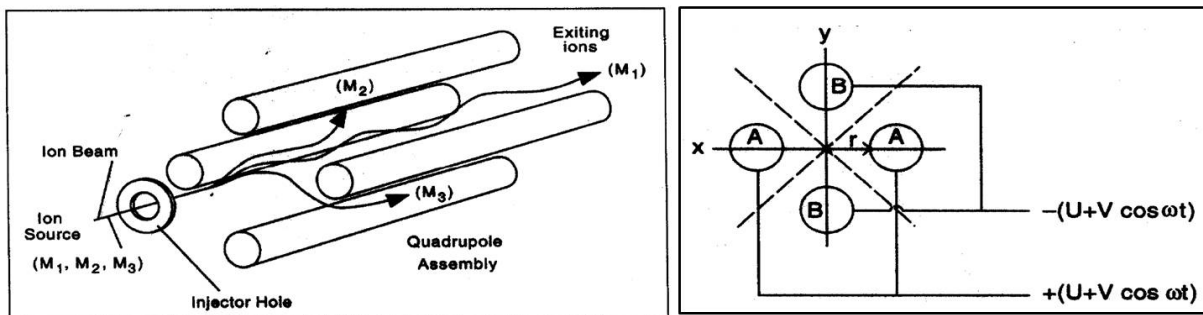


Figure 3 : Schéma d'un filtre de masse quadrupolaire en perspective (à gauche) et en coupe (à droite).

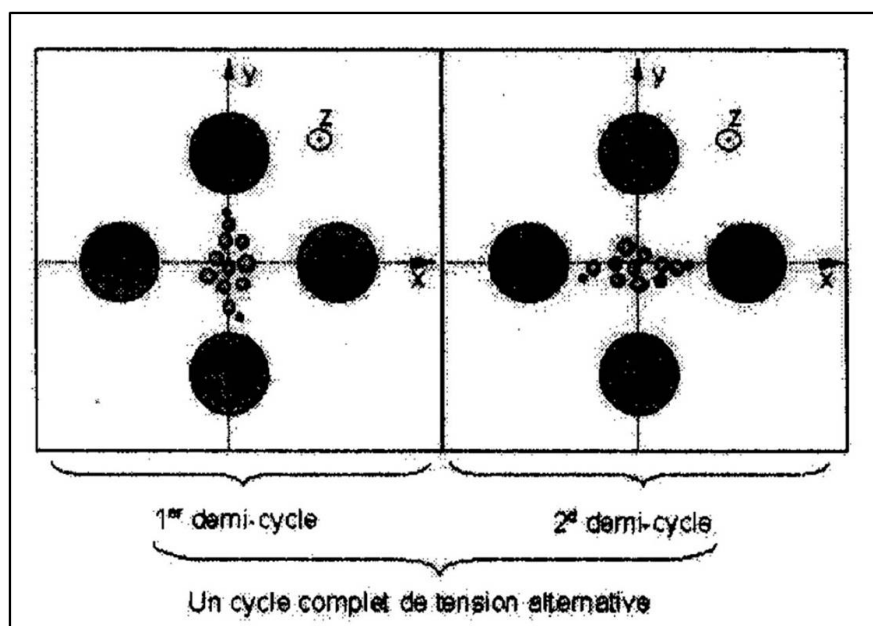


Figure 4 : Evolution des ions dans un quadrupôle.

Plus précisément, dans le cas des anions, si on applique un potentiel de signe négatif sur les barres horizontales, les ions seront repoussés vers le plan vertical et de même, si le potentiel de signe négatif est appliqué sur les barres verticales, les ions seront repoussés vers le plan horizontal. Du fait de l'alternance de signe les anions ont une trajectoire oscillante et en dessous d'un certain rapport m/z les ions ont une accélération trop importante, par conséquent ils seront éjectés du quadrupôle. Cette valeur seuil est déterminée par l'amplitude V et par la fréquence ω de la tension alternative. C'est le filtre passe-haut.

Dans le cas des ions avec une valeur m/z trop élevée qui ne seront pas assez accélérés, l'ajout de la composante continue U influencera, proportionnellement, davantage leur

trajectoire. Ainsi, ils ne pourront pas être refocalisés suivant l'axe de propagation au cours du cycle de tension alternative de fréquence ω et s'éloigneront peu à peu de l'axe sous l'influence de la composante continue. La valeur seuil dépend donc de l'amplitude V , de la fréquence ω et de la valeur de U . C'est le filtre passe-bas.

2) Trajectoire des ions

Plaçons le quadrupôle dans un repère cartésien, l'axe z est considéré comme l'axe de propagation des ions (figure 4). L'origine du plan (x - y) est au centre d'un cercle de rayon r inscrit à l'intérieur de la structure créée par les 4 barreaux. Dans un champ on peut exprimer le potentiel en chaque point comme la somme des potentiels suivant chaque axe :

$$\phi(x, y, z) = \phi(x) + \phi(y) + \phi(z) \quad (\text{III.1})$$

Pour des ions de masse m et de charge ze dans un champ électrique E , la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$\vec{F} = m\vec{a} = ze\vec{E} = -ze\vec{\nabla}\phi \quad (\text{III.2})$$

avec \vec{a} le vecteur accélération. De la même manière on peut décomposer la force telle que :

$$\begin{aligned} F_x &\propto x \\ F_y &\propto y \\ F_z &\propto z \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

On pose comme condition limite : $\phi(0) = 0$ et $\phi(r) = \phi_r$, ainsi on exprime le potentiel :

$$\phi(x, y, z) = ax^2 + by^2 + cz^2 \quad (\text{III.4})$$

avec a , b et c des constantes. Or, il n'y a pas de potentiel appliqué dans la direction z , donc $c = 0$. Ainsi pour $x=r$ et $y=0$, on a :

$$\phi(r, 0) = ar^2 = \phi_r \quad (\text{III.5})$$

de même lorsque $x=0$ et $y=r$:

$$\phi(0, r) = br^2 = \phi_r \quad (\text{III.6})$$

Ainsi :

$$\phi = \frac{\phi_r (x^2 - y^2)}{r^2} \text{ avec } \phi_r = U + V \cos(\omega t) \quad (\text{III.7})$$

Des équations (III.2) et (III.7) découlent les équations du mouvement :

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{2ze}{mr^2} (U - V \cos(\omega t))x &= 0 \quad (1) \\ \ddot{y} + \frac{2ze}{mr^2} (U - V \cos(\omega t))y &= 0 \quad (2) \\ \ddot{z} &= 0 \quad (3) \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Ainsi, dans un cas idéal, le mouvement dans chaque direction peut être considéré comme indépendant des autres directions.

On effectue une renormalisation des potentiels U et V, ainsi qu'un changement de variable tel que :

$$\begin{aligned} a_\mu = a_x = -a_y &= \frac{8ze}{m\omega^2 r^2} U \quad (4) \\ q_\mu = q_x = -q_y &= \frac{4ze}{m\omega^2 r^2} V \quad (5) \\ \xi &= \frac{\omega t}{2} \quad (6) \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Ainsi, les équations (1) et (2) s'écrivent :

$$\frac{d^2 \mu}{d\xi^2} + (a_\mu - 2q_\mu \cos(2\xi))\mu = 0 \quad (\text{III.10})$$

Cette équation, dite équation de Mathieu, établit le domaine de stabilité des trajectoires des ions. On peut, ainsi, obtenir un ensemble de couples a_μ et q_μ pour lesquels les ions de rapport

m/z choisis seront transmis par le quadrupôle tandis que les ions non désirés seront éjectés. Ces couples de valeur correspondent à des valeurs de U , V , ω et r .

3) Diagramme de stabilité et résolution en masse

Dans la suite, lorsque l'on discute de la masse m , on sous-entend un rapport m/ze , c'est-à-dire que si on prend une masse m_a différente d'une masse m_b et que $m_a/z_a e = m_b/z_b e$, on note alors ce rapport m_1 . Dans les diagrammes présentés ci-dessous les valeurs de r et ω sont considérées comme constantes.

La figure 5 présente une région de stabilité du quadrupôle basée sur les solutions de l'équation de Mathieu. La résolution est définie comme le rapport de la masse m divisée par la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à cette masse :

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{III.11})$$

Plus la résolution choisie est élevée, plus la distribution de masse des ions qui traversent le quadrupôle est fine. Un quadrupôle est adapté à une gamme de masse définie. Aux limites de cette gamme, il n'est pas possible de sélectionner une masse avec une résolution importante.

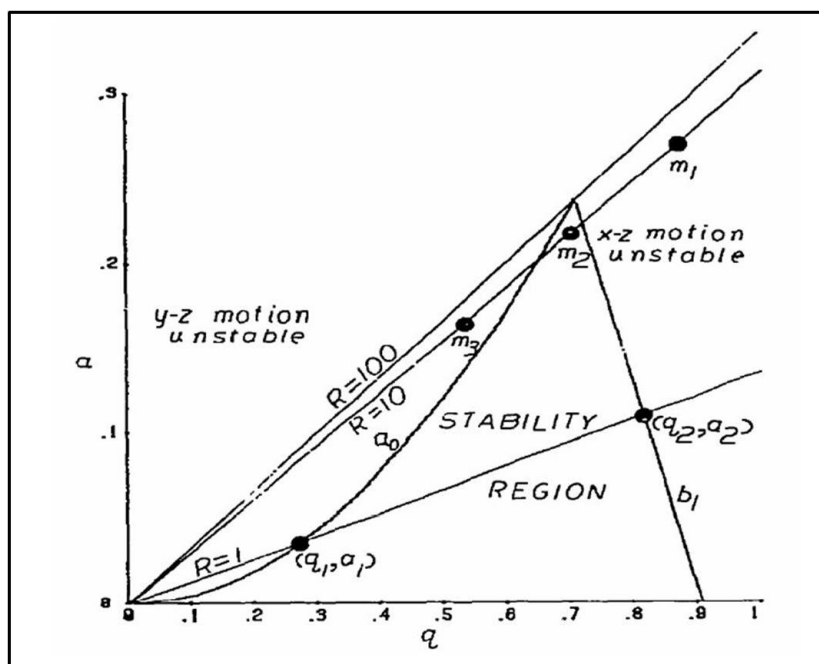


Figure 5 : Diagramme de stabilité du quadrupôle, extrait de la référence (11)

4) Balayage en masse

On peut tracer le diagramme de stabilité (U , V). Dans ce cas, chaque ion de masse m possède son diagramme de stabilité. On remarque, sur la figure 6, qu'un ion de masse élevée (ici $M_3 > M_2 > M_1$) sera transmis correctement pour des valeurs élevées de U et V . La ligne de balayage ou operating line est tracée pour des valeurs des coefficients a et q de l'équation de Mathieu fixés, qui sont donc identiques pour les trois ions.

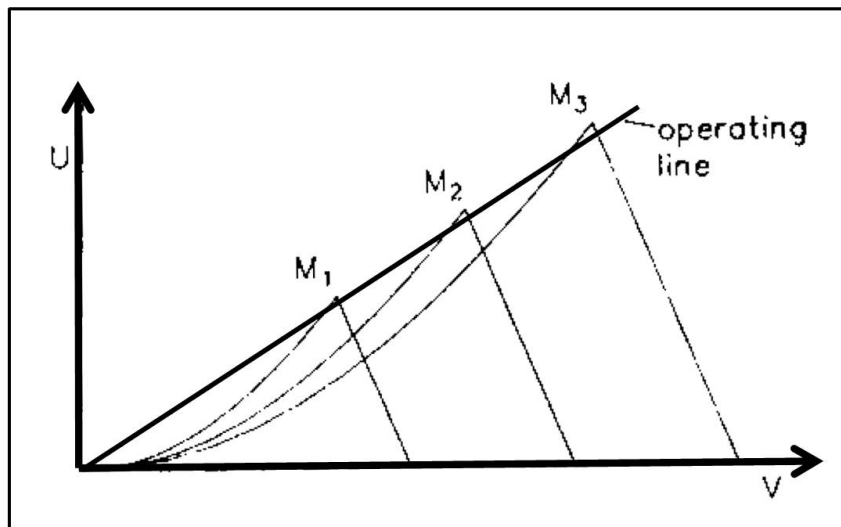


Figure 6 : Diagramme de stabilité en représentation (U , V).

C) Détection d'ions

1) Détecteur – Dynode et MCP

Afin de vérifier la sélection en masse effectuée avec le quadropôle et surtout d'optimiser le signal, les ions sélectionnés sont détectés à l'aide d'une dynode et d'une paire de galettes de microcanaux (MCP). Les ions viennent frapper la dynode qui perd des électrons qui sont envoyés sur les MCP. Le quadropôle et le détecteur sont synchronisés, ainsi le signal enregistré correspond à un spectre de temps de vol. On a également un renseignement sur le rendement d'ions.

2) Spectre de masse

Lors du passage en phase gazeuse, différents états de charge des ions peuvent être produits en même temps tels que dans le cas du Stilbène 420, dont le schéma de Lewis est présenté

figure 7. L'inclinaison du capillaire (où se trouve la solution), ainsi que la distance le séparant de la contre électrode, influencent fortement la production des différents états de charge. Une fois que la masse désirée est repérée, elle est sélectionnée avec le filtre de masse quadrupolaire et le signal est optimisé à l'aide des différentes électrodes.

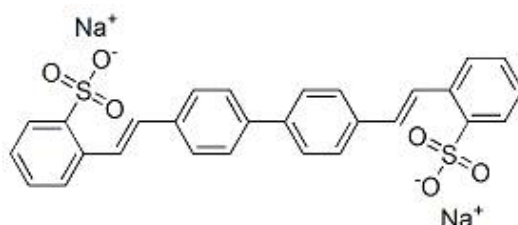


Figure 7 : Schéma de Lewis du Stilbène 420

Le spectre de masse (figure 8) présente les différents états de charge produits par la source ESI à partir de Stilbène 420 en solution. Dans ce cas il n'y a aucune sélection en masse. Lorsque la poudre de stilbène est mise en solution il peut survenir un équilibre salin avec l'eau, c'est-à-dire une perte de sodium. La perte de Na peut aussi survenir pendant la formation des gouttelettes. De plus, lors de la mise en solution ou de la formation des gouttelettes, le stilbène peut se protoner.

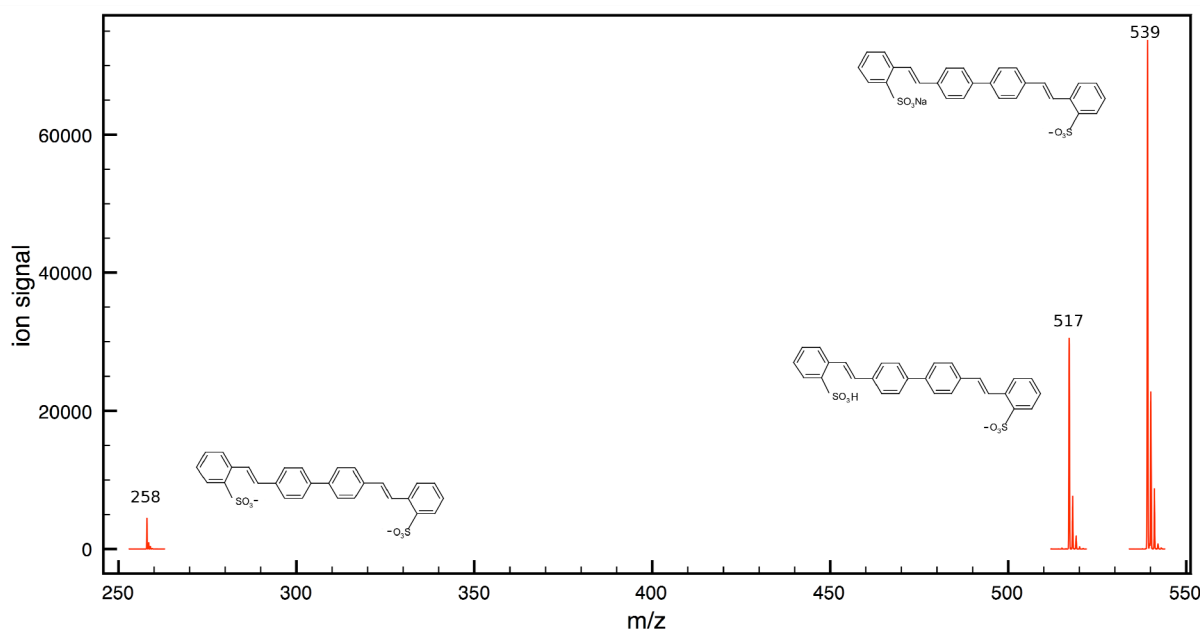


Figure 8 : Spectre de temps de vol des anions produits avec la source ESI à partir de stilbène en solution. On observe deux ions mono chargés (à $m/z = 517$ avec perte des 2 Na et un H supplémentaire et à $m/z = 539$ avec perte uniquement de 1 Na) et un doublement chargé (à $m/z = 258$ avec perte des 2 Na).

V. Détection – Imagerie de photoélectrons

A) Imagerie sur les ions Γ – Calibration du détecteur

Le couplage d'une source ESI, d'un quadrupôle et d'un détecteur VMI a été calibré à l'aide d'ions Γ . Si aucune précision différente n'est apportée dans le texte alors les anions sont irradiés avec une impulsion laser nanoseconde à 355 nm. Les photoélectrons sont focalisés sur le détecteur avec un rapport de tensions entre l'extractor et le repeller : $V_{\text{ext}} / V_{\text{rep}} = 0.75$. Lorsque la détection est continue, les tensions appliquées sur les galettes de microcanaux et l'écran de phosphore sont : $V_{\text{MCP}} = 1600$ et $V_{\text{Ph}} = 3000$ V, par contre lorsque la détection est pulsée les tensions sont : $V_{\text{MCP Bas}} = 800$ V, $V_{\text{MCP Haut}} = 1600$ V et $V_{\text{Ph}} = 2400$ V.

Sur une première image obtenue en détection continue (figure 9), on peut observer un anneau formé par les photoélectrons émis par les ions Γ . On observe aussi les anions non photodétachés, à droite de l'image. En effet, la dispersion temporelle et géométrique du paquet d'ions est plus importante que le focus du laser et par conséquent une partie des ions ne sont pas soumis à l'interaction avec le laser. Or, comme ce sont des ions négatifs, ils sont aussi accélérés vers le détecteur mais du fait de leur vitesse initiale et étant beaucoup plus lents que les électrons, ils sont très décalés par rapport au centre du détecteur.

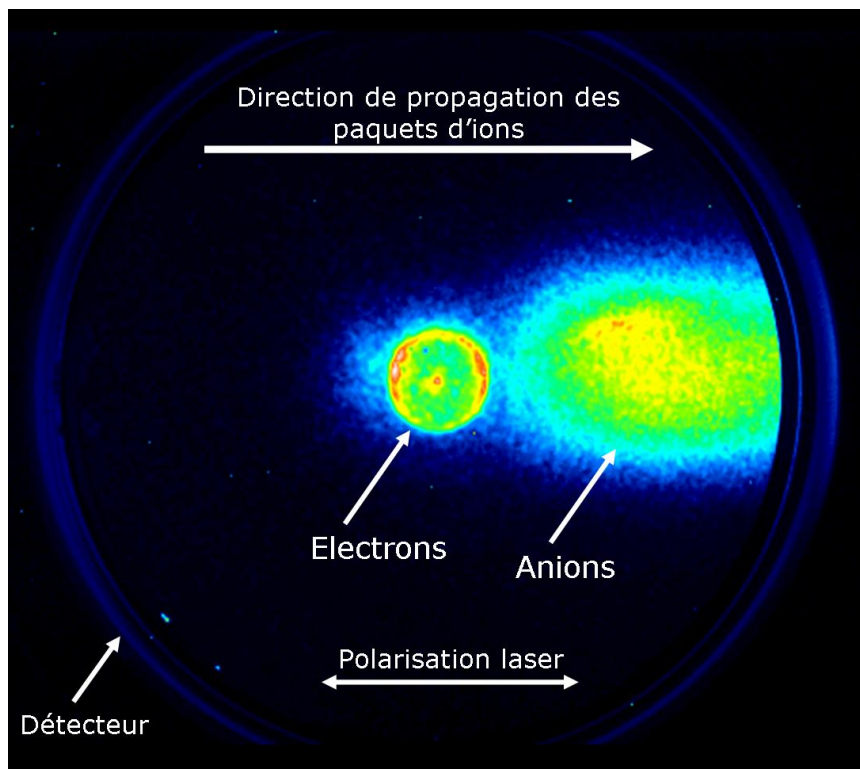


Figure 9 : Anions et électrons observés sur le détecteur.

La figure 10 présente une série d'images enregistrées en détection continue. La synchronisation entre la libération d'un paquet d'ions, l'impulsion laser et le déclenchement de l'extraction est gérée avec un générateur de délais (DG 535, Stanford Research Systems). Le laser nécessite 190 μs après son déclenchement pour délivrer l'impulsion laser. Les électrodes d'extraction ont également besoin de plusieurs microsecondes pour atteindre leur tension crête. Si l'arrivée de l'impulsion laser est en avance par rapport à l'extraction, comme sur la première image, le champ créé par les électrodes ne sera pas suffisant pour accélérer les électrons et, par conséquent, une grande partie du signal sera perdue. Si le déclenchement de l'extraction arrive trop tard après l'ionisation des ions, comme sur la dernière image, une grande partie du signal sera là aussi perdue.

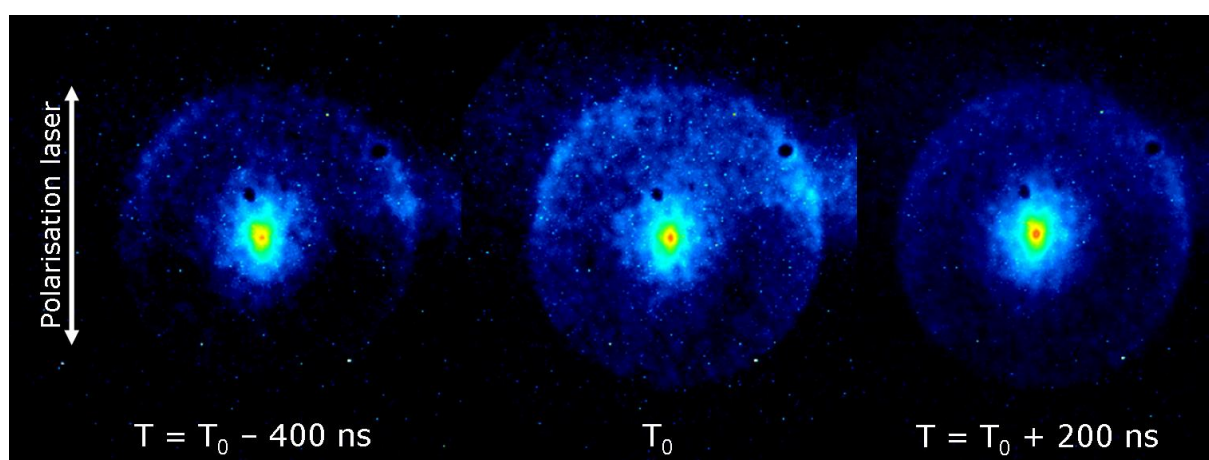


Figure 10 : Evolution du signal d'électrons en fonction de l'instant d'extraction. T_0 correspond à l'instant d'extraction optimum. Ces images ont été enregistrées avec une faible durée d'acquisition, ce qui explique qu'elles soient fortement bruitées.

Une des difficultés techniques de cette expérience est le transfert des ions de la fin du quadrupôle jusqu'au centre du VMI. En effet, dans notre installation le quadrupôle et le VMI sont dans deux chambres différentes séparées par une vanne de sécurité. Cela implique plusieurs centimètres supplémentaires à parcourir pour les ions. Une série de lentilles électrostatiques a été disposée pour permettre ce transfert. En particulier, une lentille simple permet de refocaliser les ions afin qu'il y ait une densité maximale d'ions dans la zone d'interaction du spectromètre. En effet, l'imagerie est une méthode de détection et d'analyse spatiale qui nécessite une zone d'interaction entre les molécules et le laser parfaitement localisée, typiquement 1 mm.

La figure 11 présente l'évolution de la distribution de vitesse des électrons émis lorsque l'on fait varier uniquement la valeur de la tension de la lentille. Le choix de la valeur de la

tension de la lentille dépend des ions considérés et de toutes les tensions mises sur les lentilles précédentes. Ainsi les tensions notées sur les images ont seulement un but indicatif. Dans ce cas la meilleure image est obtenue pour une tension nulle mais ce ne fut pas le cas pour les résultats présentés dans la suite. On observe que la variation de la tension a un effet très important sur la distribution de vitesse des électrons. La présence de ces champs servant à guider les ions accentue réellement la difficulté d'effectuer de l'imagerie sur des systèmes complexes nécessitant une source de production et de sélection conséquente.

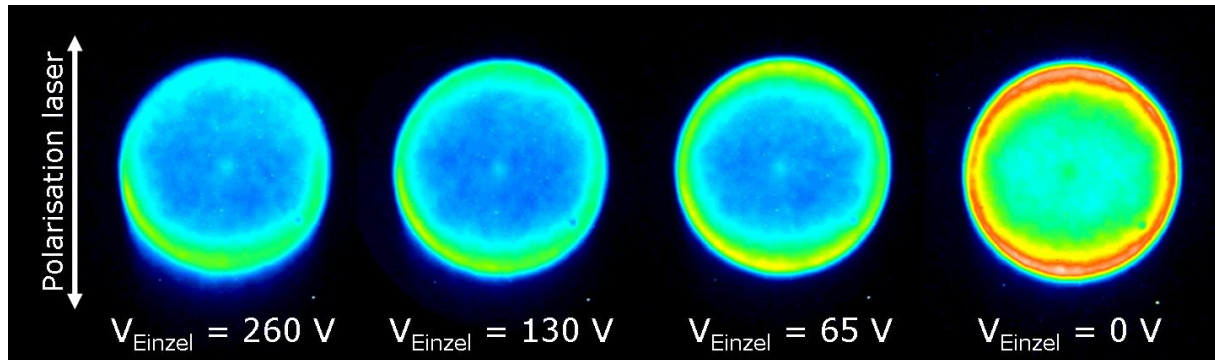


Figure 11 : Evolution de distribution de vitesse des photoélectrons émis par les ions I^- en fonction de la valeur de tension appliquée sur la lentille.

Il est nécessaire de calibrer le détecteur afin de connaître parfaitement le rapport de calibration entre la distance entre le centre du détecteur et le point d'impact d'un électron et l'énergie cinétique de cet électron. Connaissant l'énergie de liaison de l'ion I^- et l'énergie de photon délivrée, il nous est possible d'obtenir la courbe de calibration du détecteur en fonction de la tension d'extraction. La figure 12 présente des images enregistrées pour différentes tensions sur le repeller et l'extractor. On observe bien que plus la tension sur le repeller est haute plus les rayons de l'image diminuent.

La relation fondamentale de la dynamique ($\vec{F} = m\vec{a}$) nous permet d'obtenir une relation entre l'énergie cinétique des électrons et le rayon r :

$$\varepsilon = Ar^2 \quad (\text{III.12})$$

avec :

$$A = \frac{V_{rep} - V_{ext}}{c} \quad (\text{III.13})$$

et c une constante. Pour chaque spectre d'énergie cinétique, obtenu à différents V_{rep} , on obtient le rayon r correspondant à des électrons dont l'énergie cinétique est égale à la différence entre l'énergie de photon et l'affinité électronique de l'ion I , qui est de 3.059 eV (12). Cette énergie cinétique est de 0.436 eV. On connaît donc le coefficient A pour chaque V_{rep} , on peut donc tracer la courbe de calibration (figure 13) et en extraire le facteur de calibration.

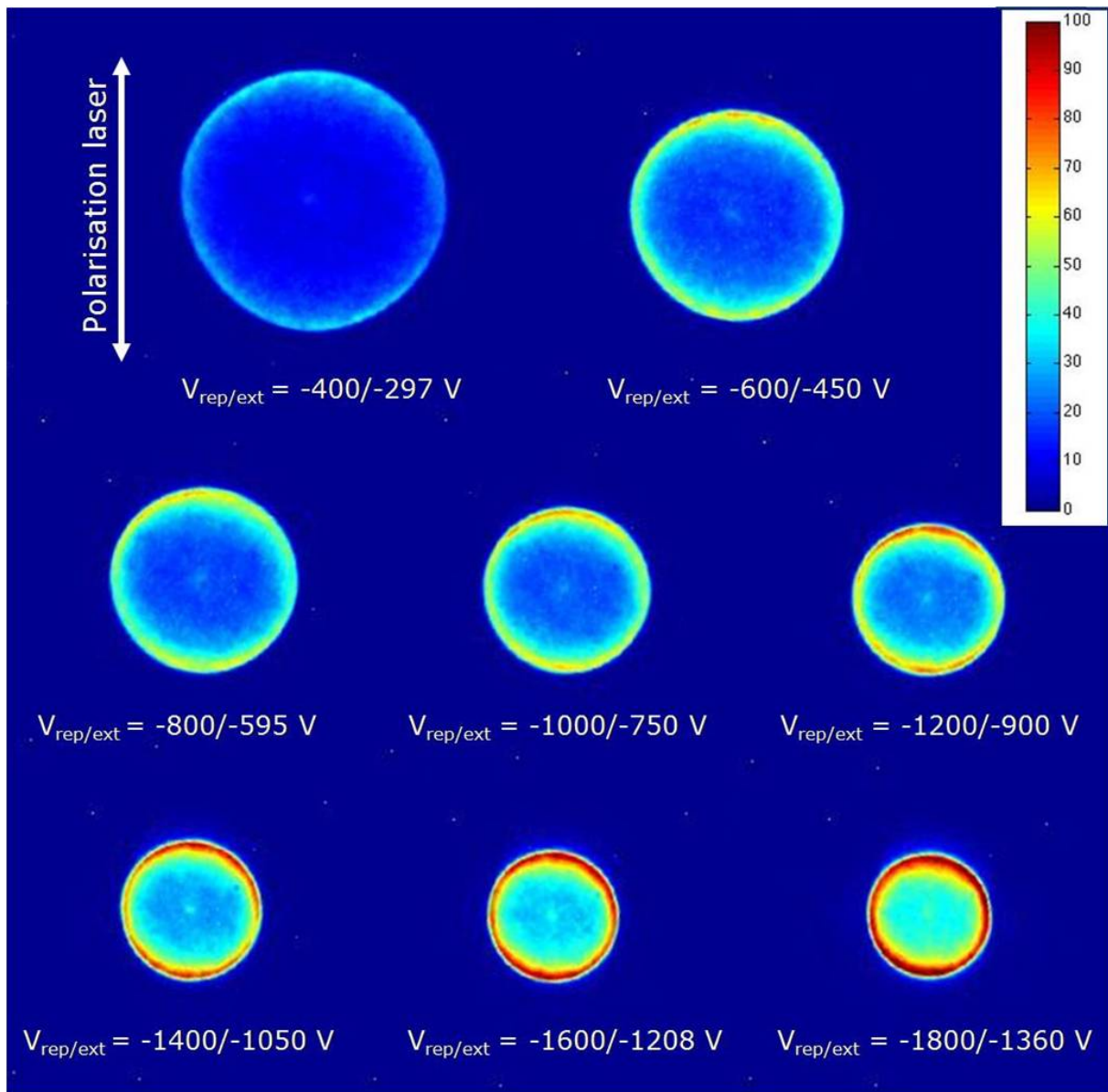


Figure 12 : Evolution de distribution de vitesse des photoélectrons émis en fonction de la tension d'extraction.

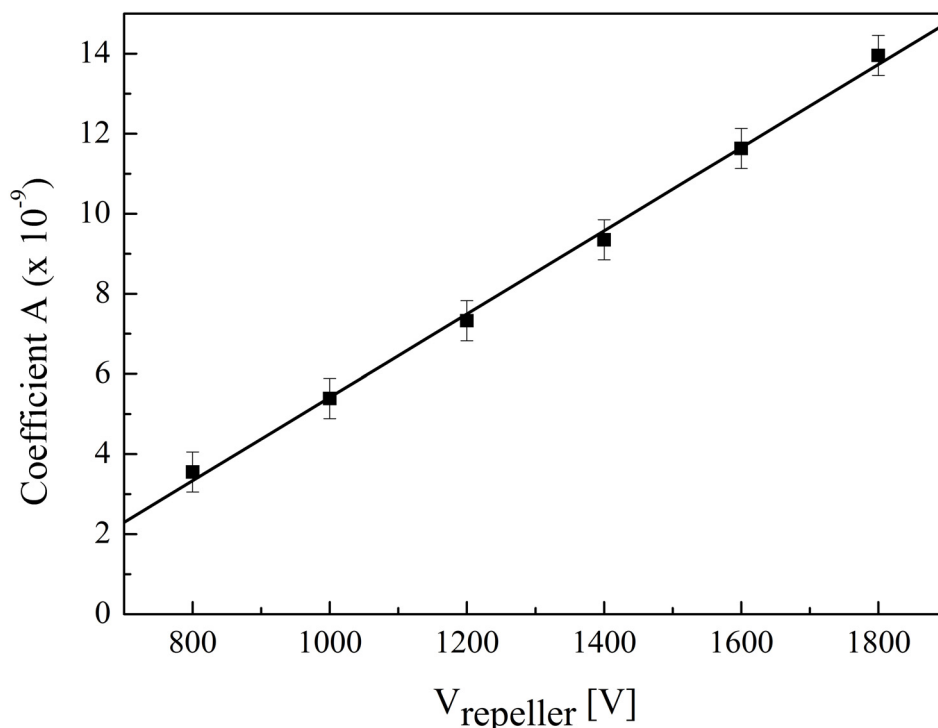


Figure 13 : Courbe de calibration du détecteur.

Le facteur de calibration ainsi obtenu, on peut tracer les spectres en énergie cinétique des photoélectrons émis par les différents ions que l'on va étudier.

La dernière étape de la mise au point de l'expérience, toujours en utilisant l'iode, consiste à tester différentes longueurs d'onde d'excitation. Deux lasers nanoseconde étaient à notre disposition : l'un à 355 nm, l'autre à 266 nm.

Dans le premier cas (figure 14), on observe sur l'image un anneau, dont résulte un unique pic sur le spectre associé. L'énergie cinétique des électrons au niveau de ce pic correspond parfaitement à la différence entre l'affinité électronique de l'iode, égale à 3.059 eV (12), et l'énergie de photon.

Dans le second cas (figure 15), on observe une image brute dont le bruit de fond est très important, même après soustraction d'une image enregistrée sans la présence du jet moléculaire. L'inversion de l'image ne permet pas non plus de faire ressortir un anneau particulier. Par conséquent, le pic de photoélectrons émis par les ions I attendu à une énergie de 1,6 eV est noyé par le bruit de fond.

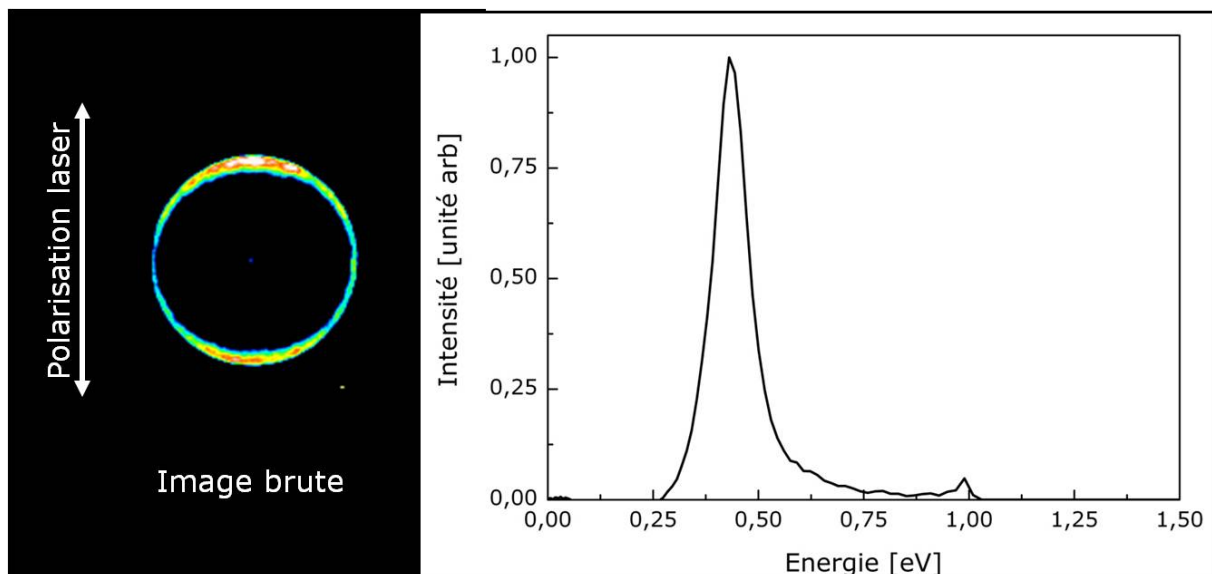


Figure 14 : Distribution de vitesse des photoélectrons émis par les ions I^- irradiés par une impulsion laser à 355 nm (Image et spectre associé).

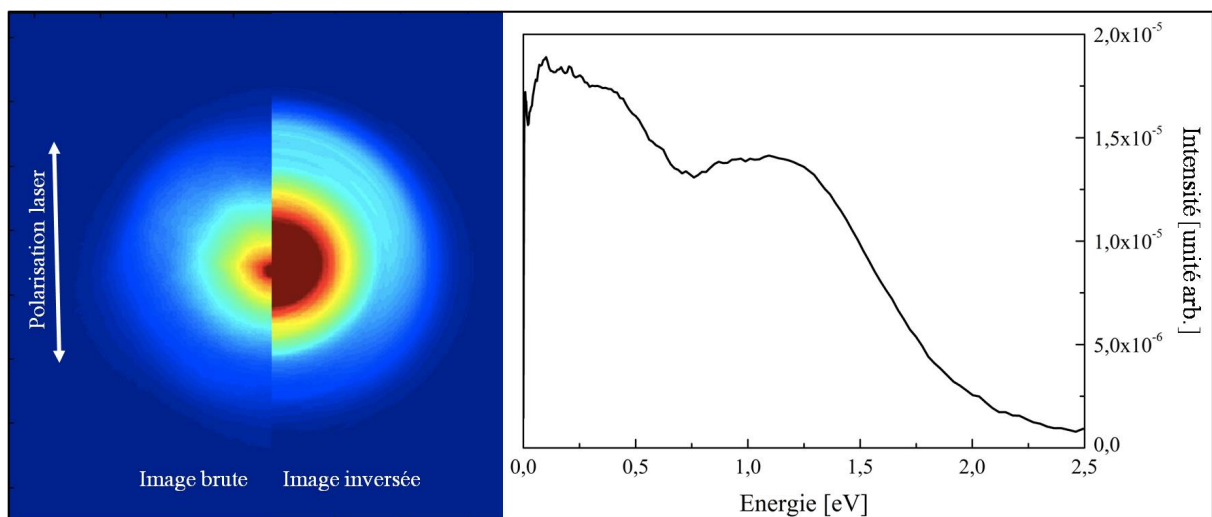


Figure 15 : Distribution de vitesse des photoélectrons émis par les ions I^- irradiés par une impulsion laser à 266 nm (Images brute et inversée et spectre). L'image est trop bruitée pour distinguer le pic de photoélectrons attendu à 1.6 eV.

Les résultats obtenus sur I^- montrent que le pic de photodétachement est mal défini. Il y a une forte contribution du bruit de fond aux faibles énergies d'électrons. Ceci est dû principalement à la faible qualité du vide dans notre dispositif (10^{-6} mbar). Malheureusement, malgré un important dispositif de pompage différentiel, la pression maintenue dans la zone de détection n'est pas suffisamment faible, et le rayonnement UV ionise le gaz résiduel générant un bruit de fond important. C'est pourquoi dans la suite nous avons utilisé le laser à 355 nm

pour nos études préliminaires sur la molécule de Stilbène 420. La pression dans le dispositif est donc un paramètre à améliorer.

B) Premiers résultats – Dianions de Stilbène 420

Les stilbènes sont des colorants utilisés par exemple dans les lasers. Ces molécules sont des chromophores, la forme neutre du stilbène que nous étudions absorbe à 420 nm. Le stilbène fait partie de la famille des photo-switchs pour lesquels l'absorption d'un photon induit une transition vers un état excité provoquant une isomérisation cis-trans. Cette isomérisation est assimilée à un « interrupteur moléculaire ». Plusieurs études ont été consacrées à l'étude de la stabilité des espèces multichargées en particuliers des polyanions. Dans la suite nous présentons les mesures réalisées sur le dianion de stilbène 420.

Le laser dont nous disposons pour cette expérience (YAG à 355 nm, soit 3.49 eV, générant peu de bruit de fond) nous permet de photodétacher les espèces de plus faible affinité électronique comme le dianion. Malheureusement, nous n'avons pas pu photodétacher l'anion simplement chargé : l'affinité électronique du dianion de Stilbène 420 est évaluée à 2.28 eV, alors que celle de l'anion simple est évaluée à 5.43 eV.

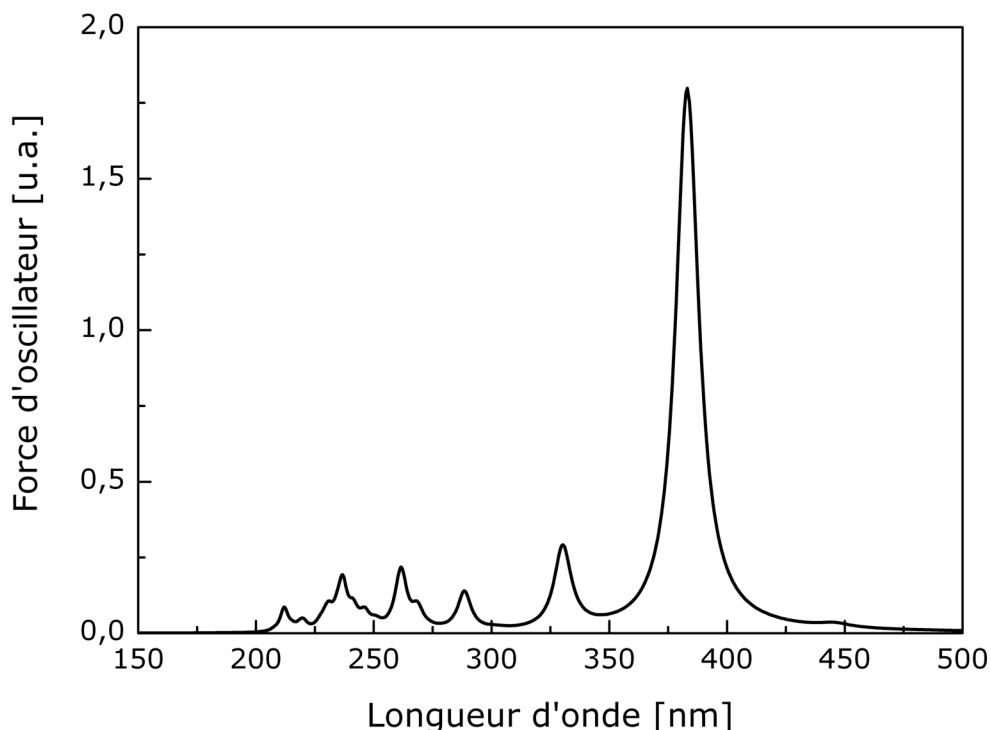


Figure 16 : Spectre d'absorption du dianion de Stilbène obtenue par un calcul TDDFT.

Nous avons calculé quelques propriétés du dianion de stilbène (T. Barillot, doctorant dans notre équipe, avec l'aide d'A. R. Allouche, professeur de l'équipe physico-chimie théorique, LASIM). La géométrie la plus stable a été évaluée par un calcul de dynamique moléculaire par recuit à $T=1500$ K. Nous sortons 35 géométries qui sont réoptimisées par DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G*. Ces géométries convergent vers une géométrie d'équilibre du dianion. Nous avons ensuite calculé le spectre optique en TD-DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*. Le spectre est montré sur la figure 16. Un pic prédomine, à 383 nm, l'analyse de la transition montre qu'il s'agit d'une transition $HOMO - 2 \rightarrow LUMO$ équivalente à la transition à 420 nm du système neutre. Les orbitales concernées sont montrées sur la figure 17. L'électron qui absorbe est localisé sur le chromophore, il s'agit d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

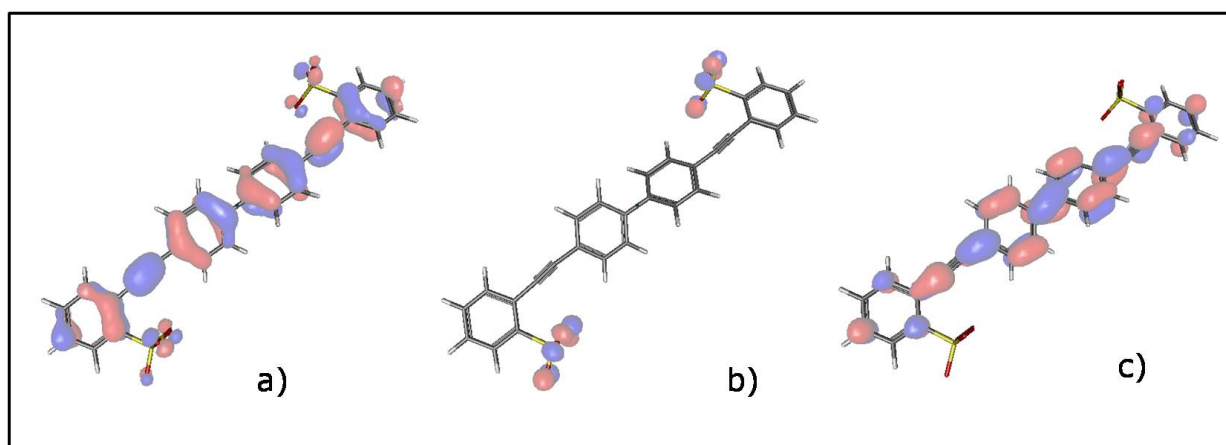


Figure 17 : Images de HOMO-2 (a), HOMO (b) et LUMO (c).

Nous avons également calculé l'affinité électronique verticale (A.E.V.) et adiabatique (A.E.A.), c'est-à-dire la différence d'énergie entre le dianion et la même molécule à laquelle on retire un électron sans (A.E.V.) ou avec une réoptimisation de la géométrie (A.E.A.). La densité électronique différentielle (figure 18) montre que l'électron perdu correspond à une perte de charge autour du groupe SO₃⁻ fidèle à l'image intuitive de l'éjection de l'électron le moins lié. Nous avons obtenu A.E.V. = 2.28 eV, A.E.A. = 2.05 eV.

Le stilbène²⁻ est produit à partir d'une solution de stilbène 420 (6 mg pour 20 ml de solution) avec pour solvant uniquement du méthanol. Comme nous l'avons montré sur la figure 6, nous obtenons un spectre comportant plusieurs espèces chargées négativement. Nous sélectionnons le doublement chargé que nous étudions par dissociations induites par collisions (CID : Collision Induced Dissociations), dissociations induites par un laser (LID : Laser

Induced Dissociations) et par imagerie d'électrons. La CID et la LID ont été effectuées au laboratoire par B. Bellina et I. Compagnon.

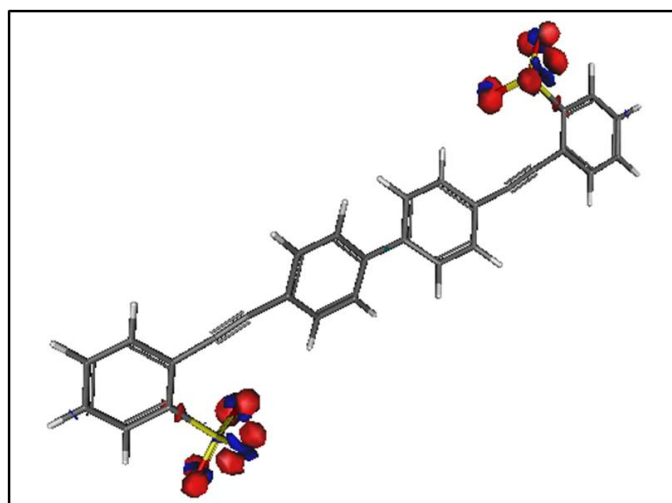


Figure 18 : Densité électronique différentielle entre l'état fondamental du Stilbène²⁻ et le Stilbène photodétaché.

La figure 19 présente la CID du stilbène doublement chargé. On observe toujours un pic à $m/z = 258$ correspondant au stilbène²⁻. De plus, on observe trois pics à $m/z = 226$, $m/z = 359$ et $m/z = 435$. Parmi eux, le premier pic est le plus intense et correspond à la perte d'un groupement SO_2 , ainsi la molécule reste doublement chargée. Le second correspond à une perte de SO_3^- , dans ce cas la molécule devient monochargée. Le dernier correspond à la perte de SO_3H , la molécule est alors également monochargée. Lors de l'expérience en CID nous n'avons donc pas observé de stilbène monochargé. Il n'y a pas de processus de photodétachement avec cette méthode. Une LID a donc été réalisée afin de savoir si une excitation photonique pouvait provoquer un photodétachement (figure 20). Le pic à $m/z = 435$ reste visible, par contre le pic à $m/z = 266$ a une intensité beaucoup plus faible. Or un pic à $m/z = 516$ apparaît. Il correspond à la perte de SO_2 et d'un électron et non d'un SO_2^- . En effet la CID nous indique que le dianion de stilbène perd préférentiellement du dioxyde de soufre, qui est une molécule stable avec des doubles liaisons entre le soufre et les oxygènes. L'imagerie de photoélectron peut permettre de confirmer, en premier lieu, l'hypothèse du photodétachement, et, en second lieu, de vérifier les prédictions du calcul, c'est-à-dire l'émission par le groupe SO_3^- du dianion de stilbène, sans fragmentation préalable, et enfin d'obtenir des informations sur les processus menant à l'émission de l'électron (en comparaison aussi avec le calcul).

Notons que dans les deux expériences, un pic est observé autour de m/z égale à 80. On ne peut pas définir sa masse avec précision car nous sommes à la limite de fonctionnement du spectromètre.

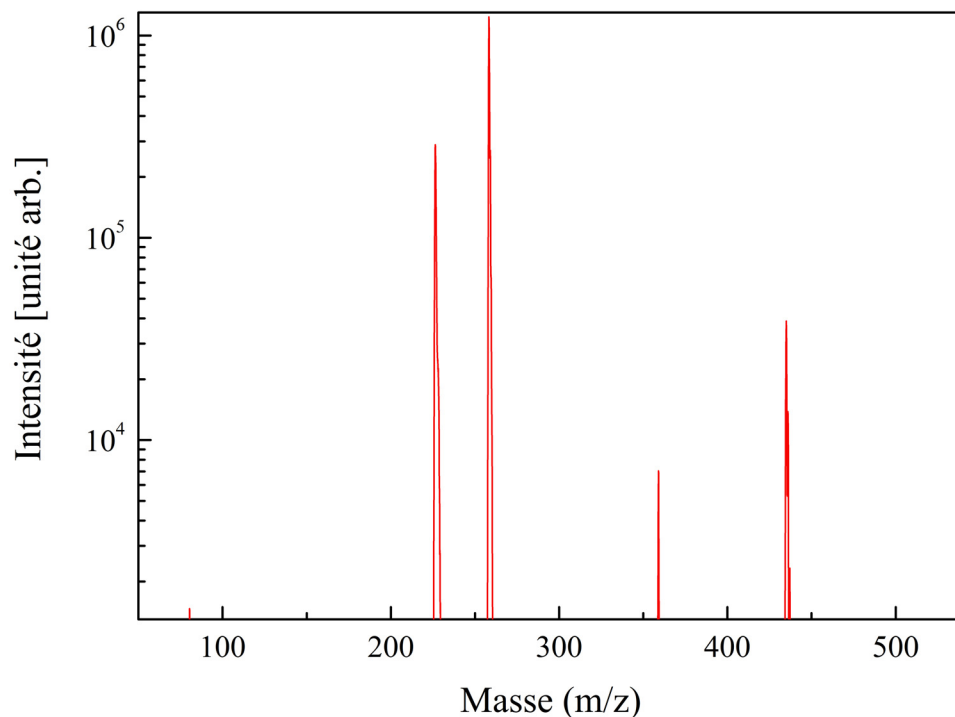


Figure 19 : Spectre de masse résultant de la fragmentation du Stilbène² par CID.

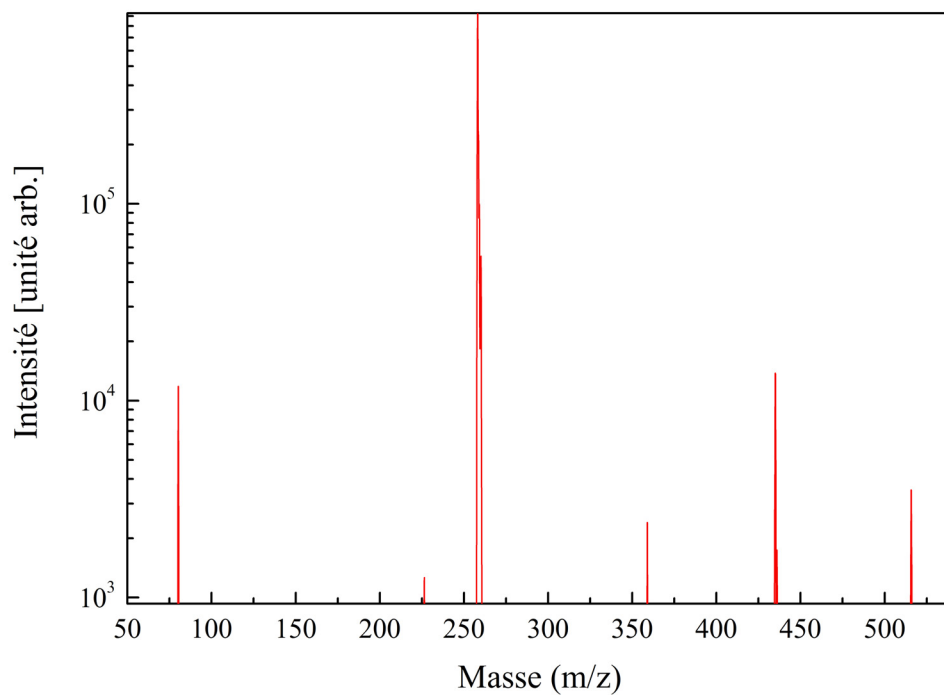


Figure 20 : Spectre de masse résultant de la fragmentation du Stilbène² par LID.

Le résultat obtenu en imagerie de photoélectrons est montré sur la figure 21, il correspond à une image obtenue sur stilbène²⁻ à 355 nm (Figure 21a). L'image est isotrope (paramètre d'asymétrie nul). Par intégration angulaire nous obtenons le spectre de photoélectrons (figure 21b). Nous avons indiqué par une flèche la position de $h\nu - A.E.V$ ainsi que $h\nu - A.E.A$. prévues par le calcul DFT. Le résultat est en excellent accord avec nos mesures. Le mécanisme que fait apparaître notre étude correspond à un processus en étapes. Le laser excite d'abord le chromophore via une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, cette excitation est couplée au détachement de l'électron localisé sur le groupe SO_3^- . Ce mécanisme est également supporté par la distribution angulaire isotrope des photoélectrons. Dans le cas d'une ionisation d'une orbitale π , la distribution angulaire serait piquée le long de la polarisation laser ($\beta > 0$). Comme nous l'avons discuté dans les chapitres précédents, une distribution isotrope peut-être la signature de couplages menant à l'ionisation.

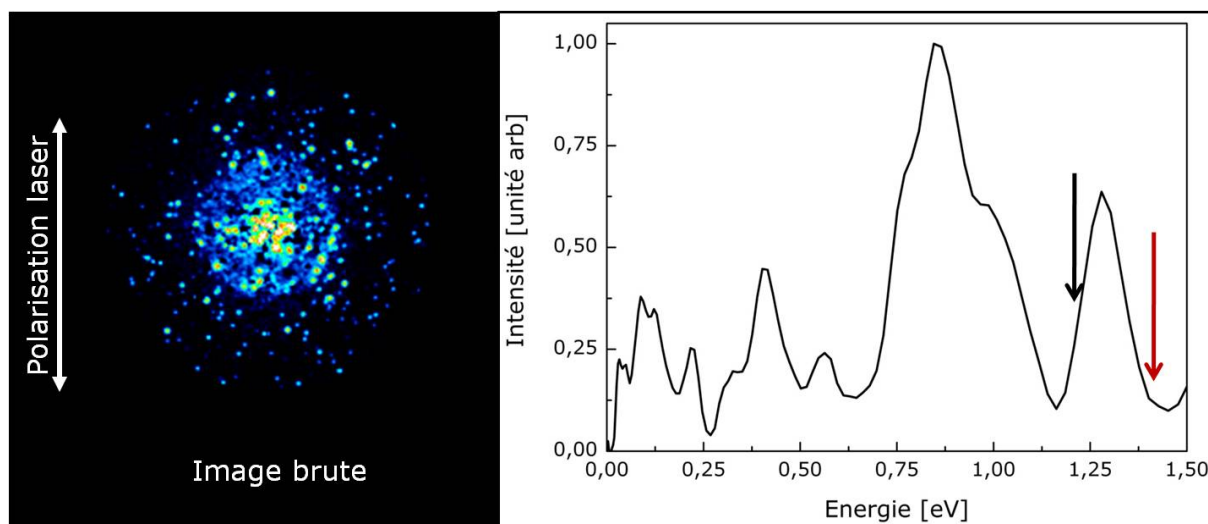


Figure 21 : Image (a) et Spectre (b) de distribution en énergie cinétique des photoélectrons émis par les ions Stilbène²⁻ irradiés par une impulsion laser à 355 nm. La flèche noire correspond à $h\nu - A.E.V$ et la flèche rouge correspond à $h\nu - A.E.A$.

VI. Conclusion.

Dans cette partie, nous avons présenté les premiers résultats expérimentaux obtenus dans une expérience couplant une source électrospray et un spectromètre à imagerie. Le design de notre expérience se veut le plus simple et compact possible afin d'être adapté à toutes sortes de couplages avec des sources de lumières variées. Nous avons pu obtenir des images de photoélectrons sur l'anion Γ afin de calibrer et caractériser notre dispositif, notamment en

visualisant directement le paquet d'anions sur le détecteur. La quantité de signal obtenue est excellente (l'expérience est réalisée à 10 Hz) même s'il reste encore beaucoup de marges d'optimisation. Nous avons également pu mettre en évidence ses limites. Il faudra améliorer le vide et mieux isoler le spectromètre des champs perturbateurs.

Nous avons obtenu les premiers résultats sur un système moléculaire complexe, le dianion de stilbène 420. Les calculs ab-initio combinés à nos mesures montrent un processus dans lequel l'excitation est localisée sur les chromophores et conduit au photodétachement de l'électron le moins lié.

Cette expérience permettra sans nul doute une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation et d'ionisation dans des systèmes moléculaires en offrant une approche complémentaire aux études de spectroscopie d'absorption réalisées également au laboratoire.

Notre équipe a entrepris le développement d'un dispositif plus sophistiqué qui comprend notamment un spectromètre de masse haute résolution. Ce projet « DianES » (Dianion Electron Spectroscopy) est soutenu par une ANR et nous permettra de poursuivre ces études.

Bibliographie

1. K. Matheis *et al.*, Photoelectron Spectroscopy of Gramicidin Polyanions: Competition between Delayed and Direct Emission. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 15903 (Nov, 2008).
2. M. Yamashita, J. B. Fenn, Electrospray Ion-Source - Another Variation On The Free-Jet Theme. *Journal of Physical Chemistry* **88**, 4451 (1984).
3. J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, Electrospray Ionization For Mass-Spectrometry Of Large Biomolecules. *Science* **246**, 64 (Oct, 1989).
4. P. Kebarle, A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **35**, 804 (Jul, 2000).
5. G. Taylor, Disintegration Of Water Drops In Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **280**, 383 (1964).
6. L. Rayleigh, On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine* **14**, 184 (1882).
7. M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, Molecular Beams Of Macroions. *Journal of Chemical Physics* **49**, 2240 (1968).
8. J. V. Iribarne, B. A. Thomson, Evaporation Of Small Ions From Charged Droplets. *Journal of Chemical Physics* **64**, 2287 (1976).
9. W. Paul, H. Steinwedel, Ein Neues Massenspektrometer Ohne Magnetfeld. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **8**, 448 (1953).
10. W. Paul, Electromagnetic Traps For Charged And Neutral Particles. *Reviews of Modern Physics* **62**, 531 (Jul, 1990).
11. J. E. Campana, Elementary Theory Of The Quadrupole Mass Filter. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **33**, 101 (1980).
12. R. J. Pelaez, C. Blondel, C. Delsart, C. Drag, Pulsed photodetachment microscopy and the electron affinity of iodine. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics* **42**, 7 (Jun, 2009).

Conclusion
et
Perspectives

Les travaux de thèse précédant mon arrivée au sein de l'équipe portaient sur l'étude de l'émission thermoïonique ou de la dissociation d'agrégats métalliques et de carbone, c'est-à-dire sur des processus dont la durée de vie peut atteindre la nanoseconde, voire la microseconde. Le but des travaux présentés dans ce manuscrit était l'exploration de processus de relaxation intervenant à des échelles de temps plus courtes, dans l'idée d'obtenir une compréhension approfondie des dynamiques électroniques à différentes échelles de temps, de l'excitation à la relaxation statistique en passant par les processus de désexcitation cohérents. Une des manières d'explorer ces dynamiques est d'utiliser des rayonnements à différentes longueurs d'onde de l'IR lointain à l'XUV afin d'exciter les molécules considérées, et pour des durées d'impulsion adaptées à la dynamique à étudier. L'excitation change alors de nature, allant du pur vibrationnel au pur électronique. Les mécanismes de relaxation traduisent alors cette excitation initiale. Notre approche veut à la fois combiner l'observation de ces mécanismes et le développement de descriptions théoriques adaptées.

Pour cela il a fallu à la fois développer des calculs et obtenir des résultats expérimentaux utilisant des dispositifs variés. Or, une partie de ces expériences ne pouvait pas être réalisée au laboratoire car elles nécessitaient l'utilisation de sources de lumière dont nous ne disposions pas dans l'équipe, telles qu'un laser femtoseconde ou bien évidemment dans le cas de « grands instruments » tels que les FEL ou le synchrotron. Afin d'accéder à ces sources notre équipe a développé de nombreuses collaborations et demandes de temps de faisceaux. J'ai donc eu le plaisir de travailler avec plusieurs groupes tels que : l'équipe de Mark Vrakking au FOM-AMOLF (Pays-Bas), les équipes de Stacey Sørensen et d'Anne l'Huillier à l'Université de Lund (Suède) et les membres du FELIX user's facility (Pays-Bas) notamment A. Van Der Meer et B. Redlich.

Dans le domaine des fréquences, l'utilisation d'un FEL délivrant des impulsions dans l'IR lointain a permis d'étudier des dynamiques lentes, impliquant les vibrations du système (proche des thèmes de recherche des thèses précédentes) pour aller jusqu'à des dynamiques purement électroniques, très rapides, en excitant les molécules avec des impulsions dans l'extrême UV, grâce à un synchrotron.

Sur le plan temporel, les dynamiques observées s'étendent de l'attoseconde à la microseconde, et correspondent donc à des mécanismes qui peuvent être soit de nature cohérente, soit de nature statistique, mais également à des situations où processus cohérents et processus statistique entrent en compétition.

Notre approche « multi-échelles », en temps et en fréquence, aura été récompensée, au cours de ces trois années de recherche, par de multiples résultats originaux détaillés tout au long de ce manuscrit.

Tout d'abord, au niveau des processus de relaxation d'agrégats à l'échelle de la microseconde, l'extension des thèmes de recherche de l'équipe a mené à l'obtention de spectres d'émission thermoïonique d'agrégats neutres, rendue possible par un tri en masse réalisé en excitant les résonances spécifiques de chaque système, dans l'infrarouge lointain. Cela a fait partie des premières expériences utilisant un laser à électrons libres pour des expériences intra cavité.

En ce qui concerne les mécanismes de dissociation et de fragmentation, nous avons pu mettre en évidence que le fait d'exciter une résonance spécifique modifie fortement le processus de relaxation de la molécule. Cette différence dans les mécanismes nécessite une description plus complète permettant d'interpréter les spectres obtenus en IR-MPD. Pour cela, on a besoin de connaître ce qui se passe exactement lors de l'interaction entre la macro impulsion de FELICE et les molécules. C'est un des points particulièrement difficile à étudier car le train d'impulsions de FELICE amène à une succession de processus d'excitation, de redistribution, de relaxation à l'intérieur même de la macro impulsion. Une investigation théorique prenant en compte ces différentes étapes de manière détaillée reste à développer. Ici encore, une approche multi-échelles est nécessaire. Ces résultats sont également d'un intérêt général pour la compréhension des effets dynamiques en IR-MPD.

Ensuite, une nouvelle direction des thèmes de recherche de l'équipe a été l'étude de processus ultrarapides. L'étude de l'ionisation de C_{60} par imagerie d'électrons nous a permis d'observer à la fois des processus cohérents, que l'on a pu décrire à l'aide d'un modèle « atomique » à un seul électron actif, et l'émission thermoélectronique décrite avec un modèle statistique adapté à un système de taille finie. Nous avons mis en évidence le comportement de macro-atome de C_{60} vis-à-vis de l'ionisation en champ fort. Les deux modèles utilisés décrivent convenablement les processus observés, cependant cette approche qui combine deux descriptions totalement disjointes reste empirique et incomplète. Afin d'accéder directement à une description complète, il faut prendre en compte tous les degrés de liberté de la molécule et leur interaction dans un modèle purement quantique. Cette approche est actuellement en cours de développement au travers du projet MUSES (multiscale 3D electron dynamics in nano molecular systems).

Enfin, la conséquence de la présence de multiples électrons, par rapport à la réponse d'une molécule à une excitation lumineuse, a été étudiée dans l'XUV au moyen du rayonnement

synchrotron. Grâce à l'imagerie d'électrons, on a observé les effets du plasmon de surface à 20 eV de C_{60} sur la distribution angulaire de photoélectrons. Ces effets traduisent la signature de la cohérence et de la corrélation entre les électrons du système. Le spectre de photoélectrons montre également une contribution isotrope à plus faible énergie correspondant également à des mécanismes plus lents qui sont la conséquence de la relaxation du plasmon. Là aussi, ces résultats nécessitent une description multi-échelles.

Du côté des temps très courts, afin d'explorer des dynamiques électroniques purement cohérentes et donc extrêmement rapides, il est nécessaire d'utiliser un champ laser intense. Le cas des molécules étant trop complexe au vu de nos connaissances actuelles dans ce domaine, les études que nous avons pu mener concernent l'atome de xénon. Les mesures d'ATI réalisées à FELICE ont mis en évidence des effets holographiques, c'est-à-dire que le spectre de vitesse des électrons contient une « image » du potentiel atomique. Ces expériences ont également montré l'existence d'effets dynamiques qui permettent d'observer à une échelle de temps femtoseconde, voir attoseconde, la dynamique d'ionisation de l'atome. D'autre part, le calcul quantique réalisé pour la molécule C_{60} montre également la formation d'un hologramme en champ intense. Réussir à avoir accès à cet hologramme expérimentalement ouvrirait d'innombrables perspectives pour l'étude de systèmes complexes.

Les connaissances acquises sur des systèmes modèles nous ont également motivé à développer nos propres expériences pour l'étude de systèmes variés, et à aller au-delà du système modèle. Pour cela, une collaboration avec l'équipe de Philippe Dugourd a conduit au couplage d'une source de production de molécules polyvalente (source ESI) avec un spectromètre VMI. Ce couplage a été réalisé de manière satisfaisante. Nous avons obtenu des premiers résultats très encourageants, tels que l'observation d'un spectre d'énergie cinétique de photoélectrons provenant de l'ionisation de molécules de stilbène doublement chargées.

En conclusion, l'imagerie de vitesse (résolue en temps) se révèle être un outil particulièrement pertinent, permettant de différencier les nombreuses dynamiques mises en jeu, au travers, par exemple, du paramètre d'asymétrie. L'utilisation de diverses sources de lumière nous a permis d'identifier ce qui est actuellement expérimentalement réalisable, comme l'étude de la dynamique dans des systèmes complexes, ou irréalisable, comme l'étude de systèmes complexes excités avec des impulsions attosecondes, et de mettre en place les différentes « briques » de la dynamique d'ionisation du C_{60} .

Au travers des collaborations, tant expérimentales que théoriques, qui restent toujours actives, particulièrement dans le domaine de l'attoseconde, le groupe a pour objectif, l'obtention d'un calcul quantique *ab initio* complet décrivant les différentes observations

faites durant cette thèse. Ceci est loin d'être trivial et nécessite actuellement de nombreux efforts de la part de nos collaborateurs théoriciens.

En parallèle, l'équipe a pu obtenir un financement ANR (MUSES) pilotée par Franck Lépine, qui permet le financement d'une chaîne laser femtoseconde qui va nous permettre de réaliser une plus grande partie de nos expériences au LASIM. En outre, le couplage entre une source ESI et un détecteur VMI est maintenant totalement opérationnel essentiellement grâce au travail de Bruno Concina dans le cadre de l'ANR DianES pilotée par Christian Bordas. Ces deux projets ANR de l'équipe permettront la poursuite sur nos propres installations de nombre de sujets initiés ou développés au cours de cette thèse.

Dans le cas de la molécule C_{60} , une vision globale de la dynamique à plusieurs échelles de temps est bien avancée. La suite de ce travail sera réalisée notamment par le nouveau doctorant de l'équipe, Thomas Barillot, qui tentera entre autres d'étendre notre approche à des systèmes variés.