



**HAL**  
open science

**Rôle des états de Rydberg dans la dynamique de  
photoionisation et de formation de paires d'ions  
(NO<sup>+</sup>,O<sup>-</sup>) de la molécule NO<sub>2</sub>: photoémission induite  
par rayonnement synchrotron et impulsions lasers  
femtosecondes**

Sonia Marggi Poullain

► **To cite this version:**

Sonia Marggi Poullain. Rôle des états de Rydberg dans la dynamique de photoionisation et de formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>,O<sup>-</sup>) de la molécule NO<sub>2</sub>: photoémission induite par rayonnement synchrotron et impulsions lasers femtosecondes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112006 . tel-01062128

**HAL Id: tel-01062128**

**<https://theses.hal.science/tel-01062128>**

Submitted on 9 Sep 2014

**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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE ONDES ET MATIERE  
Institut des Sciences Moléculaire d'Orsay

**DISCIPLINE** : Physique

**THÈSE DE DOCTORAT**

Soutenu le 14/01/2014

par

**Sonia MARGGI POUILLAIN**

Rôle des états de Rydberg dans la dynamique de photoionisation et de formation  
de paires d'ions ( $\text{NO}^+, \text{O}^-$ ) de la molécule  $\text{NO}_2$ :

Photoémission induite par rayonnement synchrotron et impulsions lasers  
femtosecondes.

**Directeur de thèse :**

Mme Danielle DOWEK

Directeur de Recherche  
(Université Paris Sud)

**Composition du jury :**

*Rapporteurs :*

M Jean-Michel MESTDAGH  
M Marc SIMON

Directeur de Recherche (CNRS/CEA Saclay)  
Directeur de Recherche  
(Université Pierre et Marie Curie)

*Examineurs :*

Mme Valérie BLANCHET  
Mme Katharine REID  
M Mehran MOSTAFAVI

Chargée de Recherche (Université de Bordeaux)  
Professeur (University of Nottingham)  
Professeur (Université Paris Sud)

*Membres invités :*

M Robert R. LUCCHESI

Professeur (Texas A&M University)







*Para mi madre y mi abuela, dos mujeres increíbles,  
Por todo el apoyo y amor que me han dado a lo largo de mi vida*



# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean Michel Mestdagh et Marc Simon d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse, pour leur patience (les délais étaient courts !) et leur travail de lecture. Je remercie également Valérie Blanchet, Katharine Reid et Mehran Mostafavi pour avoir participé au jury en tant qu'examineurs et Robert R. Lucchese en tant que membre invité. Merci pour leurs commentaires et remarques qui m'ont beaucoup aidée. Merci Katharine Reid d'être venue d'Angleterre exclusivement pour ma soutenance de thèse et de ses efforts pour lire une thèse en français. Merci Mehran Mostafavi (un de mes premiers enseignants à Orsay !) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers ma directrice de thèse, Danielle Dowek, pour tout le temps qu'elle m'a consacré au cours de ces années, pour sa sympathie, sa confiance et sa générosité. J'ai vraiment beaucoup appris en travaillant avec toi, beaucoup plus que je n'aurais jamais imaginé. Merci pour ton immense soutien. Je voudrais également remercier très profondément Jean Christophe Houver, qui m'a initié à Matlab, pour tous les programmes qu'il a développés pour l'analyse des données, pour toutes les soirées qu'il a passé à déboguer des programmes et à trouver des solutions pour des problèmes très divers (ou à essayer en tout cas !) et pour tout le savoir qu'il a partagé avec moi. Je dois également remercier Kévin Véyrinas, pour sa bonne humeur et sa disponibilité, ce fut un plaisir de partager avec toi le bureau, le café, les journées et les soirées de manips (et les longues nuits à SOLEIL !). Je pense aussi aux autres personnes qui ont travaillé avec nous dans le groupe, Nicolas Saquet, Raluca Cireasa (nos conversations sur la Roumanie ont été très enrichissantes !). Je dois également remercier Mogens Lebech pour sa participation aux runs à SOLEIL pendant ses vacances et pour nos agréables conversations en espagnol.

Je remercie très chaleureusement Robert R. Lucchese pour les nombreuses discussions et contributions lors de ses visites à Orsay, pour m'avoir donné accès à l'utilisation de son logiciel ePolyScat et pour nous avoir invitées et accueillies à Berkeley. Une grande partie de ce manuscrit reflète le résultat de cette fructueuse collaboration.

Pendant ce travail de thèse, j'ai également pu tirer profit de la mise en place d'une nouvelle collaboration avec le Canada qui a donné lieu aux résultats présentés dans le chapitre VII. Je remercie très vivement Edward Grant de m'avoir accueillie à Vancouver et de m'avoir initiée à la spectroscopie de haute résolution. Je garde un très bon souvenir de ce séjour très enrichissant qui a bénéficié du soutien du PICS-CNRS.

## Remerciements

---

Je tiens également à remercier Marc Simon, Thierry Marin, Renaud Guillemin et toute l'équipe du LCPMR pour le prêt de CELIMENE. C'est grâce à vous que nous avons pu réaliser les expériences d'excitation multiphotonique décrites dans le chapitre VI et je vous en suis très reconnaissante. Je remercie également Christian Cornaggia, responsable de la source laser SOFOCKLE au SPAM (CEA Saclay), pour les modifications réalisées permettant d'obtenir un taux de répétition plus élevé et une accordabilité étendue ainsi que pour sa disponibilité et sa patience pendant les mois de manip et la contribution de l'équipe Attophysique du SPAM ainsi que le soutien dont j'ai pu bénéficier dans le cadre de l'ANR Attowave.

Je dois également remercier l'équipe scientifique responsable de la ligne DESIRS, à SOLEIL, et plus particulièrement Laurent Nahon et Gustavo Garcia, pour leur accueil pendant les nombreux runs, toujours aussi sympathique. J'ai beaucoup apprécié les expériences sur DELICIOUSIII, qui m'ont introduit –certes, brièvement– au VMI. Je remercie également Catalin Miron, Christophe Nicolas et toute l'équipe sur la ligne PLEIADES pour leur disponibilité et leur accueil pendant le run, ainsi que le soutien des services techniques de SOLEIL.

Je remercie Philippe Bréchnac puis Bernard Bourguignon de m'avoir accueillie à l'ISMO en stage de master puis en thèse. Depuis mon arrivée, je me suis sentie très à l'aise au laboratoire et cela grâce à l'accueil et la sympathie de tous ses membres, et plus particulièrement ceux du deuxième étage du bâtiment 350 : le groupe des théoriciens Amine Jaouadi, Eric Charron, Osman Atabek et Arne Keller qui m'ont accueillie pour le déjeuner au Cesfo de nombreuses fois pendant mon stage, Annie Klisnick, Limin Meng et Andréa LeMarec avec sa fraîcheur et sa bonne humeur, qui m'ont fait connaître les lasers intenses, Eric Bouisset, Alexis Marié, Olivier Moustier, Marc Rouillay et Jean-Yves Bazarra toujours disponibles pour nous aider, Yan Picard et Pierre Billaud qui ont accompagné mon stage et la première partie de ma thèse, et je n'oublie pas bien sûr Ségolène Diehl-Guilbaud, Denis Cubaynes et Jean Marc Bizau. Je remercie Eric Charron pour sa disponibilité et son aide pour l'installation et la mise en marche du programme ePolyScat. Merci Osman Atabek pour les conversations très enrichissantes, en particulier sur la Turquie. Merci à tous pour les pauses café fort agréables et pour la bonne ambiance. Je remercie également l'ensemble des services techniques et le service administratif, en particulier Valérie Martineau et Sylvain Lupone, pour leur disponibilité.

Je garde de très bons souvenirs de mes enseignants à Orsay pendant mes deux ans de master. En particulier, Dolorès Gauyacq qui m'a transmis l'envie de faire de la recherche. Je te remercie pour ta passion et ton esprit pédagogue.

Au cours des cinq ans que j'ai passé sur Paris, j'ai connu quelques personnes qui sont maintenant devenues de bons amis et je les remercie pour leur soutien. Merci aux espagnols Jessy, David, Alba, Cath (même si tu n'es pas totalement espagnole !), Bea, Miguel, Enric et Francesco (je sais, tu es italien mais disons presque espagnol !), grâce à vous je me suis sentie comme chez moi. Je n'oublie pas les gens de La Pacat' avec qui j'ai partagé de très bons moments et je pense surtout à toi, PoM. Merci Franz, mon « mari de cinéma », pour les nombreuses soirées (au cinéma !). Et bien évidemment je ne vous oublie pas Crystal et Nerissa ! Merci Jamal pour ton soutien moral.

J'ai eu la chance d'être depuis toujours entourée de très bons amis qui m'ont toujours soutenue et je leur en suis vraiment reconnaissante. Merci Luz Mar pour ces quinze ans d'amitié, je n'oublierai pas l'instant où on est devenu amies. Merci Mari d'être ma sœur, toujours là dans les bons et les mauvais moments. Et bien évidemment, les garçons, merci Rodro, Edu et Salva pour votre amitié. ¡Muchas gracias a todos (ya sabéis quienes sois) por estos años de amistad y por los que nos quedan!

Finalement, je remercie ma mère et ma grand-mère pour leur soutien inconditionnel. Merci maman pour tellement de choses qu'on ne pourrait pas faire une liste (elle occuperait beaucoup plus de pages que cette thèse !) ; sans toi je ne serais pas la personne que je suis.

J'ai sûrement oublié certains qui m'ont aidée à différents instants de ma thèse et je vous demande donc très sincèrement de me pardonner.



## *Abréviations*

**BR** : Branching Ratio (Rapport de Branchement)

**CV** : Corrélations Vectorielles

**FWHM** : Full Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)

**FC** : Franck Condon

**icMRCI** : Internally Contracted MultiReference Configuration Interaction

**MCP** : Micro-Channel Plate

**PE** : PhotoElectrons

**PEPICO** : PhotoElectrons PhotoIons COincidence

**PID** : PhotoIonisation Dissociative

**PIND** : PhotoIonisation Non-Dissociative

**PI** : PhotoIonisation

**Pi** : Paire d'ions

**PSD** : Position Sensitive Detector

**VMI** : Velocity Map Imaging

**ZI** : Zone d'Interaction



---

## Chapitre I. Introduction et revue bibliographique d'intérêt pour la photodynamique de NO<sub>2</sub>.....1

I.1 Introduction.....	3
I.2 La molécule de dioxyde d'azote .....	5
I.2.1 Etats électroniques de la molécule neutre.....	5
I.2.2 Etats électroniques de l'ion NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	9
I.2.3 Etats de Rydberg dans NO <sub>2</sub> .....	14
I.2.4 Processus de fragmentation dans NO <sub>2</sub> : Formation de paire d'ions (NO <sup>+</sup> , O <sup>-</sup> ) .....	16
I.2.5 Dynamique de relaxation des états excités de NO <sub>2</sub> résolue en temps sondée par photoionisation.....	19
Références Bibliographiques.....	24

## Chapitre II.Corrélations Vectorielles pour l'étude de la photofragmentation à un et plusieurs photons.....31

Introduction .....	33
II.1 Méthode des Corrélations Vectorielles : Le double spectromètre des vitesses .....	34
II.1.1 La focalisation .....	35
II.1.2 Les détecteurs sensible en position .....	37
II.2 Sources de lumière et jets supersoniques.....	39
II.2.1 Sources de lumière .....	39
II.2.1.A Synchrotron SOLEIL : ligne DESIRS.....	39
II.2.1.B SOFOCKLE .....	41

II.2.2 Enceintes et jets supersonique.....	43
<b>II.3 Acquisition des données et caractérisation des signaux.....</b>	<b>50</b>
II.3.1 Mise en forme et caractérisation des signaux .....	50
II.3.2 Chronologie de l'acquisition des événements.....	52
II.3.3 Le programme d'acquisition .....	53
II.3.4 Particularités des mesures sur les paires d'ions :.....	57
II.3.5 Contrôle du taux de coïncidences et des corrélations électron-ion .....	59
<b>II.4 Traitement des données.....</b>	<b>62</b>
II.4.1 Observables énergétiques et angulaires .....	62
II.4.2 Détermination de la résolution .....	65
II.4.2.A Fonction d'appareil .....	65
II.4.2.B La simulation .....	67
<b>II.5 DELICIOUS III.....</b>	<b>68</b>
Références Bibliographiques.....	71
<b>Chapitre III. Modélisation de la photoémission dans le référentiel du laboratoire et le référentiel moléculaire .....</b>	<b>75</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>III.1 Les référentiels.....</b>	<b>79</b>
III.1.1. Le référentiel du laboratoire.....	79
III.1.2 Le référentiel moléculaire et de recul .....	81
<b>III.2 Les distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire</b>	<b>83</b>
<b>III.2.1 Excitation monophotonique .....</b>	<b>83</b>
III.2.1.A Pour les photofragments .....	84
III.2.1.B Pour les photoélectrons.....	88
<b>III.2.2 Excitation multiphotonique.....</b>	<b>90</b>
III.2.2.A Pour les photofragments .....	90
III.2.2.B Pour les photoélectrons.....	93

<b>III.3 Distributions angulaires dans le référentiel moléculaire/référentiel de recul.....</b>	<b>94</b>
<b>III.3.1 Excitation monophotonique.....</b>	<b>95</b>
III.3.1.A MFPAD pour une molécule linéaire.....	95
III.3.1.B Expression générale de la MFPAD pour une molécule polyatomique.....	96
III.3.1.C RFPAD pour une molécule non linéaire.....	99
<b>III.3.2 Excitation multiphotonique.....</b>	<b>101</b>
III.3.2.A Expression générale de la RFPAD.....	101
III.3.2.B Décomposition en Harmoniques Azimutales.....	104
<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>
Références Bibliographiques.....	114
<b>Chapitre IV. Dynamique de l'ionisation multiphotonique de la molécule NO<sub>2</sub> et analyse des RFPADs.....</b>	<b>117</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>119</b>
<b>IV.1 Article accepté à Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics.....</b>	<b>120</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>2. Experimental method.....</b>	<b>123</b>
<b>3. Multiphoton induced RFPADs: formalism.....</b>	<b>124</b>
3.1. General expression of the RFPAD for multiphoton ionization of a non-linear molecule.....	124
3.2. Recoil Frame Azimuthal Harmonics (RFAH).....	127
3.3. Principal component analysis.....	128
<b>4. Theoretical method for PI of NO<sub>2</sub> Rydberg states.....</b>	<b>128</b>
<b>5. Experimental results: laboratory frame observables.....</b>	<b>129</b>
5.1. Energetic observables.....	129
5.1.1 Multiphoton ionization induced by femtosecond pulses at $\lambda = 397$ nm.....	129
5.1.2 Single Photon ionization at $h\nu = 15.69$ eV.....	132

5.2 Laboratory frame photoemission for MPI and MPDI processes.....	135
<b>6. Multiphoton induced RFPADs: experimental results compared with model calculations .....</b>	<b>136</b>
6.1 Recoil Frame Photoelectron Angular Distributions .....	136
6.2 Principal component analysis of the RFPAD .....	139
<b>7. Relationship between RFPAD and MFPAD: origin of the FW-BW asymmetry.....</b>	<b>140</b>
<b>8. Discussion of possible Reaction Pathways.....</b>	<b>142</b>
<b>9. Conclusion.....</b>	<b>146</b>
References .....	148
<b>IV.2 Discussion complète de la RFPAD multiphotonique .....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>157</b>
Références Bibliographiques.....	159
<b>Chapitre V. Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) de la molécule NO<sub>2</sub> par rayonnement synchrotron .....</b>	<b>161</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>163</b>
<b>V.1 Spectres de Rendement d'ions .....</b>	<b>164</b>
<b>V.2 Photoionisation non dissociative .....</b>	<b>166</b>
<b>V.2.1 Spectres de photoélectrons.....</b>	<b>166</b>
V.2.1.A Région I.....	166
V.2.1.B Région II .....	168
<b>V.2.2 Distribution angulaire des photoélectrons .....</b>	<b>169</b>
<b>V.2.3 Mécanismes de photoionisation.....</b>	<b>173</b>
<b>V.3 Formation de paire d'ions .....</b>	<b>177</b>
<b>V.3.1 Distribution en énergie cinétique des fragments .....</b>	<b>178</b>
V.3.1.A Région I.....	178
V.3.1.B Région II .....	179

V.3.1.C Mécanismes de dissociation.....	179
<b>V.3.2 Distribution angulaire des photofragments .....</b>	<b>180</b>
<b>V.4 Photoionisation Dissociative.....</b>	<b>183</b>
V.4.1 Corrélation en énergie électron ion .....	183
V.4.2 Distribution angulaire des ions et des électrons.....	187
V.4.2.1 Distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire .....	187
V.4.2.2 Distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul .....	188
<b>Conclusion.....</b>	<b>191</b>
Références Bibliographiques.....	192
<b>Chapitre VI.Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes .....</b>	<b>195</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>197</b>
<b>VI.1 Rapports de branchement relatifs des différents fragments ioniques et évolution avec la longueur d'onde.....</b>	<b>198</b>
<b>VI.2 Photoionisation dissociative et non dissociative : Formation de (NO<sup>+</sup>, e) et (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) .....</b>	<b>200</b>
<b>VI.2.1 Photoionisation dissociative :.....</b>	<b>200</b>
VI.2.1.A Les différents processus et les rapports de branchement en fonction de la longueur d'onde d'excitation $\lambda$ .....	201
VI.2.1.B Processus A : dépendance spectrale .....	203
Distributions angulaires des photoélectrons et des ions fragments dans le référentiel du laboratoire.....	205
Distributions angulaires des électrons dans le référentiel de recul .....	207
VI.2.1.C Processus D : dépendance spectrale .....	208
Diagramme de corrélation en énergie électron-ion.....	208
Distributions angulaires des photoélectrons.....	209
<b>VI.2.2 Photoionisation non dissociative .....</b>	<b>214</b>
Spectres de photoélectrons.....	214

Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire .....	217
<b>VI.3 Formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>).....</b>	<b>218</b>
V.2.1 Distributions en énergie cinétique des fragments (NO <sup>+</sup> , O <sup>-</sup> ) .....	218
VI.2.2 Distributions angulaires des fragments.....	220
<b>V.4 Discussion des mécanismes de photoionisation et formation de paires d'ions .....</b>	<b>223</b>
Références Bibliographiques.....	227
<b>Chapitre VII.Spectroscopie des états de Rydberg de NO<sub>2</sub></b> .....	<b>229</b>
<b>VII.1 Experimental Set-up.....</b>	<b>231</b>
VII.1.1 Experimental apparatus .....	231
VII.1.2 State-selected excitation.....	231
VII.1.3 Selection Rules .....	232
<b>VII.2 Results.....</b>	<b>235</b>
<b>VII.3 Discussion .....</b>	<b>237</b>
VII.3.1 s-d mixing .....	237
VII.3.2 Spin-Orbit Coupling .....	239
VII.3.3 Other perturbations .....	240
Références Bibliographiques.....	241
<b>Conclusion.....</b>	<b>245</b>





**Chapitre I. Introduction et revue  
bibliographique d'intérêt pour  
la photodynamique de NO<sub>2</sub>**

<b>Chapitre I. Introduction et revue bibliographique d'intérêt pour la photodynamique de NO<sub>2</sub> .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 La molécule de dioxyde d'azote .....</b>	<b>5</b>
I.2.1 Etats électroniques de la molécule neutre.....	5
I.2.2 Etats électroniques de l'ion NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	9
I.2.3 Etats de Rydberg dans NO <sub>2</sub> .....	14
I.2.4 Processus de fragmentation dans NO <sub>2</sub> : Formation de paire d'ions (NO <sup>+</sup> , O <sup>-</sup> ) .....	16
I.2.5 Dynamique de relaxation des états excités de NO <sub>2</sub> résolue en temps sondée par photoionisation.....	19
Références Bibliographiques.....	24

## I.1 Introduction

L'axe principal de ce travail de thèse est l'étude de la dynamique électronique et nucléaire ultrarapide induite par photoionisation en couche de valence de petites molécules polyatomiques analysée au niveau le plus sensible par la photoémission dans le référentiel moléculaire. La méthode des corrélations vectorielles [1,2] utilisée dans ce travail a été développée précédemment dans l'équipe pour l'étude de réactions de simple photoionisation dissociative d'une molécule AB induite par un photon VUV, conduisant à la formation d'un fragment ionique A<sup>+</sup> et d'un photoélectron. Pour une molécule linéaire, si la réaction obéit à l'approximation du recul axial, nous pouvons alors mesurer pour une distribution isotrope de molécules la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD), alors que pour une molécule non linéaire, la photoémission est toujours mesurée dans le référentiel de recul (RFPAD). Le formalisme développé en collaboration avec R. R. Lucchese (Texas A&M) permet de décrire la MFPAD, en termes de cinq fonctions  $F_{N,v}^L(\theta)$  monodimensionnelles qui contiennent toute l'information sur la dynamique de la réaction de photoionisation.

Un des objectifs de ce travail est d'étendre cette approche à la modélisation de la photoémission dans le référentiel moléculaire pour des réactions d'ionisation impliquant plusieurs photons telles que celles mises en œuvre dans les expériences résolues en temps utilisant des impulsions ultra brèves.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier la dynamique d'ionisation multiphotonique induite par excitation par impulsions lasers femtosecondes de la molécule NO<sub>2</sub> choisie comme prototype, conduisant à trois réactions principales : la photoionisation non dissociative, la photoionisation dissociative et la formation de paires d'ions. Le dioxyde d'azote est un polluant atmosphérique très important produit par combustion et impliqué dans le cycle catalytique de l'ozone [3,4]. Cette molécule triatomique et non linéaire présente une photochimie et photodynamique très complexe induite par la présence de différents couplages vibroniques ainsi que de couplages non adiabatiques entre différents états électroniques excités. Elle a motivé de nombreuses études recensées récemment par Wilkinson et Whitaker dans un article de revue [5]. La deuxième partie de ce chapitre introductif présente une revue de la littérature d'intérêt pour les travaux présentés ici.

Les résultats des expériences d'ionisation multiphotonique par excitation à des longueurs d'onde comprises entre 397-405 nm mises en œuvre au cours de la thèse de C. Elkharrat [6] ont motivé d'une part des expériences complémentaires spectralement résolues auprès du rayonnement synchrotron dans la région en énergie d'excitation autour de 12.2-12.4 eV correspondant à l'absorption de 4 photons de 400 nm et d'autre part le développement de nouvelles expériences bénéficiant d'une large accordabilité entre 375 et 430 nm des impulsions femtosecondes en vue de clarifier l'identification des chemins réactionnels multiphotoniques.

Sur le plan expérimental, trois dispositifs ont été utilisés qui sont présentés en détail dans le Chapitre II. Le spectromètre de corrélations vectorielles CV-40, utilisé pour l'étude de l'excitation de NO<sub>2</sub> par rayonnement synchrotron a été installé dans l'enceinte SAPHIRS sur la ligne DESIRS (SOLEIL). Les expériences d'excitation multiphotonique, réalisées auprès du serveur

laser SOFOCKLE, ont été accomplies en utilisant le spectromètre de corrélations vectorielles CELIMENE, développé par l'équipe de M. Simon (Université Pierre et Marie Curie). Finalement, une campagne de mesures complémentaires pour l'étude de la photoionisation non dissociative de  $\text{NO}_2$  par excitation à un photon a été réalisée en utilisant le spectromètre de coïncidences électrons ions (PEPICO) DELICIOUSIII, développé par L. Nahon et G. Garcia (SOLEIL).

La réaction d'ionisation à  $n$  photons d'une molécule polyatomique est caractérisée par  $(n-1)$  transitions entre états intermédiaires résonants ou quasi résonants suivie de l'ionisation à un photon des états excités et alignés. De ce fait, le formalisme, explicité dans ce travail, décrivant la photoémission dans le référentiel de recul pour une réaction de DPI multiphotonique devient très complexe. La méthode proposée afin d'extraire le maximum d'information sur la réaction de photoionisation et de réaliser une comparaison détaillée entre les résultats expérimentaux et les calculs de photoionisation effectués, basée sur une décomposition de la RFPAD multiphotonique en harmoniques azimutales, est présentée en détail dans le Chapitre III. Cette méthode est illustrée dans le Chapitre IV qui présente une interprétation des résultats d'ionisation multiphotonique obtenus précédemment par excitation à des longueurs d'onde voisines de 400 nm et une première comparaison détaillée des RFPADs mesurées et calculées.

Les résultats obtenus pour les réactions de photoionisation et de formation de paires d'ions induites par rayonnement synchrotron qui mettent en évidence le rôle remarquable des états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ], convergeant vers le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) font l'objet du Chapitre V. Ce travail a donné lieu à une publication qui est incluse en annexe.

Le Chapitre VI regroupe les résultats illustrant la dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions induite par impulsions femtosecondes dans le domaine de longueurs d'onde comprises entre 375 et 430 nm. Un schéma d'interprétation des processus dominants est proposé en termes de chemins réactionnels.

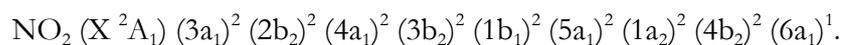
Le Chapitre VII est le résultat d'un séjour de six semaines à UBC, Vancouver dans le groupe du Pr. E. Grant dédié à l'analyse des résultats de spectroscopie à haute résolution des séries s et d d'états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] convergeant vers l'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ).

## I.2 La molécule de dioxyde d'azote

Cette partie propose une revue de certains des très nombreux travaux réalisés sur la molécule de dioxyde d'azote en se focalisant sur les éléments essentiels à la discussion des résultats de cette thèse concernant les processus de photoionisation et de formation de paires d'ions induits par rayonnement synchrotron et par impulsions femtosecondes.

### I.2.1 Etats électroniques de la molécule neutre

La molécule de dioxyde d'azote est une molécule triatomique non linéaire de symétrie  $C_{2v}$  dans l'état fondamental :



L'orbitale de valence  $6a_1$  est une orbitale de caractère anti-liant, responsable de la géométrie pliée de la molécule, alors que l'orbitale  $4b_2$  devient stable lorsque l'angle de pliage augmente [7]. L'équilibre des deux mène pour l'état fondamental NO<sub>2</sub> ( $\text{X}^2\text{A}_1$ ) à un angle de pliage  $\alpha = 134^\circ$  [8].

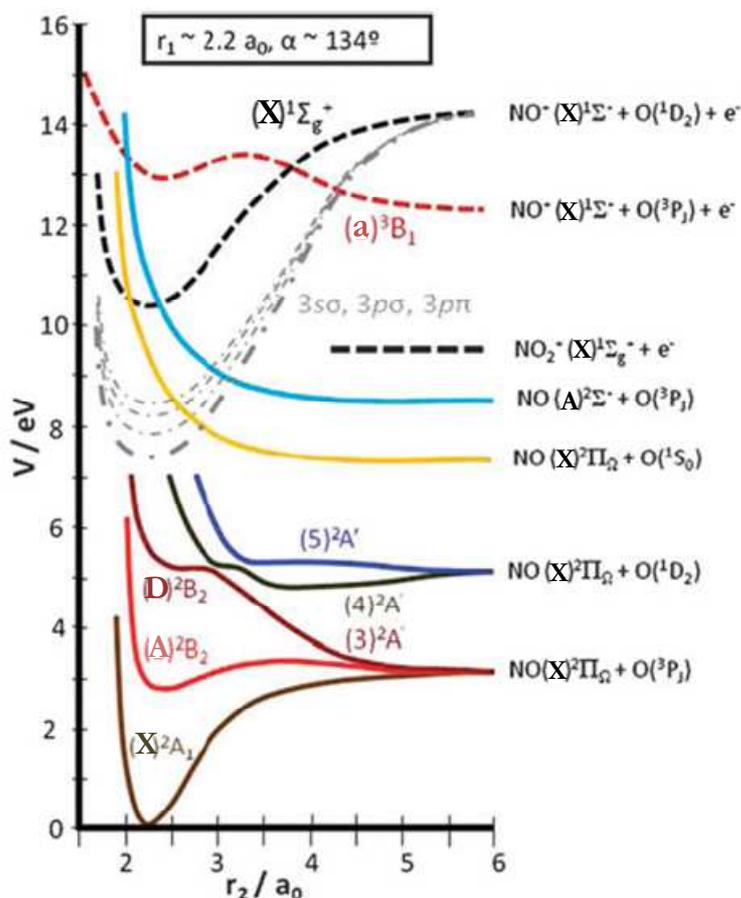


Figure I-1 : Schéma de courbes de potentiel des premiers états électroniques de symétrie A' (dans le groupe de symétrie  $C_s$ ) de la molécule NO<sub>2</sub> (courbes continues) et des deux premiers états électroniques de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (courbes en pointillés) en fonction d'une des deux distances N-O. Trois états de Rydberg ( $3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi$ ) convergeant vers l'état fondamental de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $\text{X}^1\Sigma_g^+$ ) sont également montrés. L'angle de pliage de la molécule ainsi que l'autre distance NO sont fixés aux valeurs de la géométrie d'équilibre ( $\alpha = 134^\circ$  et  $r = 2.2 \text{ \AA}$ ). Figure extraite de la référence [5].

La Figure I-1 montre les courbes de potentiels des premiers états excités de la molécule ainsi que de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) en fonction d'une des deux distances N-O, l'autre distance et l'angle de pliage étant fixés aux valeurs de la géométrie d'équilibre ( $r = 2.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ).

Au et Brion [9] ont mesuré le spectre d'absorption de  $\text{NO}_2$  entre 2 et 200 eV par impact d'électrons. Ils ont plus particulièrement identifié les bandes d'absorption présentes entre 2 et 30 eV. La première bande d'absorption, montrée sur la Figure I-2, est située entre 1.86 et 4.96 eV. Lors de l'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  à des longueurs d'onde comprises entre 375 et 430 nm, l'absorption d'un premier photon mène à l'excitation de la molécule dans cette bande d'absorption.

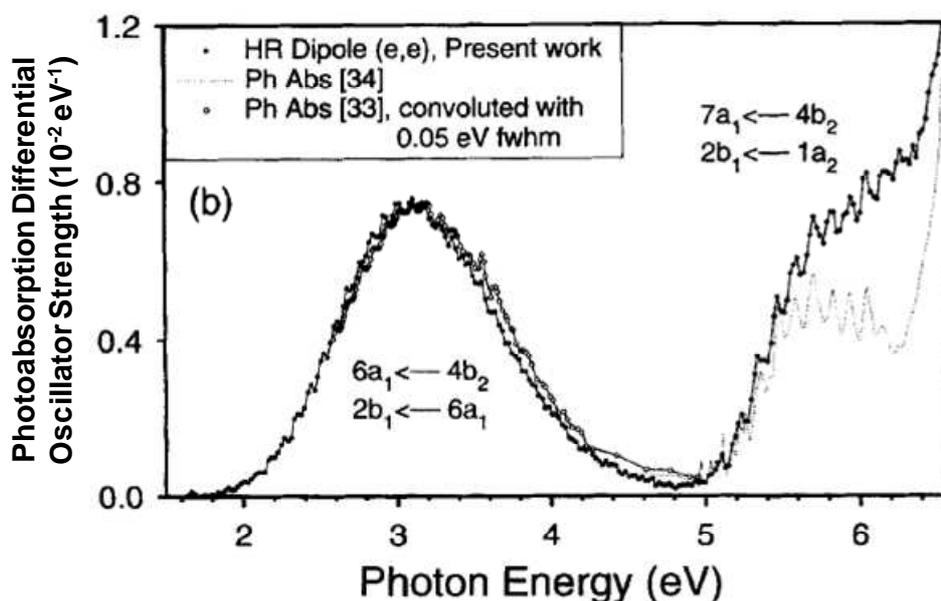


Figure I-2 : Spectre d'absorption de  $\text{NO}_2$  entre 1.6 et 6.6 eV obtenu par spectroscopie de dipôle (e, e) avec une résolution spectrale de 0.05 eV par Au et Brion [9]. La section efficace absolue en mégabarns ( $10^{-18} \text{ cm}^2$ ) peut être obtenue en multipliant la force d'oscillateur par 109.75.

Cette bande d'absorption, mesurée également par d'autres groupes [10,11], est attribuée principalement à l'excitation  $4b_2 \rightarrow 6a_1$ . La transition  $6a_1 \rightarrow 2b_1$  est également autorisée, cependant sa force d'oscillateur, calculée par Gangi et Brunelle [12], est inférieure d'un ordre de grandeur. Ainsi, cette bande correspond majoritairement à la transition  $X^2A_1 \rightarrow A^2B_2$ , et mineurairement à  $X^2A_1 \rightarrow B^2B_1$ . L'état  $A^2B_2$  est fortement couplé à l'état fondamental de la molécule  $X^2A_1$  par une intersection conique entre les deux surfaces de potentiel située à  $\alpha \approx 108^\circ$ ,  $r \approx 1.26 \text{ \AA}$  et à une énergie autour de 1.26 eV [5,13]. De plus, une interaction de type Renner-Teller a lieu entre l'état  $B^2B_1$  et l'état fondamental  $X^2A_1$  [8] rajoutant plus de complexité à cette région d'excitation. La dynamique électronique et nucléaire de cette région a été longuement étudiée. Arasaki et collaborateurs [13–15] ont publié différents travaux traitant l'évolution temporelle dans le domaine femtoseconde de la propagation de paquets d'ondes autour de cette intersection conique. Sanrey et Joyeux [16,17] ont également réalisé des calculs étudiant le transfert de population de l'état  $A^2B_2$  vers l'état fondamental. Ces études suggèrent un transfert de population de l'état  $A^2B_2$  vers l'état fondamental de la molécule par conversion

interne ayant lieu en  $\sim 10$  fs. De plus, plusieurs croisements adiabatiques et non-adiabatiques auraient lieu menant à un état A  $^2B_2$  complètement dépeuplé au bout de  $\sim 100$  fs. Récemment, de nouveaux résultats expérimentaux de spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé résolue en temps ont été publiés décrivant l'évolution du paquet d'onde dans l'intersection conique [18,19].

Limite	Energie (eV)
NO ( $X \ ^2\Pi_{1/2}$ ) + O ( $^3P_2$ )	3.11
NO ( $X \ ^2\Pi_{1/2}$ ) + O ( $^1D_2$ )	5.08
NO ( $A \ ^2\Sigma^+$ ) + O ( $^3P_2$ )	8.59
NO ( $C \ ^2\Pi_{1/2}$ ) + O ( $^3P_2$ )	9.61
NO ( $D \ ^2\Sigma^+$ ) + O ( $^3P_2$ )	9.72

Tableau I-1 : Limites de dissociation de la molécule de NO<sub>2</sub>, issues des références [5,20].

Le Tableau I-1 résume les premières limites de dissociation de la molécule de dioxyde d'azote, menant vers les fragments NO + O ; les limites menant à la formation de O<sub>2</sub> + N ne sont pas incluses et ne seront pas traitées ici. Comme observé sur la Figure I-1, les états électroniques peuplés A  $^2B_2$  et B  $^2B_1$  sont reliés à la première limite de dissociation NO ( $X \ ^2\Pi_{1/2}$ ) + O ( $^3P_2$ ) située à 3.11 eV [20]. Différentes études expérimentales de photodissociation de cette bande d'absorption réalisées par le groupe de Wittig [21–23] ont montré que le temps de vie dépend fortement de l'énergie d'excitation pouvant varier entre  $\sim 50$  ps et  $\sim 80$  fs. Les distributions énergétiques des fragments montrant l'excitation vibrationnelle et rotationnelle du fragment NO ( $X \ ^2\Pi_{1/2}$ ) ainsi que les distributions angulaires dans le laboratoire caractérisées par les paramètres d'asymétrie des fragments ont été mesurées et interprétées en relation avec l'excitation vibrationnelle de la molécule dans l'état excité avant la dissociation [24,25].

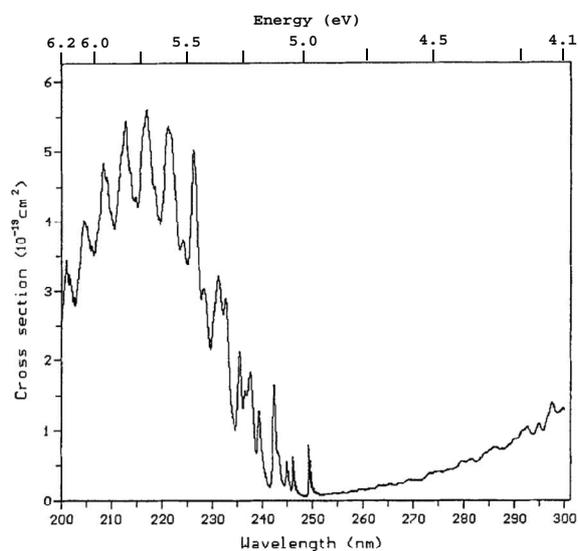


Figure I-3 : Spectre d'absorption entre 4.1 et 6.2 eV mesurée avec un pas de 0.01 nm et une résolution spectrale entre 0.065 et 0.016 nm par Jenouvrier *et al* [26].

L'absorption de deux photons à des longueurs d'onde autour de 400 nm mène à l'excitation de la molécule de NO<sub>2</sub> dans la deuxième bande d'absorption, située entre 4.97 et 6.42 eV, comme observé sur la Figure I-2. Elle est principalement attribuée à l'excitation  $1a_2 \rightarrow 2b_1$  c'est-à-dire de

l'état fondamental  $X^2A_1 \rightarrow D^2B_2$ . Cette bande d'absorption, montrée sur la Figure I-3, a notamment été étudiée par le groupe de Coquart [26]. Les structures diffuses observées, espacées de  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ , ont été assignées à des niveaux vibrationnels excités dans le mode de l'élongation symétrique, dont la durée de vie est très courte. Cela a notamment été étudié par Schinke et collaborateurs [27].

Schinke *et al* [27] ont effectué des calculs de type MRCI (Multi-Reference Configuration Interaction) des surfaces de potentiel des cinq premiers états électroniques de symétrie  $^2A'$  en considérant le groupe de symétrie  $C_s$ . La symétrie  $A'$  dans le groupe  $C_s$  est équivalente aux symétries  $A_1$  et  $B_2$  dans le groupe  $C_{2v}$  alors que la symétrie  $A''$  est équivalente aux symétries  $A_2$  et  $B_1$ . La Figure I-4 montre une sélection de coupes de ces surfaces. On observe notamment l'existence de couplages adiabatiques entre l'état  $D^2B_2$  et les états excités (4)  $^2A'$  et (5)  $^2A'$  ainsi qu'avec l'état  $A^2B_2$ .

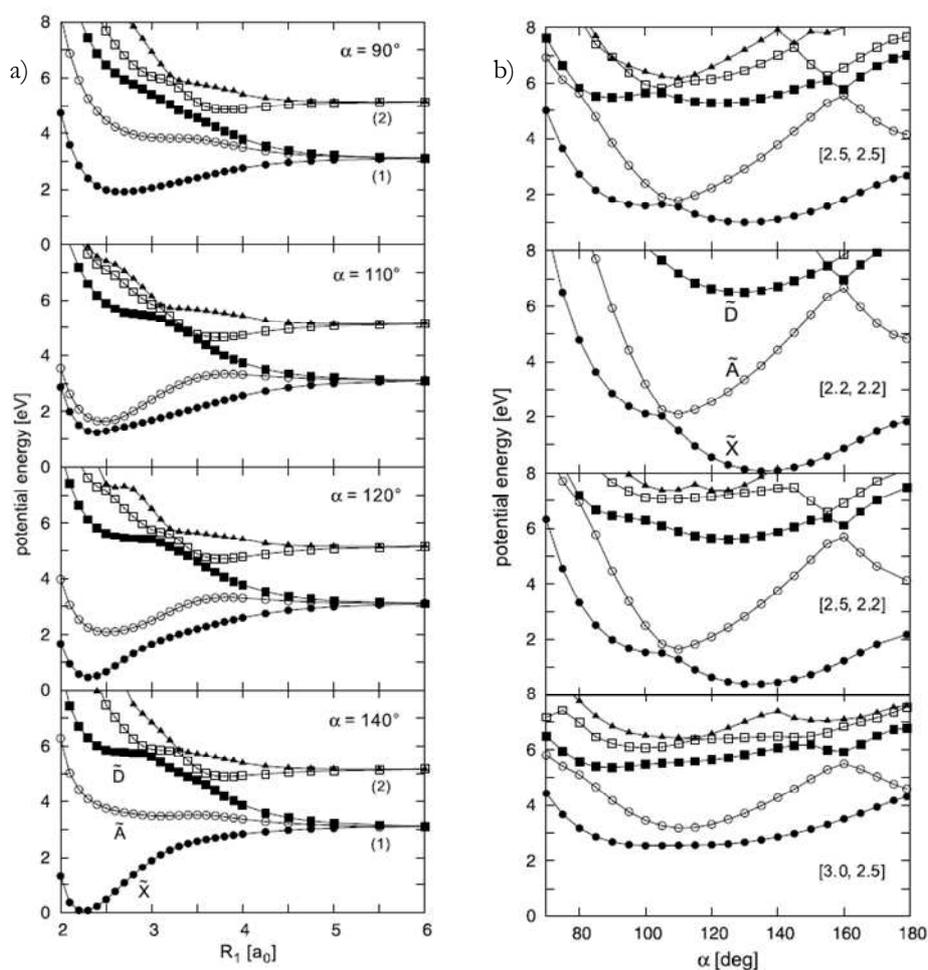


Figure I-4 : Courbes de potentiels des cinq premiers états électroniques de  $\text{NO}_2$  : l'état fondamental  $X^2A_1$  (points noirs), l'état  $A^2B_2$  (cercles), l'état  $D^2B_2$  (carrés noirs), l'état (4)  $^2A'$  (carrés blancs) et l'état (5)  $^2A'$  (triangles noirs) pour (a)

L'état  $D^2B_2$  est relié à la première limite de dissociation  $\text{NO} (X^2\Pi_{1/2}) + \text{O} (^3P_2)$  alors que les états (4)  $^2A'$  et (5)  $^2A'$  sont reliés à la limite de dissociation  $\text{NO} (X^2\Pi_{1/2}) + \text{O} (^1D_2)$ . Les couplages observés permettent ainsi de mieux interpréter la photodissociation dans la deuxième

bande d'absorption, menant aux fragments O (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) et O (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) avec un rendement similaire, comme cela a été observé par Hancock et Morisson dans leur étude de photodissociation de NO<sub>2</sub> à 194 nm par spectroscopie à transformée de Fourier résolue en temps [28].

Tsuji et collaborateurs [29] ont étudié le temps de vie de l'état D <sup>2</sup>B<sub>2</sub> en fonction de l'état vibrationnel peuplé en utilisant trois méthodes spectroscopiques différentes : la fluorescence induite par laser (LIF), la spectroscopie « hole-burning » et la spectroscopie d'excitation de photofragments (PHOFEX). Ils montrent notamment que le temps de vie de l'état D <sup>2</sup>B<sub>2</sub> dans l'état vibrationnel fondamental est de 41 ps alors que pour les niveaux vibrationnellement excités ce temps est alors inférieur à 100 fs. La dissociation de l'état D <sup>2</sup>B<sub>2</sub> vers la première et deuxième limite de dissociation a été étudiée en termes de distributions énergétiques et angulaires des fragments [30,31].

Au dessus de ces deux bandes d'absorption, les différents travaux d'excitation mono et multiphotonique ont mis en évidence une forte densité d'états de Rydberg. A notre connaissance, aucun autre état électronique de NO<sub>2</sub> a été observé en dessous du seuil d'ionisation vertical situé à 11.23 eV [32].

## I.2.2 Etats électroniques de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup>

Nous allons considérer ici uniquement les états électroniques de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> pouvant être peuplés par excitation de la molécule de NO<sub>2</sub> dans les expériences présentées dans ce travail.

L'équipe de Baltzer [32] a mesuré le spectre de photoélectrons pour une énergie de liaison variant entre 10 et 50 eV correspondant à l'excitation de NO<sub>2</sub> en couche de valence en utilisant une lampe à hélium, avec une résolution de 5 meV. La Figure I-5 montre le spectre pour des énergies de liaison comprises entre 10 et 21 eV mesuré en utilisant la raie de l'hélium HeIα à une énergie de photon  $h\nu = 21.22$  eV. Les différentes structures sont attribuées aux états électroniques de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les caractéristiques principales de ces états sont résumées dans les Tableau I-2 et Tableau I-3.

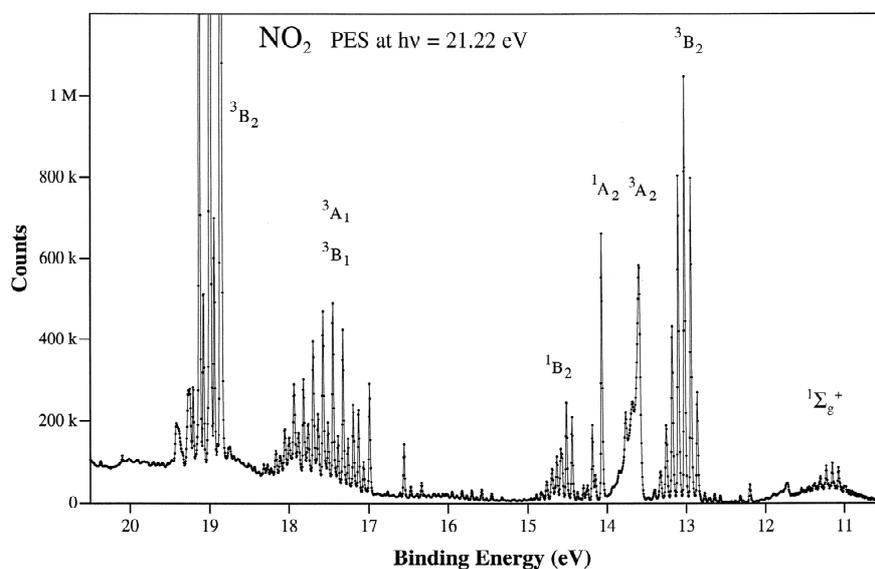


Figure I-5 : Spectre complet de photoélectrons mesuré à  $h\nu = 21.22$  eV [32].

Etat Electronique	Energie de liaison (eV)
X $^1\Sigma_g^+$	10.1-12.3
a $^3B_2$	12.3-13.4
b $^3A_2$	13.4-13.9
A $^1A_1$	13.9-14.3
B $^1B_2$	14.3-15.4
c $^3A_1$ , d $^3B_1$	16.5-18.5
e $^3B_2$	18.5-20

Tableau I-2 : Récapitulatif des premiers états électroniques de l'ion  $\text{NO}_2^+$ . Les énergies de liaison correspondantes dans la région de Franck-Condon associée à l'état fondamental de  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) sont indiquées.

Etat Electronique	Fréquences de vibration (meV)			Temps de vie		Rapport de Branchement	
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_2$	$\tau$	$\text{NO}_2^+$	$\text{NO}^+$
X $^1\Sigma_g^+$	174†	78†	295†	--	--	100	0
a $^3B_2$	79†			0	1350 $\mu\text{s}^+$	100	0
				1	20 $\pm$ 10 $\mu\text{s}^*$	97	3
				2	3.5 $\pm$ 0.5 $\mu\text{s}^*$	70	17.5
				3	0.3 $\pm$ 0.1 $\mu\text{s}^*$	24	65
				4	< 0.15 $\mu\text{s}^*$	6	94
5	--	0	100				
b $^3A_2$	169‡	85†		$\sim 10^{-13}$ s*		0	100
A $^1A_1$	119†	76†	183‡	0.8 $\pm$ 0.3 $\mu\text{s}^*$		30	50
B $^1B_2$	129†	71†	185†	--		0	100

Tableau I-3 : Récapitulatif des caractéristiques principales des premiers états électroniques de  $\text{NO}_2^+$ .  $\nu_1$  représente le mode d'élongation,  $\nu_2$  le mode de pliage et  $\nu_3$  le mode d'élongation asymétrique. † : valeurs provenant de [33] ; ‡ : valeurs provenant de [32]. \* : valeurs provenant de [34] et + : valeur provenant de [35]. Les rapports de branchement proviennent également de [34].\* : Temps de vie pour le niveau vibrationnel fondamental.

L'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), linéaire, et iso-électronique avec la molécule de dioxyde de carbone dans l'état fondamental, est formé par ionisation d'un électron de l'orbitale  $6a_1$  de  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ). A l'équilibre, l'angle de pliage a été estimé à  $\alpha = 180.0^\circ$  et la distance internucléaire à  $r_{\text{NO}} = 1.121 \text{ \AA}$  [36]. Il est important de noter que le potentiel adiabatique d'ionisation est très différent du potentiel d'ionisation vertical correspondant à l'ionisation dans la région de Franck-Condon associée à l'état fondamental, dû au changement de géométrie important entre  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) de géométrie pliée et l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), linéaire. Ce changement de géométrie induit en effet une complexité supplémentaire à la photochimie de la molécule. L'étude sur l'ionisation vers cet état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) par absorption d'un photon VUV, réalisée au cours de ce travail et présentée dans le chapitre V, a en effet mis en évidence l'existence de différents mécanismes de photoionisation ainsi que de fortes déviations par rapport au profil Franck-Condon prédit [32].

Le potentiel d'ionisation de NO<sub>2</sub> a été déterminé à 9.78 eV par le groupe de Watanabe [37] en mesurant les coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde par méthode photoélectrique. Il a été ensuite remesuré avec une meilleure précision par le groupe de Grant [38] par excitation résonante à trois photons ; ils ont obtenu IP (NO<sub>2</sub>) = 77320 ± 20 cm<sup>-1</sup>, c'est-à-dire 9.586 ± 0.002 eV.

Le spectre de photoélectrons de cet état mesuré par radiation HeIα est présenté sur la Figure I-6.

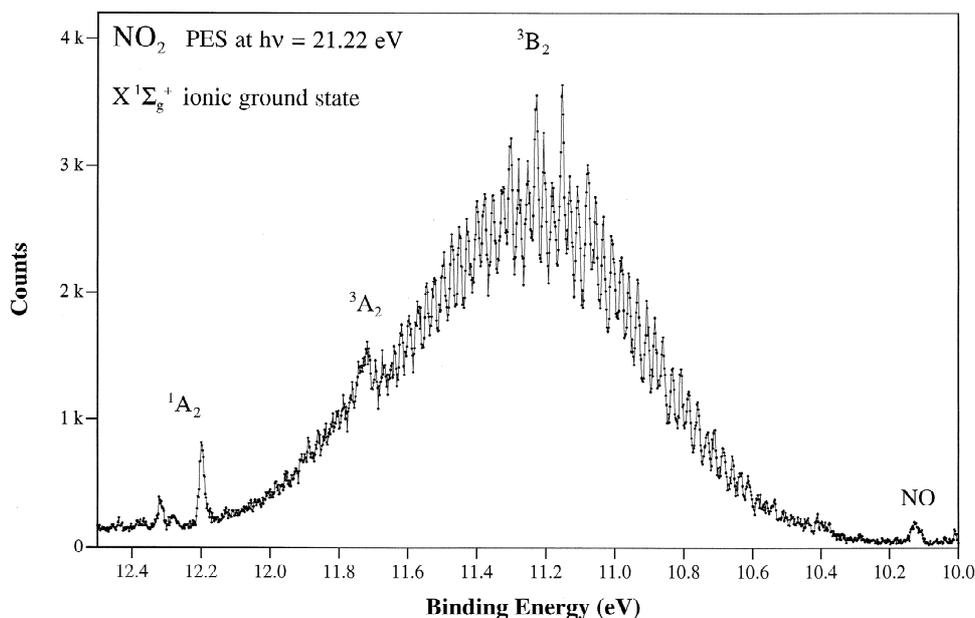


Figure I-6 : Spectre de photoélectrons attribué à l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) mesuré par la radiation HeIα [32]. Les autres états électroniques identifiés sont présents dû à l'excitation avec la radiation HeIβ à 23.086 eV.

Ce spectre montre une bande qui s'étend entre 10.2 et 12.4 eV, avec un maximum à 11.2 eV, le centre de la région de Franck-Condon associé à l'état fondamental NO<sub>2</sub> (X <sup>2</sup>A<sub>1</sub>) de la molécule. Les structures résolues, séparées de 25 meV, ne peuvent pas être attribuées à l'excitation de l'ion dans les modes propres de vibration (pliage, élongation symétrique ou antisymétrique). Jarvis et collaborateurs [33] ont étudié cet état par spectroscopie à haute résolution ZEKE. La Figure I-7 montre un zoom entre 9.5 et 11 eV du spectre mesuré. Les structures résolues sont interprétées comme des résonances de Fermi 1 : 2 entre les modes de vibration d'élongation symétrique et de pliage. Le spectre simulé incluant l'effet de ces résonances, également présenté sur la Figure I-7, est en bon accord avec le spectre mesuré.

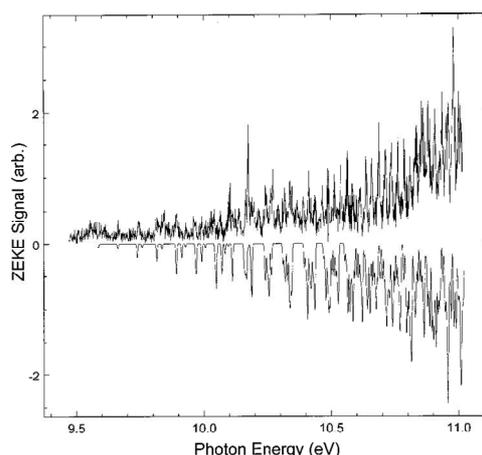


Figure I-7 : Zoom du spectre ZEKE de photoionisation de  $\text{NO}_2$  près du seuil de photoionisation adiabatique mesuré par Jarvis et al [33] (haut) et spectre simulé d'ionisation à un photon incluant des combinaisons de modes de pliage et d'élongation symétrique (bas).

Le premier état excité de l'ion ( $a^3B_2$ ), de géométrie pliée, est formé par excitation d'un électron de l'orbitale  $4b_2$  de  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ). A l'équilibre, l'angle de pliage a été estimé à  $\alpha = 121.17^\circ$  et la distance internucléaire à  $r_{\text{NO}} = 1.21 \text{ \AA}$  [36]. La Figure I-8 présente le spectre de photoélectrons de cet état. Il montre l'excitation vers les niveaux vibrationnels  $v'_2$  de 0 à 8 dans le mode de pliage. La photoionisation dissociative de  $\text{NO}_2$  par ionisation vers l'état ( $a^3B_2$ ) a été étudiée au cours de ce travail, les résultats sont présentés dans le chapitre V.

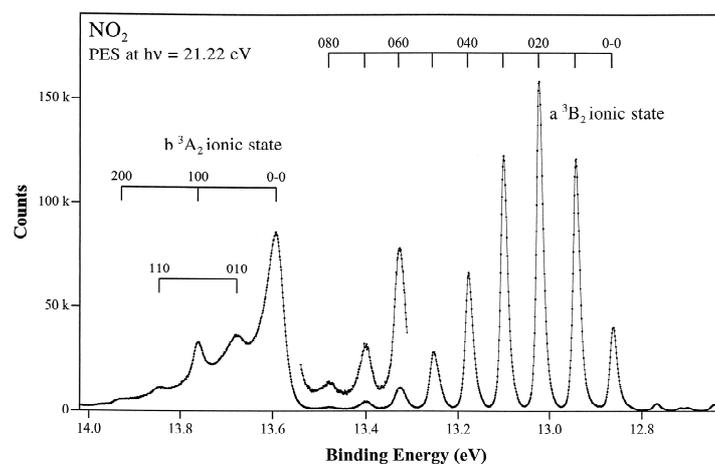


Figure I-8 : Spectre de photoélectrons mesurée entre 12.6 et 14 eV, correspondant aux états  $a^3B_2$  et  $b^3A_2$  par la radiation  $\text{HeI}\alpha$  à  $h\nu = 21.22 \text{ eV}$  [32]. L'attribution des pics aux différents niveaux vibrationnels est indiquée.

Hirst [36] a effectué des calculs de type MRCI des surfaces de potentiels des premiers états électroniques de  $\text{NO}_2^+$ . Afin d'avoir une vision d'ensemble de ces états, la Figure I-9 présente les coupes de surfaces de potentiel en fonction de la distance N-O d'une des liaisons, l'autre distance étant fixée à  $1.22 \text{ \AA}$ , pour deux angles de pliage de la molécule :  $\alpha = 180^\circ$  et  $\alpha = 120^\circ$ . On remarque notamment la présence de croisements évités entre les états  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $a^3B_2$  et  $b^3A_2$ . Le croisement évité observé entre l'état fondamental de l'ion et le premier état excité est particulièrement discuté dans le chapitre IV, du fait de son rôle possible dans les effets non Franck-Condon observés dans la photoionisation de  $\text{NO}_2$ .

Le Tableau I-4 montre les premières limites de dissociation de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> menant à la formation des fragments NO<sup>+</sup> + O. Comme nous pouvons l'observer sur la Figure I-9, les états NO<sub>2</sub><sup>+</sup> a<sup>3</sup>B<sub>2</sub> et b<sup>3</sup>A<sub>2</sub> sont reliés à la première limite de dissociation alors que l'état fondamental X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> ainsi que les états A<sup>1</sup>A<sub>2</sub> et B<sup>1</sup>B<sub>2</sub> tendent vers la deuxième limite de dissociation. On note que l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) est complètement non dissociatif.

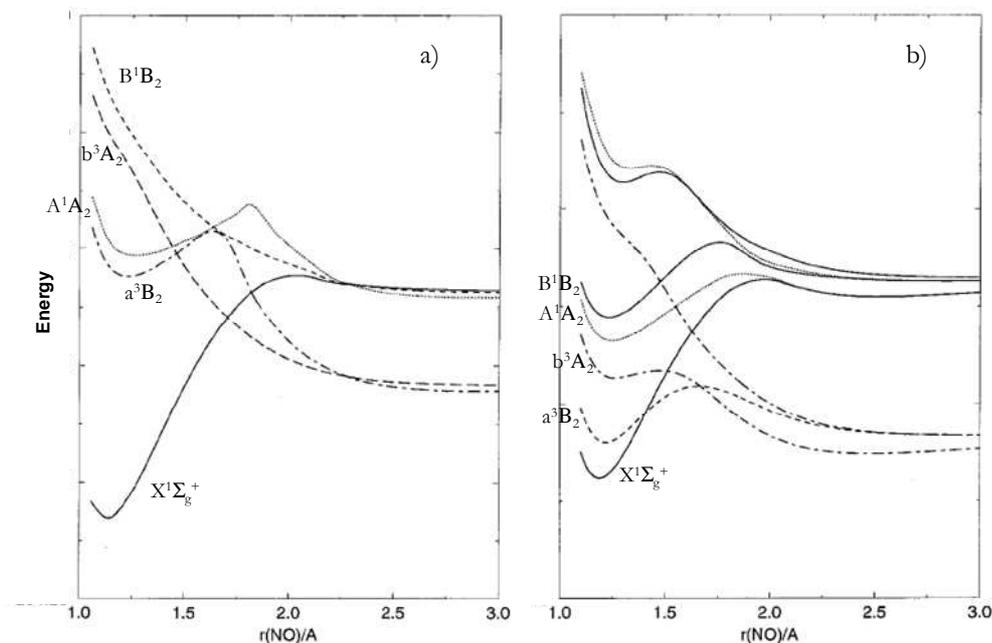


Figure I-9 : Surfaces de potentiel des premiers états électroniques de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> en fonction d'une des deux distance N-O, l'autre distance est fixée à 1.22 Å, pour a)  $\alpha = 180^\circ$  et b)  $\alpha = 120^\circ$ .

Limite	Produits	Energie (eV)
L <sub>1</sub>	NO <sup>+</sup> (X <sup>1</sup> Σ, $\nu = 0$ ) + O ( <sup>3</sup> P)	12.38
	NO <sup>+</sup> (X <sup>1</sup> Σ, $\nu = 1$ ) + O ( <sup>3</sup> P)	12.67
	NO <sup>+</sup> (X <sup>1</sup> Σ, $\nu = 2$ ) + O ( <sup>3</sup> P)	12.96
L <sub>2</sub>	NO <sup>+</sup> (X <sup>1</sup> Σ, $\nu = 0$ ) + O ( <sup>1</sup> D)	14.35
L <sub>3</sub>	NO <sup>+</sup> (X <sup>1</sup> Σ, $\nu = 0$ ) + O ( <sup>1</sup> S)	16.57

Tableau I-4 : Limites de dissociation de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> issues des références [5,39].

Eland et Karlsson [32] ont étudié la photoionisation dissociative de NO<sub>2</sub> à un photon en utilisant une méthode de coïncidence électron ion (PEPICO). Le spectre de photoélectrons provenant des événements coïncidents sélectionnés (NO<sup>+</sup>, e) et (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) formés par excitation avec la radiation He1α a été rapporté. Ils ont en particulier montré que les niveaux vibrationnels  $\nu_2 = 0$  et 1 de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a<sup>3</sup>B<sub>2</sub>) sont non dissociatifs, le premier niveau majoritairement dissociatif étant  $\nu_2 = 3$ . Si nous considérons une transition verticale, le seuil de photoionisation dissociative de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a<sup>3</sup>B<sub>2</sub>) est ainsi situé à 13.09 eV. De plus, les temps de vie des différents états électroniques excités ont été estimés par comparaison des largeurs spectrales observées avec des simulations de type Monte Carlo considérant un déclin monoexponentiel. Les résultats sont inclus dans le Tableau I-3. Nous remarquons que l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a<sup>3</sup>B<sub>2</sub>) est un état

métastable, en particulier pour les niveaux vibrationnels les plus bas, le temps de vie diminuant fortement lorsque l'excitation vibrationnelle augmente. Cela est reflété sur les coupes de surfaces de potentiel, Figure I-9, par une barrière autour de  $r_{\text{NO}} \approx 1.7 \text{ \AA}$ . Au contraire, l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $b^3A_2$ ) présente un temps de vie de  $\sim 100 \text{ fs}$ . De ce fait, il a été choisi par l'équipe corrélations vectorielles pour étudier la PID de  $\text{NO}_2$  et mesurer pour la première fois les distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul RFPAD [39].

### I.2.3 Etats de Rydberg dans $\text{NO}_2$

La Figure I-10 présente le spectre d'absorption en fonction de l'énergie de photon entre 7 et 15 eV mesuré par Au et Brion [9]. En dessous du seuil de photoionisation, les structures observées sont attribuées à l'excitation d'états de Rydberg convergeant vers l'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), notamment aux transitions  $6a_1 \rightarrow 3s$  et  $3p$ . Eqvist et collaborateurs [40] ont publié une étude des états de Rydberg de la molécule par spectroscopie de pertes d'énergie (EELS). Le spectre de perte d'énergie par impact d'électrons, mesuré entre 2 et 20 eV montre deux structures attribuées aux transitions  $6a_1 \rightarrow 3s\sigma$  et  $3p\sigma$ . Ritchie et Walsh [41] ont également mesuré le spectre d'absorption dans cette région où les raies prédominantes observées, situées autour de  $\sim 8.6 \text{ eV}$ , ont été attribuées à la transition de l'état fondamental vers l'état de Rydberg  $6a_1 \rightarrow 3p\sigma^2\Sigma_u^+$ . Lors de l'excitation multiphotonique à 400 nm par impulsions femtosecondes, l'absorption de 3 photons mène à l'excitation de la molécule dans cette région. Le rôle de ces états de Rydberg convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) dans les réactions de PID et PIND est discuté dans le chapitre IV.

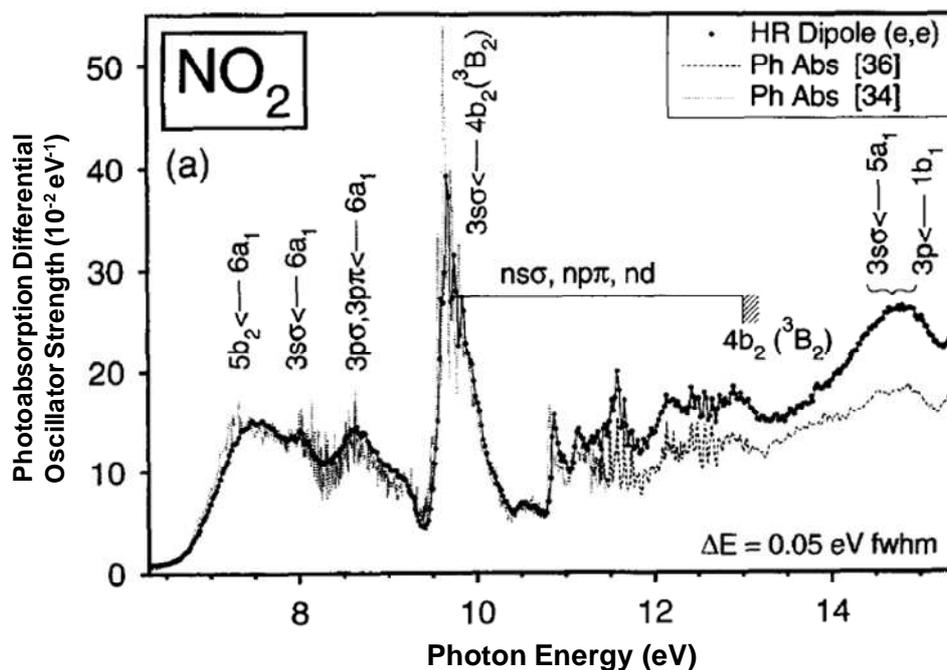


Figure I-10 : Spectre d'absorption de  $\text{NO}_2$  entre 9 et 15 eV, obtenue avec une résolution spectrale de 0.05 eV [9].

Les états de Rydberg convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) ont largement été étudiés par l'équipe de Grant par excitation multiphotonique résonante à haute-résolution en utilisant une source laser nanoseconde. L'excitation à un photon mène à l'excitation de l'état  $A^2B_2$  dans la

première bande d'absorption, suivie d'une interconversion vers des niveaux vibrationnellement excités de NO<sub>2</sub> (X <sup>2</sup>A<sub>1</sub>). De ce fait, différentes géométries de la molécule peuvent être alors explorées, permettant l'excitation d'états de Rydberg faiblement excités de géométrie linéaire convergeant vers NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>). Les facteurs de Franck-Condon d'une transition verticale à un photon entre l'état fondamental de la molécule, pliée, et ces états ne sont pas favorables du fait du changement de géométrie important. L'excitation résonante à deux photons permet ainsi de peupler des états non accessibles à un photon. Ils ont ainsi étudié l'état de Rydberg 6a<sub>1</sub> → 3pσ <sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, en mesurant le spectre d'absorption par excitation à deux photons [42–44]. L'utilisation d'un troisième photon mène à l'ionisation de la molécule. L'existence de séries nsσ, ndσ et ndπ d'états de Rydberg autoionisants convergeant vers NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) vibrationnellement excité a ainsi été mise en évidence [45–47]. Différents travaux ont montré que la probabilité d'autoionisation vibrationnelle de ces états dépend du mode vibrationnel excité [48–50]. En effet, l'autoionisation des états de Rydberg vibrationnellement excités dans le mode d'élongation symétrique est remarquablement plus favorable que pour le mode de pliage. Les constantes rotationnelles et vibrationnelles de ces états de Rydberg, et de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) ont également pu être mesurées [51]. Les séries de Rydberg convergeant vers l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) (001), excité dans le mode de pliage, ont été étudiées, au cours de ce travail, dans le cadre d'une collaboration avec Prof. E. Grant, afin de mieux connaître ces états de Rydberg impliqués dans la photoionisation multiphotonique autour de 400 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre VII.

Différents travaux expérimentaux d'excitation de la molécule de NO<sub>2</sub> à 400 nm ont montré un possible couplage de ces états de Rydberg 3sσ et 3pσ avec un état répulsif menant à la dissociation de la molécule vers la première limite L<sub>1</sub> [52–54].

Au dessus du potentiel d'ionisation de la molécule, des états de Rydberg convergeant vers l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a <sup>3</sup>B<sub>2</sub>), correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale 4b<sub>2</sub> sont présents. Une première série de transitions correspondant à 4b<sub>2</sub> → 4sσ excités dans le mode de pliage de ν<sub>2</sub> = 0 à ν<sub>2</sub> = 6 a été mise en évidence parmi d'autres par Eqvist et al [40]. Cette série a également été observée sur les spectres d'absorption mesurés par plusieurs groupes [9,37,55,56].

Morioka et collaborateurs [57] ont mesuré le spectre d'absorption de NO<sub>2</sub> entre 7.74 eV et 20 eV par rayonnement synchrotron avec une résolution spectrale de 0.3 Å. Le spectre d'absorption montre entre autres les progressions vibrationnelles dans le mode de pliage de plusieurs états de Rydberg 4b<sub>2</sub> → 4s, 5s, 6s, 7s, 8s, 4p, 5p, 6p, 3d, 4d, 5d, 6d convergeant vers NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a <sup>3</sup>B<sub>2</sub>), situés entre 11.3 et 13.05 eV.

La participation de ces états de Rydberg dans la formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O) par excitation multiphotonique autour de 400 nm a été discuté précédemment [58]. De plus, le rôle de ces états dans la formation de la paire d'ions (NO<sup>+</sup>, O) et dans la photoionisation non dissociative induite par un photon VUV a été mis en évidence et sera discuté dans le chapitre V.

D'autres états de Rydberg ont été également observés. Une liste non-exhaustive inclut : des séries ns et nd correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale 4b<sub>2</sub> convergeant vers l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (B <sup>1</sup>B<sub>2</sub>), vibrationnellement excitées [40,57] ; l'état 3pσ par excitation d'un électron de l'orbitale 1a<sub>2</sub> convergeant vers l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (A <sup>1</sup>A<sub>2</sub>) [32,37,40] ; les séries ns et np de l'excitation

d'un électron de l'orbitale  $1b_1$  convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $d^3B_1$ ) [57] ainsi que les séries np et nd de l'excitation d'un électron de l'orbitale  $3b_2$  convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $e^3B_2$ ) [40,56].

### I.2.4 Processus de fragmentation dans $\text{NO}_2$ : Formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ )

La première mise en évidence de la formation de paires d'ions ( $\text{Pi}$ ) a été réalisée par Kratzat grâce à des mesures de rendement d'ions  $\text{O}^-$  en fonction de l'énergie d'excitation en utilisant un spectromètre d'ions négatifs [59,60]. La Figure I-11 présente ce spectre de rendement d'ions  $\text{O}^-$  mesuré en fonction de l'énergie d'excitation variant entre 10.5 eV, et 15.5 eV. On observe le seuil d'apparition de la paire d'ions à  $\sim 10.92$  eV, en accord avec le seuil thermochimique. Celui-ci est donné par :  $E_D + \text{IP}(\text{NO}) - \text{EA}$ , où  $E_D$  est l'énergie minimale de dissociation de  $\text{NO}_2$ ,  $E_D = 3.11$  eV,  $\text{IP}(\text{NO})$ , l'énergie d'ionisation de  $\text{NO}$ ,  $\text{IP}(\text{NO}) = 9.26$  eV, et  $\text{EA}$ , l'affinité électronique,  $\text{EA} = 1.48$  eV ; il peut ainsi être estimé à 10.890 eV.

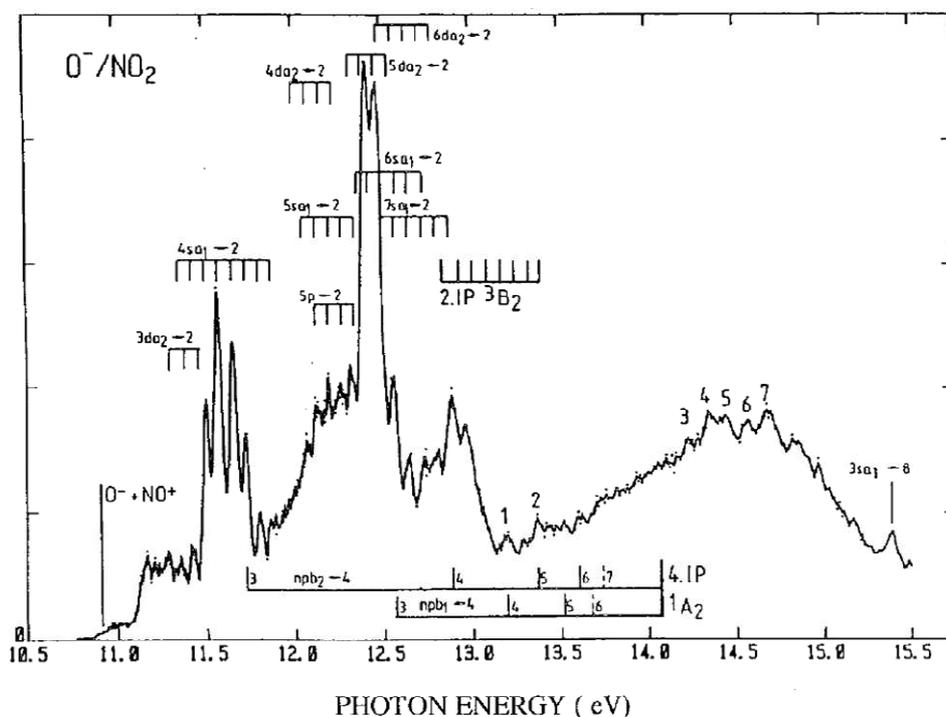


Figure I-11 : Spectre de rendement d'ions  $\text{O}^-$  en fonction de l'énergie d'excitation entre 10.5 et 15.5 eV, provenant des références [59,60].

Les différentes structures observées ont été attribuées à l'excitation d'états de Rydberg, se prédissociant ensuite vers la formation de paire d'ions. En accord avec le travail de Morioka [57], les raies les plus intenses peuvent être assignées aux états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] convergeant vers le premier état excité  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ). En particulier, le doublet prédominant à 12.45 eV peut être attribué aux transitions  $4b_2 \rightarrow 5d$  et/ou  $4b_2 \rightarrow 6d$ . De plus, on remarque les structures bien résolues autour de 11.5 eV correspondant à la transition  $4b_2 \rightarrow 4s\sigma$ , excité vibrationnellement dans le mode de pliage  $\nu_2 = 2-6$ .

L'équipe « Corrélations Vectorielles » a publié en 2010 une étude sur la formation de la paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) par excitation à 4 photons polarisés linéairement ou circulairement à 397 et 405

nm. Ce processus représente autour de 16-18 % par rapport à l'ensemble des processus de photoionisation. Ce rapport de branchement (BR) est en effet particulièrement important par rapport au BR de l'ordre de 0.5 %, mesuré lors de l'excitation de NO<sub>2</sub> à un photon [59–61]. Cet article discute plus particulièrement les différents chemins réactionnels menant à la formation de Pi.

Les distributions en énergie cinétique des fragments (KER) mesurées pour les événements coïncidents (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) (Figure I-12) montrent des structures résolues correspondant à l'excitation vibrationnelle de NO<sup>+</sup> (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) de  $\nu = 0$  à  $\nu = 4-5$ .

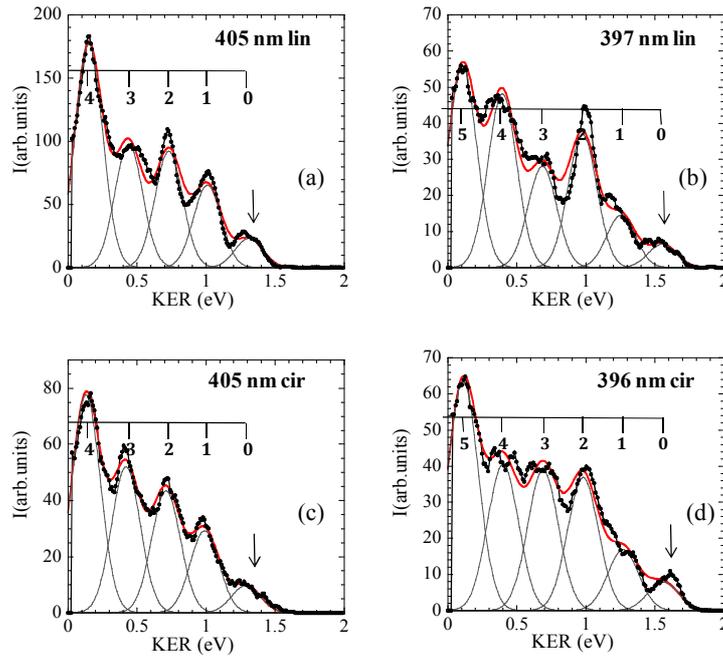


Figure I-12 : Distributions en KER des fragments NO<sup>+</sup> et O<sup>-</sup> (courbe et points noirs) à 405 et 397 nm, en polarisation linéaire (a, b) et à 405 et 396 nm, en polarisation circulaire (c, d). Les spectres sont ajustés (courbe rouge) par une série de Gaussiennes de largeur commune (courbes noirs). Figure extraite de [58].

Pour toutes les longueurs d'onde, la probabilité de formation de paires d'ions augmente fortement lorsque le niveau vibrationnel de NO<sup>+</sup> (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) augmente. Cela montre un transfert de l'énergie en excès favorisé vers les degrés de liberté internes de la molécule au détriment de l'énergie translationnelle. De plus, l'intensité relative des différents niveaux vibrationnels change avec la longueur d'onde d'excitation. Nous observons en particulier une forte augmentation relative du niveau  $\nu = 2$  à 397 nm en polarisation linéaire (Figure I-12) contrairement à la prédominance de  $\nu = 4$  à 405 nm.

La largeur à mi hauteur des pics,  $\Delta\text{KER} \geq 200$  meV, est bien supérieure à la convolution de la largeur spectrale (90 meV) et de la résolution du spectromètre. En outre, des structures bimodales sont observées à 397 et 396 nm, lors de l'utilisation de lumière polarisée linéairement et circulairement. Ces observations peuvent être interprétées comme le résultat de la superposition de l'excitation cohérente de plusieurs états de Rydberg de la série [R\*(4b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>]. En effet, une largeur spectrale de 90 meV permettrait par exemple l'excitation simultanée des états 4b<sub>2</sub> → 6s ( $\nu_2 = 2$ ) et 4b<sub>2</sub> → 4d ( $\nu_2 = 5,6$ ) à 397 nm. L'excitation rotationnelle du fragment NO<sup>+</sup> (<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>,  $\nu$ ) pourrait également être invoquée.

Les distributions angulaires mesurées pour les différentes longueurs d'onde et caractérisées par les quatre paramètres d'asymétrie  $\beta_2$ ,  $\beta_4$ ,  $\beta_6$  et  $\beta_8$  sont reportées et analysées dans ce travail (Tableau I-5). Les distributions angulaires très anisotropes sont une première indication de la dissociation rapide des états excités de  $\text{NO}_2$  impliqués dans le processus par rapport à l'échelle de temps de rotation moléculaire.

Dans le formalisme développé en collaboration avec R. R. Lucchese, quatre types de transitions sont considérés pour une molécule de symétrie  $C_{2v}$ , comme  $\text{NO}_2$  : lorsque le moment de transition est perpendiculaire au plan de la molécule (type 1), lorsqu'il est parallèle à l'axe reliant les deux atomes d'oxygène (type 2), lorsqu'il est parallèle à l'axe principal de symétrie (axe  $C_2$ ) (type 3) et finalement, lorsque le moment de transition est parallèle à la direction de recul de l'ion, associé à l'excitation vibrationnelle de la molécule dans le mode d'élongation asymétrique (type 4). La distribution angulaire résulte alors d'une combinaison de transitions, d'un ou plusieurs types parmi les quatre considérés, entre états résonants ou presque résonants (voir chapitre III).

Les valeurs expérimentales des paramètres d'asymétrie peuvent ainsi être comparées aux valeurs théoriques caractérisant les distributions angulaires modélisées. Trois chemins réactionnels principaux sont pris en compte dans la discussion notés : [2222] (qu'on peut également noter [2, 2, 2, 2]), correspondant à quatre transitions de type 2 entre états électroniques de symétrie  $A_1$  et  $B_2$ , [2224] (ou [2, 2, 2, 4]) impliquant l'existence d'une dynamique nucléaire après l'absorption de trois photons qui mène à une géométrie asymétrique de la molécule et [222-p5] (ou [2, 2, 2p-5]), pour lequel le chemin réactionnel inclut une transition à deux photons.

Processus (Polarisation linéaire)	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\alpha$ pour [2222]- [2224]- [2344]-[222p-5]
405 nm	2.83(0.03)	1.37(0.02)	0.17(0.04)	14 - 22 - 28 - 18.5
$\nu=4$	2.67(0.05)	1.19(0.04)	0.17(0.05)	12 - 32 - 37 - 19
$\nu=3$	2.81(0.06)	1.23(0.06)	0.06(0.07)	9 - 27 - 33 - 14
$\nu=2$	2.87(0.08)	1.32(0.07)	0.08(0.08)	12 - 23 - 30 - 15
$\nu=0,1$	3.14(0.07)	1.89(0.07)	0.34(0.07)	35 - 4 - 7.5 - 35
397 nm	2.86(0.03)	1.47(0.04)	0.25(0.03)	18 - 19 - 24.5 - 22
$\nu=5$	2.56(0.07)	1.11(0.06)	0.16(0.07)	14 - 37 - 42 - 22
$\nu=4$	2.75(0.06)	1.23(0.06)	0.04(0.06)	9 - 29 - 35 - 16
$\nu=3$	2.91(0.09)	1.53(0.08)	0.42(0.09)	24 - 17 - 21 - 28
$\nu=2$	3.11(0.08)	1.87(0.07)	0.43(0.08)	35 - 6 - 6.5 - 36
$\nu=0,1$	3.05(0.07)	1.79(0.06)	0.39(0.07)	31 - 7 - 10.5 - 32

Tableau I-6 : Paramètres d'asymétrie des fragments  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}^-$  pour les deux longueurs d'onde utilisées 405 et 397 nm en polarisation linéaire, pour l'ensemble du KER et en fonction du niveau vibrationnel sélectionné du fragment  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ). Le coefficient  $\alpha$  décrit la déviation standard entre le fit des données expérimentales et des modèles [2222], [2224], [2344] et [222p-5]. Tableau extrait de [58].

Le Tableau I-6 résume les paramètres d'asymétrie mesurés à 405 et 397 nm en polarisation linéaire uniquement, ainsi que les valeurs de  $\alpha$ , la déviation standard entre le fit des données expérimentales et chaque modèle. La valeur de  $\beta_8$  étant de l'ordre de la déviation standard, n'est pas indiquée sur ce tableau. Comme nous pouvons l'observer, le chemin [2222] est bien en accord avec les résultats pour  $\nu = 2, 3$  et 4 à 405 nm et pour  $\nu = 4$  et 5 à 397 nm tandis que le chemin [2224] décrit bien les résultats pour  $\nu = 0$  et 1 à 405 nm et  $\nu = 0, 1, 2$  à 397 nm.

Le calcul des surfaces de potentiel d'états intermédiaires ainsi que des moments de transition entre ces différents états a permis une meilleure interprétation des chemins réactionnels. L'absorption d'un premier photon mène à l'excitation de l'état fondamental X ( $^2A_1$ ) vers l'état A ( $^2B_2$ ) premier état excité, région où se trouve l'intersection conique largement étudiée [18], par une transition dite de type 2. Le calcul des moments de transition indique que l'absorption d'un deuxième photon menant à une transition de type 2 ou type 4 est également la plus favorable. Ces deux premières transitions conduisent donc à un fort alignement de la molécule avec la liaison N-O dans la direction de la polarisation de la lumière, pour une polarisation linéaire. La probabilité pour que le moment de transition de l'absorption d'un troisième et/ou quatrième photon soit orienté perpendiculairement à la lumière est donc très faible. C'est pourquoi les transitions de type 1 et 3 ne sont pas considérées pour la suite, en accord avec les résultats expérimentaux. Après l'absorption d'un premier photon excitant la molécule vers l'état A ( $^2B_2$ ), il est également intéressant de considérer une étape consistant en l'absorption de deux photons, dont les moments de transition sont également favorables.

L'absorption de trois photons mène à la population d'un état excité dont la fonction d'onde à l'angle d'équilibre de la molécule se mélange fortement avec des états de Rydberg de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$ , convergeant vers l'état fondamental de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $^1\Sigma_g^+$ ). En particulier, les états  $6a_1 \rightarrow 3p\pi$  ( $A_1$ ) et  $6a_1 \rightarrow 3p\sigma$  ( $B_2$ ) seraient les meilleurs candidats. L'absorption d'un dernier photon mènerait à l'excitation d'un de ces états vers une région de forte densité d'états superexcités de NO<sub>2</sub>. Les deux états menant à la formation de Pi présentent des minima à de grandes distances internucléaires en comparaison avec des états de valence. Ils présenteraient donc un fort caractère répulsif dans la région de FC. La formation de Pi pourrait avoir lieu soit en peuplant directement ces deux états soit par couplage avec les états de Rydberg  $[R^*(4b_2)^{-1}]$ .

Comme nous l'expliquons dans le chapitre III, une transition de type 4 implique une augmentation de l'angle d'équilibre de la molécule ou de la distance internucléaire d'une liaison N-O. Suite à l'absorption de trois photons par des transitions de type 2, cette dynamique nucléaire serait possible grâce au couplage entre l'état excité peuplé et les états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$ .

### 1.2.5 Dynamique de relaxation des états excités de NO<sub>2</sub> résolue en temps sondée par photoionisation

La dynamique de relaxation d'états excités de NO<sub>2</sub>, sondée par ionisation des fragments, a été étudiée dans plusieurs expériences de type pompe sonde résolues en temps dans le domaine femtoseconde. Pour un délai pompe-sonde nul, l'expérience met alors en jeu des réactions de

photoionisation dissociative et non dissociative résultant de l'excitation multiphotonique, qui peuvent se comparer aux résultats présentés dans ce travail.

Plusieurs expériences de ce type, couplées à l'utilisation d'un spectromètre imageur de vitesses d'ions ou d'électrons (VMI) ont été réalisées par exemple par Eppink *et al* [62], Form *et al* [63] et Cireasa *et al* [64] à des longueurs d'onde de 400 nm et 266 nm. Les différents processus observés ont été discutés en termes de spectres d'énergie des photoélectrons ou des fragments en fonction du délai pompe-sonde. Pour une pompe à 400 nm, deux chemins réactionnels principaux ont été mis en évidence : le chemin (3 + 1') pour lequel l'excitation à trois photons de 400 nm mène à l'excitation des états de Rydberg convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $^1\Sigma^+$ ) ionisés ensuite par un photon de 266 nm ainsi que le chemin (1 + 2') pour lequel un photon de 400 nm excite la molécule dans l'état  $A^2B_2$ , ionisée ensuite par deux photons de 266 nm. L'étude de la dissociation vers la limite  $\text{NO}$  ( $A^2\Sigma^+$ ) +  $\text{O}$  ( $^3P$ ) par absorption de deux photons pompe à 269 nm impliquant les mêmes séries de Rydberg suggère la contribution d'autres chemins réactionnels en compétition.

L'équipe de Hayden (Davies *et al*) [65,66] a réalisé les premières expériences d'imagerie 3D en coïncidence photoion-photoélectron portant sur l'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  à 375.3 nm par technique pompe-sonde, en utilisant des impulsions dont la durée est de 100 fs. Dans ces études, la photoionisation est utilisée comme sonde de la dynamique de dissociation de la molécule vers la limite :  $\text{NO}$  ( $C^2\Pi$ ) +  $\text{O}$  ( $^3P$ ).

Leur première étude montre l'évolution du diagramme de corrélation des énergies cinétiques KECD ( $E_e$ , KER) des événements ( $\text{NO}^+$ , e) en fonction du retard entre l'impulsion pompe et sonde, variant entre 0 fs et 10 ps. Ces KECD sont montrés sur la Figure I-13 .

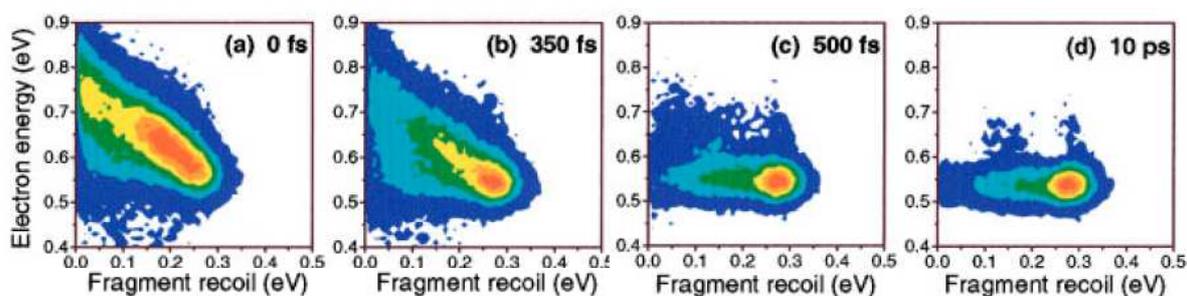


Figure I-13 : Diagrammes de corrélation des énergies cinétiques KECD ( $E_e$ , KER) des événements ( $\text{NO}^+$ , e) en fonction du retard de l'impulsion sonde qui varie entre 0 fs et 10 ps, provenant de la référence [65].

Lorsque le délai est compris entre 0 et 350 fs (Figure I-13 (a) et (b)), la structure observée est placée sur une diagonale autour de ( $E_e = 0.62$  eV et KER = 0.20 eV) de pente 1 tel que l'énergie cinétique totale est constante alors que pour de long délais variant entre 500 fs et 10 ps (Figure I-13 (c) et (d)), un processus principal à énergie fixe ( $E_e = 0.54$  eV et KER = 0.28 eV) est observé. Dans le mécanisme proposé, l'excitation à trois photons de  $\text{NO}_2$  peuple une surface potentielle répulsive corrélée asymptotiquement à la limite de dissociation  $\text{NO}$  ( $C^2\Pi$ ) +  $\text{O}$  ( $^3P$ ) situé à  $E_D = 9.61$  eV. L'impulsion sonde ionise alors le fragment moléculaire  $\text{NO}$  vers  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ). Pour les longs délais, la dissociation de la molécule est complète, le temps de vie a ainsi été estimé à  $\sim 500$  fs. L'énergie cinétique des fragments, KER = 0.28 eV correspond en

effet à l'énergie cinétique produite par la dissociation après l'excitation à trois photons ( $KER = h\nu (3 \text{ phot.}) - E_D$ ). De même, l'énergie du photoélectron,  $E_e = 0.54 \text{ eV}$ , correspond bien à l'énergie en excès de l'ionisation à un photon de NO ( $C^2\Pi$ ) vers  $NO^+ (X^1\Sigma^+)$ . Pour les courts délais, l'ionisation a lieu alors que la molécule est encore en train de se dissocier. La large distribution en KER ( $KER = 0 - 0.3 \text{ eV}$ ) reflète l'ionisation de molécules de différente distance internucléaire O-NO. La durée de l'impulsion de 100 fs permettrait ainsi de peupler une gamme de valeurs de la distance O-NO.

Leur deuxième publication sur ce sujet [66] montre l'évolution de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel de recul de la molécule (RFPAD) en fonction du retard appliqué entre l'impulsion pompe et sonde, montrés sur la Figure I-14.

A  $t = 0 \text{ fs}$  (Figure I-14 (a)), la forte asymétrie observée met en évidence que l'ionisation a lieu avant une possible rotation du fragment moléculaire. Elle est également attribuée à l'interférence d'ondes partielles paires et impaires. De plus, les auteurs suggèrent que les deux lobes observés à  $\theta \approx 30^\circ$  sont le résultat de la contribution d'ondes partielles  $f$ . Les calculs, réalisés par Wang *et al* [67] de RFPAD de l'ionisation de NO ( $C^2\Pi$ ) ont montré la contribution majoritaire d'ondes partielles paires  $s$  et  $d$ . La RFPAD mesurée est interprétée comme le résultat de l'émission du photoélectron dans un potentiel fortement non sphérique créé par la présence de l'atome d'oxygène caractérisé par une combinaison d'ondes partielles paires et impaires. Pour le retard pompe-sonde  $t = 350$  et  $500 \text{ fs}$ , la liaison O-NO est fortement allongée au moment de l'ionisation, l'émission du photoélectron devient moins asymétrique. De plus, pour les longs retards  $t = 1$  et  $10 \text{ ps}$ , la RFPAD peu asymétrique reflète la rotation du fragment NO avant l'ionisation.

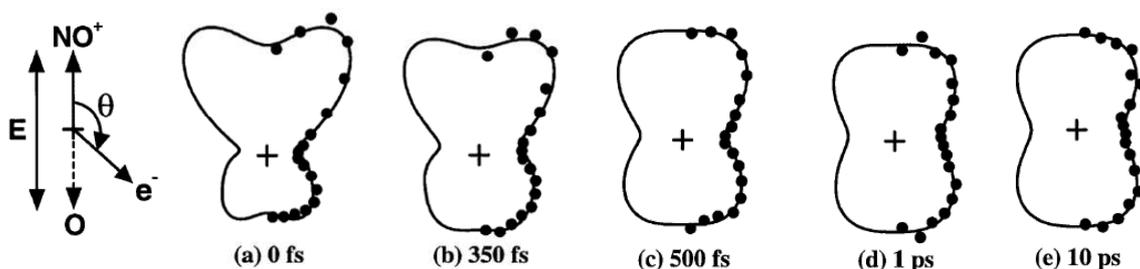


Figure I-14 : Evolution de la RFPAD en fonction du retard pompe-sonde variant entre 0 fs et 10 ps, sous forme de coupes 1D, provenant de la référence [66], tracée pour une direction de recul parallèle à la polarisation de la lumière.  $\theta$  représente l'angle polaire entre la direction d'émission du photoélectron et la direction de recul. Les données expérimentales sont représentées par des points, la courbe en trait continu représente le fit des données en utilisant les polynômes de Legendre.

L'équipe de Janssen [68] a également étudié l'ionisation multiphotonique de NO<sub>2</sub> par technique pompe-sonde à deux couleurs (400 et 266 nm) et en utilisant une technique d'imagerie 3D en coïncidence photoion-photoélectron. Les réactions d'ionisation non dissociative et d'ionisation dissociative ont été étudiées respectivement en termes de spectre de photoélectrons et diagrammes de corrélation en énergie électron-ion, en fonction du délai pompe-sonde. Les différents chemins réactionnels possibles sont également discutés.

La Figure I-15 montre les diagrammes de corrélation en énergie électron-ion pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e). De plus, la Figure I-16 (a) montre l'évolution du spectre de PE associé en fonction du délai pompe sonde.

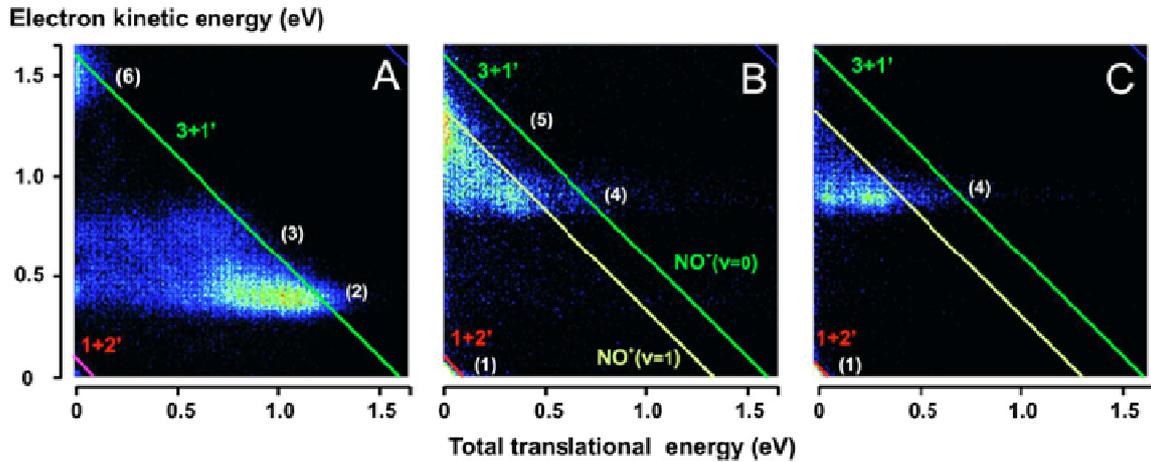


Figure I-15 : KECD des événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e) en fonction de l'énergie de PE selon l'axe des ordonnées, et la distribution en KER selon l'axe des abscisses. A) pour un délai de 0 fs, b) pour un délai de 500 fs et c) pour un délai de 1750 fs. La droite verte indique la position de la première limite de dissociation ( $L_1$  à  $h\nu = 12.38$  eV) lorsqu'on suppose un chemin réactionnel (3+1') menant à une énergie d'excitation totale  $h\nu = 13.93$  eV. Figure issue de Vredenburg *et al* [68].

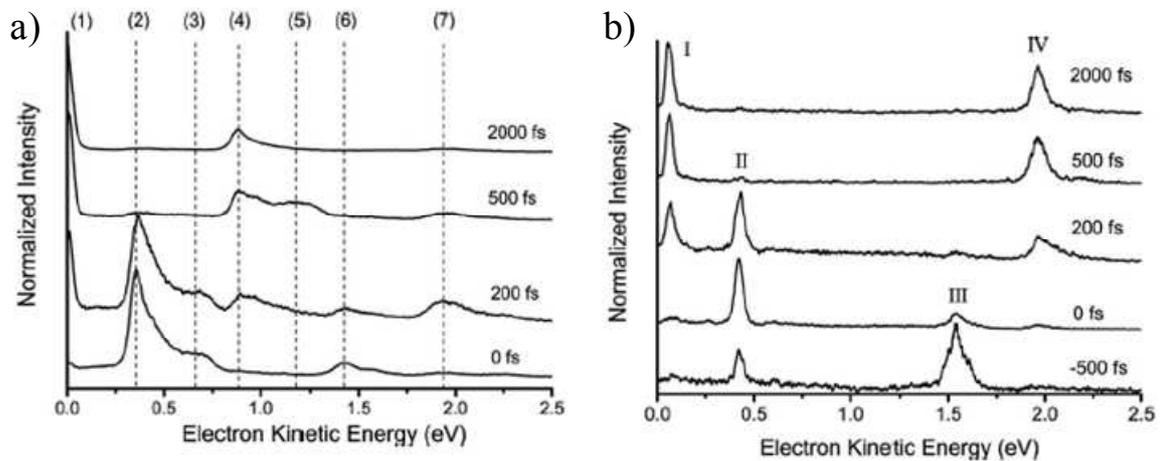


Figure I-16 : Spectres de photoélectrons en fonction du délai pompe sonde a) pour les événements ( $\text{NO}^+$ , e) et b) pour les événements ( $\text{NO}_2^+$ , e). Un délai positif, indique que l'impulsion à 269 nm est retardée alors qu'un retard négatif indique que l'impulsion à 400 nm est retardée. Figures issues de la référence [68].

Quatre processus principaux, nommés (2), (3) et (6), pour la photoionisation dissociative (PID) et II pour la photoionisation non-dissociative (PIND) sont observés à  $t = 0$  fs présentant des similitudes avec les processus observés lors des expériences d'excitation multiphotonique à 400 nm présentées dans le Chapitre IV. Le processus dominant de PID (2), caractérisé par un paramètre d'asymétrie  $\beta_e \approx 0.8$ , est attribué à la photoionisation directe ( $3 \times 400 \text{ nm} + 1 \times 266 \text{ nm}$ ) vers l'état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $b^3A_2$ ) qui se dissocie rapidement vers la première limite de dissociation. Le processus II de PIND, caractérisé par un paramètre d'asymétrie  $\beta_e \approx 0.3$ , est

attribué à un chemin d'excitation (1x400 nm + 2'x266 nm), c'est-à-dire à l'excitation par 2 photons de l'état de Rydberg  $3p\pi$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  qui converge vers l'état fondamental NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $X^1\Sigma_g^+$ ) puis l'absorption de 1 photon de 266 nm qui photoionise cet état vers l'état fondamental NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Certaines des RFPADs reportées pour les processus de PID à t = 0 fs présentent, comme celle mesurée par Davies *et al*, une forte asymétrie « backward-forward ».

## Références Bibliographiques

- [1] Lafosse, A., Lebech, M., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Jagutzki, O., Spielberger, L., et al., Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the VUV range: Strong anisotropies in electron emission from spatially oriented NO molecules, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
- [2] Lebech, M., Houver, J. C., and Dowek, D., Ion-electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [3] Wayne, R. P. (ed), Chemistry of atmospheres, 2nd edition, (1993).
- [4] Rowland, F. S., and Molina, M. J., Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys.* **13**, 1 (1975).
- [5] Wilkinson, I., and Whitaker, B. J., Some remarks on the photodynamics of NO<sub>2</sub>, *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **106**, 274 (2010).
- [6] Elkharrat, C., Ph. D. Thesis, *Dynamique de photoionisation et de photofragmentation de petites molécules non linéaires*, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, (2010).
- [7] Walsh, A. D., 466. The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH<sub>2</sub> molecules, *J. Chem. Soc. Resumed* 2260 (1953).
- [8] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volumen III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold Company), (1966).
- [9] Au, J. W., and Brion, C. E., Absolute oscillator strengths for the valence-shell photoabsorption (2-200 eV) and the molecular and dissociative photoionization (11-80 eV) of nitrogen dioxide, *Chem. Phys.* **218**, 109 (1997).
- [10] Vandaele, A. C., Hermans, C., Simon, P. C., Carleer, M., Colin, R., Fally, S., et al., Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-section from 42 000 cm<sup>-1</sup> to, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **59**, 171 (1998).
- [11] Merienne, M. F., Jenouvrier, A., Coquart, B., and Lux, J. P., The NO<sub>2</sub> Absorption Spectrum. IV: The 200–400 nm Region at 220 K, *J. Atmospheric Chem.* **27**, 219 (1997).
- [12] Gangi, R. A., and Burnelle, L., Electronic Structure and Electronic Spectrum of Nitrogen Dioxide. II. Configuration Interaction and Oscillator Strengths, *J. Chem. Phys.* **55**, 843 (2003).
- [13] Arasaki, Y., and Takatsuka, K., Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO<sub>2</sub> conical intersection, *Chem. Phys.* **338**, 175 (2007).
- [14] Arasaki, Y., Takatsuka, K., Wang, K., and McKoy, V., Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
- [15] Arasaki, Y., Wang, K., McKoy, V., and Takatsuka, K., Nuclear and electron dynamics from femto- and subfemto-second time-resolved photoelectron angular distributions, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* **45**, (2012).
- [16] Sanrey, M., and Joyeux, M., Quantum mechanical and quasiclassical investigations of the time domain nonadiabatic dynamics of NO<sub>2</sub> close to the bottom of the X-2 A(1)-A B-2(2) conical intersection, *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).

- [17] Sanrey, M., and Joyeux, M., Slow periodic oscillations in time domain dynamics of NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).
- [18] Woerner, H. J., Bertrand, J. B., Fabre, B., Higuët, J., Ruf, H., Dubrouil, A., et al., Conical Intersection Dynamics in NO<sub>2</sub> Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy, *Science* **334**, 208 (2011).
- [19] Ruf, H., Handschin, C., Ferre, A., Thire, N., Bertrand, J. B., Bonnet, L., et al., High-harmonic transient grating spectroscopy of NO<sub>2</sub> electronic relaxation, *J. Chem. Phys.* **137**, (2012).
- [20] Jost, R., Nygard, J., Pasinski, A., and Delon, A., The photodissociation threshold of NO<sub>2</sub>: Precise determination of its energy and density of states, *J. Chem. Phys.* **105**, 1287 (1996).
- [21] Ionov, S., Brucker, G., Jaques, C., Chen, Y., and Wittig, C., Probing the NO<sub>2</sub>-]no+o Transition-State Via Time-Resolved Unimolecular Decomposition, *J. Chem. Phys.* **99**, 3420 (1993).
- [22] Bezel, I., Stolyarov, D., and Wittig, C., Unimolecular reaction rate constants of NO<sub>2</sub> just above D-0, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10268 (1999).
- [23] Bezel, I., Ionov, P., and Wittig, C., Photoinitiated unimolecular decomposition of NO<sub>2</sub>: Rotational dependence of the dissociation rate, *J. Chem. Phys.* **111**, 9267 (1999).
- [24] Demyanenko, A. V., Dribinski, V., Reisler, H., Meyer, H., and Qian, C. X. W., Product quantum-state-dependent anisotropies in photoinitiated unimolecular decomposition, *J. Chem. Phys.* **111**, 7383 (1999).
- [25] Reid, S. A., and Reisler, H., Unimolecular reaction of NO<sub>2</sub>: Overlapping resonances, fluctuations, and the transition state, *J. Phys. Chem.* **100**, 474 (1996).
- [26] Jenouvrier, A., Coquart, B., and Merienne, M. F., The NO<sub>2</sub> absorption spectrum .3. The 200-300 nm region at ambient temperature, *J. Atmospheric Chem.* **25**, 21 (1996).
- [27] Schinke, R., Grebenshchikov, S. Y., and Zhu, H., The photodissociation of NO<sub>2</sub> in the second absorption band: Ab initio and quantum dynamics calculations, *Chem. Phys.* **346**, 99 (2008).
- [28] Hancock, G., and Morrison, M., The 193 nm photolysis of NO<sub>2</sub>: NO( $\nu$ ) vibrational distribution, O(1D) quantum yield and emission from vibrationally excited NO<sub>2</sub>, *Mol. Phys.* **103**, 1727 (2005).
- [29] Tsuji, K., Ikeda, M., Awamura, J., Kawai, A., and Shibuya, K., Vibrational level dependence of lifetime of NO<sub>2</sub> in the (D)over-tilde(2)B(2) state, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 601 (2003).
- [30] Whitaker, B. J., and Wilkinson, I., Photodissociation of NO(2) in the (2)(2)B(2) state: A slice imaging study and reinterpretation of previous results, *J. Chem. Phys.* **129**, (2008).
- [31] Brouard, M., Cireasa, R., Clark, A. P., Preston, T. J., and Vallance, C., The photodissociation dynamics of NO<sub>2</sub> at 308 nm and of NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 226 nm, *J. Chem. Phys.* **124**, (2006).
- [32] Baltzer, P., Karlsson, L., Wannberg, B., Holland, D. M. P., MacDonald, M. A., Hayes, M. A., et al., An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of the NO<sub>2</sub> molecule, *Chem. Phys.* **237**, 451 (1998).
- [33] Jarvis, G. K., Song, Y., Ng, C. Y., and Grant, E. R., A characterization of vibrationally and electronically excited NO<sub>2</sub><sup>+</sup> by high-resolution threshold photoionization spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **111**, 9568 (1999).

- [34] Eland, J. H. D., and Karlsson, L., Dissociative photoionisation of NO<sub>2</sub> up to 26 eV, *Chem. Phys.* **237**, 139 (1998).
- [35] Shibuya, K., Suzuki, S., Imamura, T., and Koyano, I., Dissociation of state-selected NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ions studied by threshold photoelectron-photoion coincidence techniques, *J. Phys. Chem. A* **101**, 685 (1997).
- [36] Hirst, D. M., Ab initio potential energy surfaces for excited states of the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular ion and for the reaction of N<sup>+</sup> with O-2, *J. Chem. Phys.* **115**, 9320 (2001).
- [37] Nakayama, T., Kitamura, M. Y., and Watanabe, K., Ionization Potential and Absorption Coefficients of Nitrogen Dioxide, *J. Chem. Phys.* **30**, 1180 (1959).
- [38] Haber, K. S., Zwanziger, J. W., Campos, F. X., Wiedmann, R. T., and Grant, E. R., Direct Determination of the Adiabatic Ionization-Potential of No<sub>2</sub> by Multiresonant Optical-Absorption, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 58 (1988).
- [39] Toffoli, D., Lucchese, R. R., Lebeck, M., Houver, J. C., and Doweck, D., Molecular frame and recoil frame photoelectron angular distributions from dissociative photoionization of NO(2), *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).
- [40] Edqvist, O., Lindholm, E., Selin, L. E., Åsbrink, L., Kuyatt, C. E., Mielczarek, S. R., et al., Rydberg series of small molecules VIII. Photoelectron spectroscopy and electron spectroscopy of NO<sub>2</sub>, *Phys. Scr.* **1**, 172 (1970).
- [41] Ritchie, R. K., and Walsh, A. D., The 1650-1350 Å Absorption Spectrum of Nitrogen Dioxide, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **267**, 395 (1962).
- [42] Tapper, R., Whetten, R., Ezra, G., and Grant, E., The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation, *J. Phys. Chem.* **88**, 1273 (1984).
- [43] Bigio, L., Tapper, R., and Grant, E., The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation, *J. Phys. Chem.* **88**, 1271 (1984).
- [44] Knickelbein, M., Haber, K., Bigio, L., and Grant, E., High-Resolution 2-Photon Spectroscopy of the No<sub>2</sub>3p-Sigma-2-Sigma+u(000) Rydberg State, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 51 (1986).
- [45] Campos, F., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No<sub>2</sub> - Rovibronic Interactions, Autoionization, and L-Uncoupling in the (100) Manifold, *J. Chem. Phys.* **93**, 2308 (1990).
- [46] Campos, F., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No<sub>2</sub> .2. Vibrational-Mode Selectivity in the Competition Between Predissociation and Autoionization, *J. Chem. Phys.* **93**, 7731 (1990).
- [47] Campos, F., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No<sub>2</sub> .3. /Delta-Nu/-Greater-Than-1 Autoionization and Vibronic Coupling, *J. Chem. Phys.* **94**, 5897 (1991).
- [48] Bryant, G., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No<sub>2</sub> .4. Trends in the Mode Dependence of Vibrational Autoionization Via Asymmetric Stretch Versus Symmetrical Stretch and Bend, *J. Chem. Phys.* **96**, 4827 (1992).
- [49] Bell, P., Aguirre, F., Grant, E. R., and Pratt, S. T., Mode-dependent vibrational autoionization of NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **119**, 10146 (2003).

- [50] Bell, P., Aguirre, F., Grant, E. R., and Pratt, S. T., Mode dependent vibrational autoionization of Rydberg states of NO<sub>2</sub>. II. Comparing the symmetric stretching and bending vibrations, *J. Chem. Phys.* **120**, 2667 (2004).
- [51] Bryant, G., Jiang, Y., Martin, M., and Grant, E., Rovibrational Structure of No<sub>2</sub><sup>+</sup> and State-to-State Dynamics in the High-Resolution Threshold Photoionization of No<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **101**, 7199 (1994).
- [52] Whitaker, B. J., Wilkinson, I., Garcia, I. A., Hamard, J. B., and Blanchet, V., The photodissociation of NO(2) by visible and ultraviolet light, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15766 (2010).
- [53] Irimia, D., Petsalakis, I. D., Theodorakopoulos, G., and Janssen, M. H. M., Coherent Oscillatory Femtosecond Dynamics in Multichannel Photodynamics of NO<sub>2</sub> Studied by Spatially Masked Electron Imaging, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3157 (2010).
- [54] Petsalakis, I. D., Theodorakopoulos, G., and Child, M. S., The Rydberg states of NO<sub>2</sub>: Vibrational autoionization of the nd sigma states, *J. Chem. Phys.* **115**, 10394 (2001).
- [55] Price, W. C., Simpson, D. M., and Norrish, R. G. W., The absorption spectra of nitrogen dioxide, ozone and nitrosyl chloride in the vacuum ultra-violet, *Trans. Faraday Soc.* **37**, 106 (1941).
- [56] Tanaka Y., J. A. S., Higher Ionization Potential of NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **36**, 2493 (1962).
- [57] Morioka, Y., Masuko, H., Nakamura, M., Sasanuma, M., and Ishiguro, E., Absorption spectrum and absorption coefficients of NO<sub>2</sub> in the vacuum ultraviolet region, *Can. J. Phys.* **56**, 962 (1978).
- [58] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO<sub>2</sub> Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [59] Kratzat, M., Ph. D. Thesis, *Dissoziative Photoionisation und Ionenpaarbildung bei H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und OCS*, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, (1984).
- [60] Berkowitz, J., Photoion-pair formation, in *VUV Soft X-Ray Photoionis.*, **Chapter 8**, Plenum Press: New York, (Becker, U., Shirley, D.), p. 263 (1996).
- [61] Marggi Poullain, S., Veyrinas, K., Billaud, P., Lebech, M., Picard, Y. J., Lucchese, R. R., et al., The role of Rydberg states in photoionization of NO<sub>2</sub> and (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) ion pair formation induced by one VUV photon, *J. Chem. Phys.* **139**, 044311 (2013).
- [62] Eppink, A. T. J. B., Whitaker, B. J., Gloaguen, E., Soep, B., Coroiu, A. M., and Parker, D. H., Dissociative multiphoton ionization of NO<sub>2</sub> studied by time-resolved imaging, *J. Chem. Phys.* **121**, 7776 (2004).
- [63] Form, N. T., Whitaker, B. J., Poisson, L., and Soep, B., Time-resolved photoion and photoelectron imaging of NO<sub>2</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2925 (2006).
- [64] Cireasa, R., Hamard, J.-B., Maury, C., and Blanchet, V., Imaging fast relaxation dynamics of NO<sub>2</sub>, *Phys. Scr.* **80**, 048106 (2009).
- [65] Davies, J. A., LeClaire, J. E., Continetti, R. E., and Hayden, C. C., Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics, *J. Chem. Phys.* **111**, 1 (1999).

- [66] Davies, J. A., Continetti, R. E., Chandler, D. W., and Hayden, C. C., Femtosecond time-resolved photoelectron angular distributions probed during photodissociation of NO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5983 (2000).
- [67] Wang, K., Mckoy, V., and Rudolph, H., Rotationally Resolved Photoelectron-Spectra in (2+1) Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization of NO Via the C-2-Pi Rydberg State, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 490 (1994).
- [68] Vredenburg, A., Roeterdink, W. G., and Janssen, M. H. M., Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging of multiphoton multichannel photodynamics in NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **128**, (2008).





**Chapitre II. Corrélations  
Vectorielles pour l'étude de la  
photofragmentation à un et  
plusieurs photons**

## Chapitre II. Corrélations Vectorielles pour l'étude de la photofragmentation à un et plusieurs photons.....31

<b>Introduction .....</b>	<b>33</b>
<b>II.1 Méthode des Corrélations Vectorielles : Le double spectromètre des vitesses .....</b>	<b>34</b>
II.1.1 La focalisation .....	35
II.1.2 Les détecteurs sensibles en position .....	37
<b>II.2 Sources de lumière et jets supersoniques.....</b>	<b>39</b>
II.2.1 Sources de lumière .....	39
II.2.1.A Synchrotron SOLEIL : ligne DESIRS.....	39
II.2.1.B SOFOCKLE .....	41
II.2.2 Enceintes et jets supersoniques.....	44
<b>II.3 Acquisition des données et caractérisation des signaux.....</b>	<b>50</b>
II.3.1 Mise en forme et caractérisation des signaux .....	50
II.3.2 Chronologie de l'acquisition des événements.....	52
II.3.3 Le programme d'acquisition .....	53
II.3.4 Particularités des mesures sur les paires d'ions :.....	57
II.3.5 Contrôle du taux de coïncidences et des corrélations électron-ion .....	59
<b>II.4 Traitement des données.....</b>	<b>62</b>
II.4.1 Observables énergétiques et angulaires .....	62
II.4.2 Détermination de la résolution .....	65
II.4.2.A Fonction d'appareil .....	65
II.4.2.B La simulation .....	67
<b>II.5 DELICIOUS III.....</b>	<b>68</b>
Références Bibliographiques.....	71

## Introduction

La méthode des corrélations vectorielles, décrite en détail dans ce chapitre, consiste ici à mesurer en coïncidence les vecteurs vitesses d'un électron et du fragment ionique issus d'un même événement de simple photoionisation (PI) dissociative :  $AB \rightarrow A^+ + B + e$ . Cette méthode a été adaptée pour l'étude de réaction de formation de paire d'ions où deux fragments ioniques  $A^+$  et  $B^-$  sont formés et détectés en coïncidence. Ainsi, trois types de réactions ont été étudiés dans ce travail :

- ✓ La photoionisation dissociative (PID) :  $AB \rightarrow A^+ + B + e$
- ✓ La photoionisation non dissociative (PIND) :  $AB \rightarrow AB^+ + e$
- ✓ La formation de paire d'ions (Pi) :  $AB \rightarrow A^+ + B^-$ .

Pour cela, nous utilisons un double spectromètre de vitesses basé sur deux détecteurs sensibles en temps et en position (DSP) afin de mesurer le temps de vol et la position d'impact des deux particules issues du même événement physique.

Les expériences ont été réalisées auprès de deux sources lumineuses différentes : d'une part, le rayonnement synchrotron à SOLEIL sur la ligne DESIRS a été utilisé pour l'étude de ces trois types réactions par excitation à un photon de la molécule de dioxyde d'azote. Ces résultats démontrant le rôle prépondérant d'états de Rydberg convergeant vers le premier état excité de  $NO_2^+$  sont présentés dans le chapitre V. D'autre part, les expériences d'excitation multiphotonique à une couleur de la molécule  $NO_2$ , présentées dans le chapitre VI, ont été accomplies auprès du laser femtoseconde SOFOCKLE au CEA Saclay dans le cadre d'une collaboration avec C. Cornaggia. L'accordabilité en longueur d'onde étendue au domaine entre 375 et 430 nm a permis d'étudier la dépendance spectrale des trois réactions (PID, PIND, Pi), précédemment identifiées pour une longueur d'onde voisine de 400 nm [1,2], afin d'élucider les différents mécanismes réactionnels mis en jeu. Les propriétés principales de ces deux sources de lumières sont présentées dans une première partie de ce chapitre.

Trois spectromètres ont été utilisés dans ce travail. La plupart des expériences de PI mises en œuvre sur la ligne DESIRS à SOLEIL s'appuient sur le spectromètre Corrélations Vectorielles CV-40 couplant deux DSPs de 40 mm de diamètre [3,4]. Les expériences de PI multiphotonique ont été possibles grâce à l'utilisation du dispositif expérimental CELIMENE, similaire au spectromètre CV-40 mais utilisant deux DSPs de 80 mm de diamètre [5], développé par l'équipe de M. Simon du *Laboratoire de Chimie Physique Rayonnement et Matière* (Université Pierre et Marie Curie). Enfin, le dispositif DELICIOUS III développé par l'équipe de L. Nahon (Synchrotron SOLEIL) [6,7] a été utilisé pour une partie des mesures de PIND de  $NO_2$  réalisées sur la ligne DESIRS. Il est basé sur la méthode « PhotoIon-PhotoElectron COïncidences » (PEPICO) combiné avec des imageurs de vitesses de type "Velocity Map Imaging" (VMI).

Le principe de fonctionnement des deux spectromètres de corrélations vectorielles ainsi que l'acquisition et traitement des données sont décrits dans ce chapitre. De plus, la détermination de la fonction d'appareil et l'estimation de la résolution finale sont également discutées. Finalement, le dispositif DELICIOUSIII est brièvement décrit.

## II.1 Méthode des Corrélations Vectorielles: Le double spectromètre des vitesses

Dans cette première partie, nous introduisons la méthode des corrélations vectorielles. Le double spectromètre des vitesses est décrit en détail. L'acquisition des données sera présentée par la suite dans la section § II.3. Dans un but de simplification, les descriptions se feront toujours sur le spectromètre CV-40. Les différences et particularités observées sur le dispositif CELIMENE seront précisées si besoin.

La Figure II-1 montre un schéma du dispositif expérimental utilisé : d'une part le double spectromètre des vitesses, et d'autre part le dispositif électronique permettant l'acquisition des données, dont la description est réalisée § II.3. Les axes du référentiel du laboratoire sont également indiqués : l'axe  $z$  est placé le long de l'axe du spectromètre, l'axe  $x$  dans la direction et sens du jet supersonique et l'axe  $y$  dans la direction et sens opposé du faisceau lumineux.

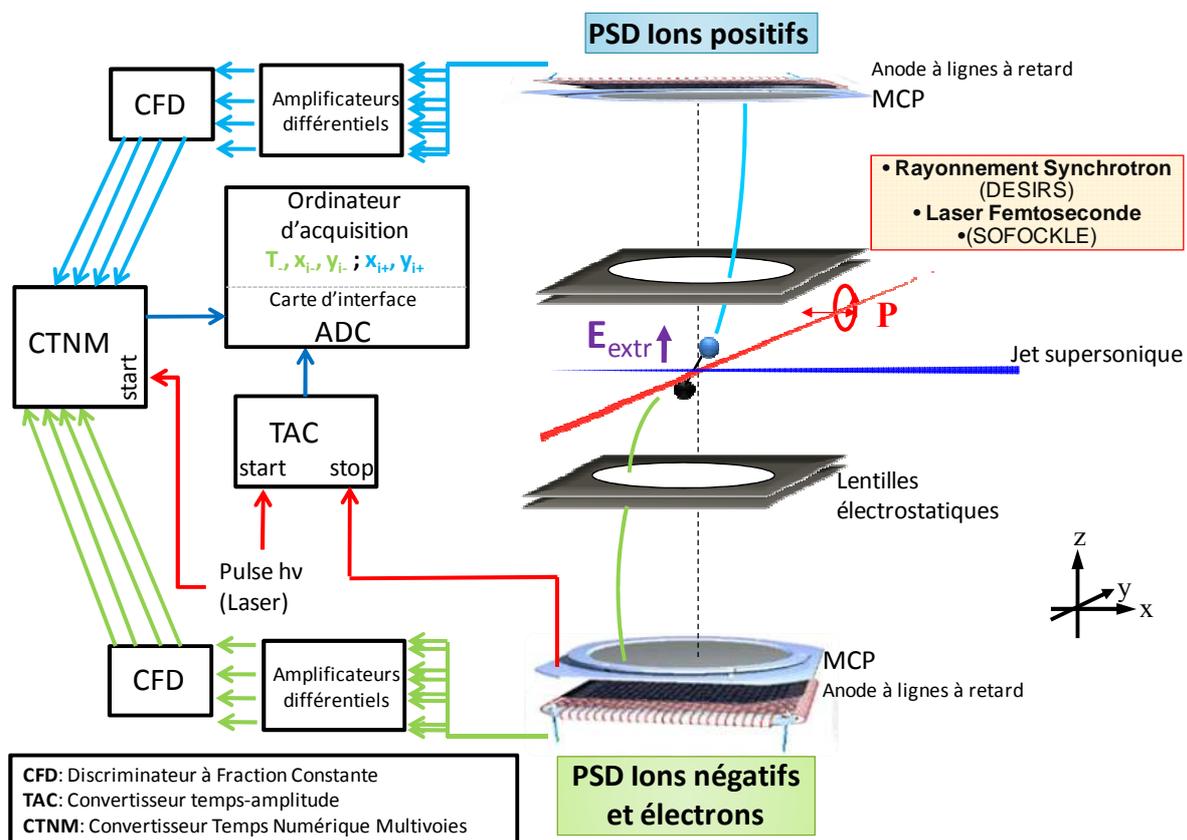


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental: le double spectromètre des vitesses et le dispositif électronique permettant l'acquisition de données. La connectique représentée ici correspond au cas où le « start » de l'acquisition d'un événement est donné par un signal synchrone à l'impulsion laser.

Les photofragments chargés positivement et négativement sont produits dans la zone d'interaction, située au centre du double spectromètre des vitesses et définie comme l'intersection du faisceau lumineux avec le jet supersonique. Le champ électrique uniforme guidant les particules vers les détecteurs sensibles en position (PSD) est choisi pour assurer une collection  $4\pi$

de tous les fragments. De plus, un écran constitué d'une double paroi en  $\mu$ -métal empêche le champ magnétique terrestre, pouvant modifier fortement les trajectoires des électrons, de pénétrer à l'intérieur du spectromètre. Il existe uniquement deux ouvertures pour l'entrée et la sortie du faisceau lumineux de 15 mm de rayon et deux autres ouvertures pour l'entrée (15 mm de rayon) et la sortie du jet supersonique (40 mm de rayon). Une seule couche de  $\mu$ -métal protège le spectromètre sur CELIMENE ; il existe également trois ouvertures supplémentaires nécessaires pour l'installation des pompes turbomoléculaires.

Le double spectromètre des vitesses schématisé en Figure II-2 est constitué de deux spectromètres quasi identiques un pour les ions positifs et un autre pour les électrons et ions négatifs. Nous différencions trois zones : une première zone dite d'extraction, où les particules sont accélérées dans un champ électrique uniforme, suivie d'un tube de temps de vol. Enfin, les particules sont accélérées dans une courte région avant d'arriver sur les PSDs. Une grille  $G_1$  est placée en fin de zone d'extraction et une deuxième  $G_2$  est placée en fin du tube de temps de vol libre.

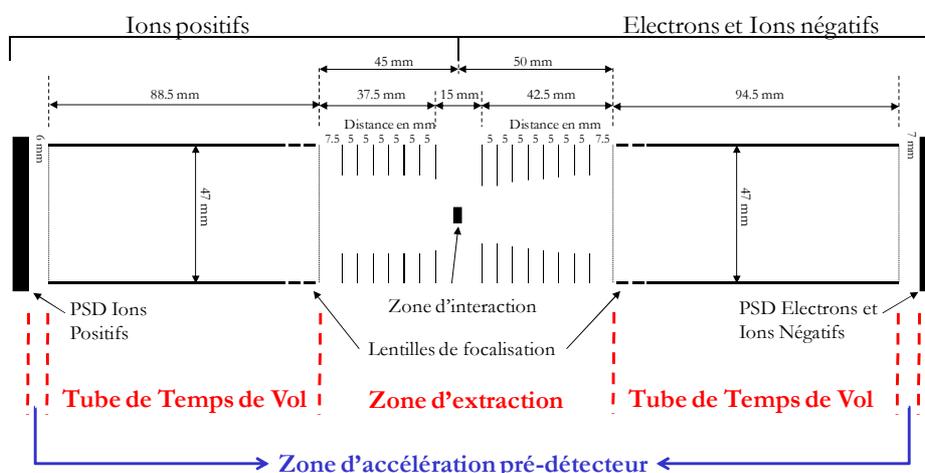


Figure II-2 : Schéma et dimensions du double spectromètre des vitesses (CV-40).

Sur la Figure II-2, les dimensions du spectromètre dit CV-40 sont également indiquées. Pour le spectromètre utilisé lors des expériences sur CELIMENE, les longueurs des trois zones sont d'environ le double ; les dimensions relatives ainsi respectées permettent de rester dans une géométrie dite de « Wiley-McLaren » [8].

## II.1.1 La focalisation

L'utilisation de deux lentilles électrostatiques afin d'améliorer la résolution des trois composantes de vitesse  $V_x$ ,  $V_y$  et  $V_z$  mesurées fut étudiée en détail et mise en place au cours de la thèse de M. Lebech [4,9]. Pour cela, nous utilisons deux électrodes cylindriques supplémentaires placées à la fin de la zone d'accélération, après la grille  $G_1$ , dont les potentiels appliqués  $E_1$  et  $E_2$  ont été optimisés grâce à la simulation des trajectoires en utilisant le logiciel SIMION.

Dans le mode dit « sans focalisation » les composantes  $V_x$  et  $V_y$  sont déduites directement du rapport entre la position et le temps de vol de la particule tandis que la composante  $V_z$  est fonction de la différence de temps  $\Delta T = TOF - TOF_0$ , où  $TOF_0$  est le temps de vol de seuil (particule avec  $V_z = 0$ ). Celui peut être déduit des équations cinématiques régissant le mouvement d'une particule chargée. La zone d'accélération pré-détecteur étant habituellement négligeable, nous pouvons écrire :

$$TOF_0 = \sqrt{\frac{2md}{qE_{ext}}} \left( 1 + \frac{D}{2d} \right) \quad (\text{II-1})$$

Où  $d$  représente la longueur de la zone d'extraction,  $D$  la longueur du tube de temps de vol,  $m$  et  $q$  la masse et charge de la particule et  $E_{ext}$  le champ d'extraction utilisé. Pour les ions,  $TOF_0$  est typiquement de l'ordre de quelques  $\mu\text{s}$ , l'extension  $\Delta T$  est de l'ordre de quelques centaines de ns, alors que pour les électrons  $TOF_0$  est de l'ordre de quelques dizaines de ns, son extension  $\Delta T$  est de quelques ns.

De plus, les conditions « Wiley-McLaren » [8] sont considérées accomplies, nous avons donc :

$$\begin{aligned} V_x &= x/TOF \\ V_y &= y/TOF \\ V_z &= -\Delta T \times (q/m) \times E_{ext} \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

Dans le mode dit « avec focalisation », les trajectoires optimisées sont représentées sur la Figure II-3. Les potentiels appliqués qui ont été optimisés sont  $G_1=U$ ,  $E_1 = (20/9) \times U$ ,  $E_2 = 0$  et  $T = (5/9) \times U$ , où  $U$  représente le potentiel d'extraction de la dernière électrode appliqué sur  $G_1$  et  $T$ , le potentiel appliqué sur le tube de vol libre.

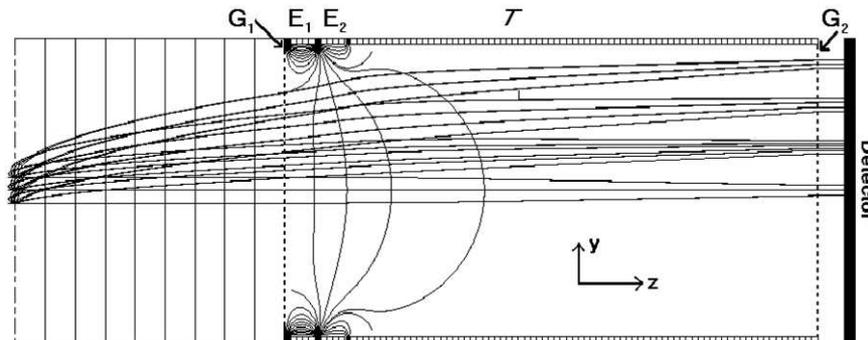


Figure II-3 : Simulation des trajectoires dans le spectromètre (CV-40) après optimisation des potentiels.

La focalisation est caractérisée par deux paramètres :

- ✓ Le coefficient de focalisation : représente le rapport entre les rayons des images obtenues pour une énergie cinétique donnée à champ d'extraction fixe avec et sans focalisation. Les simulations montrent que  $f = 0.7$ .
- ✓ Le coefficient de « deblurring » : représente le rapport entre la taille d'impact sur le détecteur correspondant aux trajectoires émises avec le même vecteur vitesse  $\vec{V}$  depuis différents points de la zone d'interaction et la dimension effective de cette zone. Ce coefficient a été estimé à  $\kappa = 0.3$ .

Dans le mode « en focalisation » les trajectoires sont alors décrites par :

$$\begin{aligned} V_x &= \frac{x}{(f \times TOF_0)} \\ V_y &= \frac{y}{(f \times TOF_0)} \\ V_z &= -\Delta T_c \times \left(\frac{q}{m}\right) \times E_{ext} \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

Où  $\Delta T_c = (TOF - TOF_a) - \eta \times r^2 \times TOF_0$ ,  $TOF_0$  représente le temps de vol de seuil dans le mode « sans focalisation » et  $TOF_a$  le centre de la distribution en TOF dans le mode « avec focalisation ». Le paramètre correcteur  $\eta$  obtenu dans la simulation est  $\eta = 10^{-5} \text{ mm}^2$ .

En ce qui concerne CELIMENE, les trajectoires ont également été simulées en utilisant SIMION durant la thèse de C. Bomme [10,5]. Les potentiels appliqués sont :  $G_1=U$ ,  $E_1 = 2.9 \times U$ ,  $E_2 = 0$  et  $T = 0.69 \times U$  ; ils ont été optimisés pour obtenir  $f = 0.83$ .

## II.1.2 Les détecteurs sensibles en position

Le détecteur sensible en position est constitué de galettes à micro-canaux et d'une anode à lignes à retard, comme illustré sur la Figure II-4. Ce détecteur est développé et commercialisé par l'entreprise RoentDek Handels GmbH [11]. Lors des expériences utilisant CV-40, deux galettes accolées de 40 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur sont utilisées. Lorsqu'une particule chargée interagit avec la surface d'une MCP, des électrons secondaires sont formés et accélérés en parcourant les canaux des galettes grâce à une différence de potentiel de 2400 V entre la face avant de la première MCP,  $U_{AV}$ , et la face arrière de la deuxième MCP,  $U_{AR}$ . Ces électrons frappent les parois des canaux provoquant à nouveau l'émission d'électrons. Ce phénomène se produisant à plusieurs reprises, les galettes produisent une amplification électronique globale de  $10^7$  à  $10^8$  par effet avalanche.

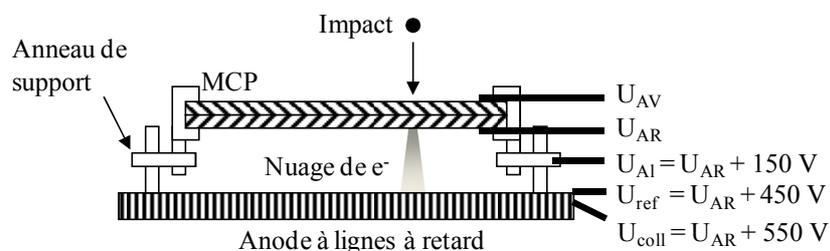


Figure II-4 : Schéma du détecteur sensible en positions (PSD).

Les potentiels appliqués sur le détecteur des ions sont  $U_{AV} = -1500 \text{ V}$  afin d'accélérer les particules vers les MCP et obtenir une meilleure efficacité de détection et  $U_{AR} = 900 \text{ V}$ . Pour les électrons, le potentiel de la face avant,  $U_{AV}$ , est fixé tel qu'il soit toujours inférieur de 20 V par rapport au potentiel de la grille  $G_2$ . Cela permet d'éviter la détection d'électrons secondaires formés par impact d'une particule sur  $G_2$ . Cependant,  $U_{AV}$  est maintenu supérieur ou égal à 50 V pour maintenir une bonne efficacité de détection. Ces efficacités ont été estimées précédemment à 0.35 et 0.5 pour le détecteur des ions et des électrons, respectivement [1].

Le nuage d'électrons formé frappe alors l'anode à lignes à retard, constituée de deux bobines enroulées avec un pas de 1 mm et croisées perpendiculairement sur un support. Une charge localisée est alors créée sur quelques spires, cette impulsion se propage ensuite le long de chaque fil vers les deux extrémités. Quatre temps caractérisent donc la position d'impact :  $T_{X1}$  et

$T_{X2}$ , et  $T_{Y1}$  et  $T_{Y2}$  les temps de propagation dans chaque ligne. La somme de ces temps deux à deux est constante et reliée à la longueur des fils par la relation suivante :

$$T_{X1} + T_{X2} = \frac{d}{c} \quad (\text{II-4})$$

Où  $c$  représente la vitesse de propagation dans le fil et  $d$  la longueur du fil. La longueur de chaque fil est d'environ 10 m, le temps de parcours total étant  $\sim 40$  ns. Les coordonnées des positions d'impact seront donc données par la différence des temps de propagation vers les deux extrémités. Le paramètre de conversion entre le temps de propagation et la position d'impact est d'environ 0.6 ns/mm. On note que les bobines sont placées suivant les axes  $x$  et  $y$  du référentiel du laboratoire, les positions d'impact sont donc directement mesurées dans ce référentiel.

Le nuage d'électrons produit par les MCPs est collecté simultanément par plusieurs portions de fils. Cela entraîne une modulation du profil temporel de l'impulsion permettant une résolution spatiale inférieure au pas de bobinage de l'anode.

Le champ d'extraction est maintenu homogène grâce à un anneau de garde, placé entre les MCP et l'anode et dont le potentiel appliqué est supérieur à  $U_{AR}$  de 150 V. Chaque bobine est en fait constituée de deux fils jumeaux, espacés de 0.5 mm, appelés le collecteur et la référence dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit. Une différence de potentiel est appliquée entre ces deux fils de façon à produire des signaux d'amplitude différente : pour la référence, le potentiel  $U_{ref}$  est supérieur à  $U_{AR}$  de 450 V et pour le collecteur,  $U_{coll}$  est supérieur de 550 V. Ainsi, huit temps de propagation caractérisent les coordonnées d'impact :  $T_{X1}$  et  $T_{X2}$ , et  $T_{Y1}$  et  $T_{Y2}$  associés au fil collecteur et  $T_{X1}'$  et  $T_{X2}'$ , et  $T_{Y1}'$  et  $T_{Y2}'$  associés à la référence. Un amplificateur différentiel fait deux à deux la différence du temps de propagation du collecteur et de la référence à chaque extrémité ( $T_{X1} - T_{X1}' = T_{X1}$ ), ce qui permet de nettoyer une partie du bruit. Une première amplification des signaux est également réalisée à ce niveau. Les quatre signaux résultants sont appelés signaux positions. L'acquisition des données utilisant ces signaux positions est décrite en section §II.3, après avoir introduit les sources de lumière et jets supersoniques utilisés.

Dans le cas des expériences sur CELIMENE, les deux galettes à micro-canaux sont de même épaisseur mais leur diamètre est de 80 mm. Les deux fils constituant l'anode à ligne à retard sont d'environ 20 m de longueur, le temps de parcours total est de  $\sim 80$  ns. Le paramètre de conversion entre le temps de propagation et la position d'impact est d'environ 1.1 ns/mm. Les bobines sont maintenant tournées à  $45^\circ$  par rapport à  $x$  et  $y$  : une rotation s'avère nécessaire dans le traitement des données. Les potentiels appliqués sont légèrement différents : une différence de potentiel de  $\sim 2550$  V est appliquée entre  $U_{AV}$  et  $U_{AR}$ , sur les deux détecteurs. Pour celui des ions, les potentiels sont :  $U_{AV} = -2550$  V et  $U_{AR} = 0$  V. Enfin, on a :  $U_{AL} = U_{AR}$ ,  $U_{ref} = U_{AR} + 300$  V et  $U_{coll} = U_{AR} + 350$  V.

## II.2 Sources de lumière et jets supersoniques

### II.2.1 Sources de lumière

Au cours de cette thèse, deux sources de lumière ont été utilisées pour l'essentiel : le rayonnement synchrotron à SOLEIL, sur la ligne DESIRS a servi notamment pour les études de photoionisation et formation de paires d'ions par excitation de  $\text{NO}_2$  à un photon (chapitre V). Le serveur laser SOFOCKLE (CEA Saclay) a été employé pour les expériences d'ionisation du dioxyde d'azote par excitation multiphotonique. J'ai aussi participé à des expériences utilisant des sources secondaires telles que la génération d'harmoniques d'ordre élevé, qui ne sont pas décrites ici.

#### II.2.1.A Synchrotron SOLEIL : ligne DESIRS

SOLEIL est un synchrotron de troisième génération situé sur le plateau de Saclay. Les électrons produits par l'accélérateur LINAC (100 MeV) pénètrent dans un accélérateur circulaire, le booster. Lorsqu'ils ont atteint leur énergie nominale (2.75 GeV), ils sont injectés dans l'anneau de stockage. Tout le long de cet anneau de 354 m de périmètre, les onduleurs constitués d'ensembles de bobines et d'aimants permanents juxtaposés, courbent la trajectoire des électrons. A chaque courbure, le paquet d'électrons perd de l'énergie sous forme de rayonnement synchrotron. L'injection de paquets d'électrons dans l'anneau de stockage se fait de façon quasi-continue (toutes les minutes), le courant dans l'anneau, d'environ 400 mA dans le mode « multipaquet », restant de ce fait stationnaire.

Trois modes de fonctionnement sont proposés aux utilisateurs :

- ✓ Le mode « multipaquet », pour lequel environ  $\sim 416$  paquets d'électrons coexistent dans l'anneau, correspondant à un taux de répétition d'environ 352 MHz (soit une période de 2.8 ns entre deux paquets successifs). Cette fréquence très élevée ne permet pas la mesure du temps de vol des électrons produits par photoionisation. C'est pourquoi, il n'est pas utilisé lors des expériences de corrélations vectorielles.
- ✓ Le mode « huit paquets » dit à « structure temporelle » : les 8 paquets d'électrons circulant dans l'anneau de stockage donnent lieu à une fréquence de 6.8 MHz, soit une période de 147 ns entre deux paquets successifs, permettant de faire les mesures de PI et PID dont le chronogramme est décrit dans la suite. Les impulsions lumineuses ont alors une largeur à mi-hauteur (FWHM) de l'ordre de 40-50 ps.
- ✓ Le mode « un paquet » : un seul paquet d'électrons circule dans l'anneau, la fréquence est donc de 0.85 MHz, soit une période de 1181 ns. Ce mode de fonctionnement est très bien adapté pour l'étude de processus de formation de paire d'ions.

La ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie avec le Rayonnement Synchrotron) couvre la gamme spectrale VUV de 5 à 40 eV. Elle utilise l'onduleur OPHELIE 2, de type HU640. Cet onduleur électromagnétique elliptique composé de trois jeux de bobines différentes permet la production de rayonnement à polarisation variable. Trois branches permettant des études très variées de dynamique, fragmentation et réactivité, sont disponibles pour les utilisateurs. Une

première branche est équipée d'une station de spectroscopie d'absorption à transformée de Fourier. Une deuxième branche permet aux utilisateurs d'installer leur propre équipement. Finalement, la troisième branche où toutes les expériences présentées ici ont été réalisées est équipée de l'enceinte expérimentale SAPHIRS [12] décrite au § II.1.2.

<b>SOLEIL</b>	
Energie	2.75 GeV
Courant	400 mA
Période	147 ns (« 8 paquets ») et 1182 ns (« 1 paquet »)
<b>DESIRS</b>	
Gamme spectrale	5-40 eV
Résolution spectrale	$\Delta\lambda=720 \text{ m\AA}$ pour $F_2=100 \text{ }\mu\text{m}$ pour le réseau 200 traits/mm
Taille du faisceau	$\sim 70\mu\text{m} \times F_2(V) \times 200\mu\text{m}(H)$
Flux de photons	$10^{10}\text{-}10^{14}$ ph/sec

Tableau II-1 : Résumé des caractéristiques principales de SOLEIL et de la ligne DESIRS.

Un filtre à gaz, rempli d'Argon pendant les expériences réalisées ici, est installé sur la ligne afin d'éliminer les harmoniques d'ordre élevé transmises par le réseau [13]. Deux grilles d'or permettent de mesurer également le courant sur la ligne avant passage par le monochromateur et juste avant l'entrée du faisceau dans la chambre d'interaction. Quatre réseaux différents (4300 traits/mm, 2400 traits/mm, 400 traits/mm et 200 traits/mm) sont disponibles en fonction de l'énergie d'excitation et de la résolution spectrale souhaitées. Le réseau 200 traits/mm, optimal entre 5 et 22 eV, a été utilisé pour les expériences de photoionisation du dioxyde d'azote présentées ici. Le réseau 400 traits/mm est utilisé pour les études de photoionisation à des énergies d'excitation supérieures à 20 eV tandis que les réseaux 4300 traits/mm et 2400 traits/mm permettent d'augmenter la résolution spectrale ( $\Delta\lambda \approx 33\text{-}60 \text{ m\AA}$ ). Le pouvoir résolvant ultime, défini comme  $\lambda/\Delta\lambda$ , de ces deux réseaux est d'environ 200 000 à  $h\nu \sim 16 \text{ eV}$ . Deux fentes réglables  $F_1$  et  $F_2$  de 0 jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  sont placées à l'entrée et à la sortie du monochromateur permettant de réduire la taille du faisceau.

La résolution spectrale pour le réseau 200 traits/mm est de  $\Delta\lambda = 720 \text{ m\AA}$  pour une fente de sortie  $F_2 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ , elle diminue ensuite linéairement avec la largeur de la fente. La résolution finale (en eV) diminue donc lorsque l'énergie d'excitation augmente. Cela donne une résolution spectrale variant entre 3.5 et 5.0 meV, équivalente à un pouvoir résolvant d'environ 3000, pour une énergie d'excitation entre 11 et 13 eV pour une largeur  $F_2 = 50 \text{ }\mu\text{m}$ , conditions habituelles des mesures de photoionisation de dioxyde d'azote présentées dans le chapitre V. Les caractéristiques principales du synchrotron SOLEIL et de la ligne DESIRS présentées ici sont résumées dans le Tableau II-1.

J'ai participé pendant ma thèse à quatre campagnes de mesures sur la ligne DESIRS utilisant la méthode des corrélations vectorielles qui ont permis d'obtenir les résultats présentés ici de photoionisation et de formation de paire d'ions sur  $\text{NO}_2$  ainsi que des mesures complémentaires sur la photoionisation dissociative en couche de valence de  $\text{CS}_2$ . Cependant, j'ai également participé à des expériences de PID de HD par lumière polarisée circulairement, faisant suite aux études réalisées sur  $\text{H}_2$  et  $\text{D}_2$  [14], visant à étudier l'effet isotopique sur le dichroïsme circulaire

dans le référentiel moléculaire. Finalement, d'autres expériences de photoionisation dissociative de NO, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> aux énergies d'excitation correspondant aux harmoniques d'ordre élevé ont été mises en œuvre.

Nous avons également réalisé des mesures sur la ligne DESIRS en utilisant le dispositif DELICIOUS III présenté §I.5 sur la photoionisation non-dissociative de NO<sub>2</sub>, les résultats sont inclus dans le chapitre V.

### II.2.1.B SOFOCKLE

Les expériences d'ionisation et formation de paire d'ions par excitation multiphotonique de la molécule NO<sub>2</sub> présentées dans le Chapitre VI ont été réalisées auprès du laser femtoseconde SOFOCKLE du Centre d'Interaction Laser-Matière (SLIC) au Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) à Saclay en collaboration avec C. Cornaggia. Ce laser est constitué d'un système titane-saphir (Ti : Sa) délivrant des impulsions de quelques mJ à la longueur d'onde fondamentale de 800 nm. Pour améliorer l'efficacité des mesures en coïncidence, le laser SOFOCKLE fonctionnant initialement à un taux de répétition de 1 kHz a été modifié en vue d'atteindre 3 kHz (Projet HighRepImage). De plus, une fibre creuse remplie d'argon installée sur la chaîne laser permet, en utilisant l'auto-modulation de phase, d'obtenir un élargissement spectral de la longueur d'onde fondamentale étendu entre 600 et 1000 nm. Ces impulsions sont caractérisées par une largeur spectrale comprise entre 6.1 nm et 9.3 nm pour des longueurs d'onde entre 700 et 900 nm. Le passage par un cristal doubleur BBO de type I de 300 μm d'épaisseur permet ensuite la production de la deuxième harmonique (autour de 400 nm). L'accord de phase 800 nm/400 nm est obtenu pour un angle d'inclinaison du cristal de 29.2°. Des longueurs d'onde comprises entre 375 et 430 nm peuvent être alors obtenues en jouant sur l'angle d'inclinaison du cristal. Des miroirs dichroïques sont ensuite utilisés pour supprimer complètement les longueurs d'onde comprises entre 600 et 1000 nm. Le faisceau lumineux focalisé au centre du spectromètre CV par une lentille en silice de distance focale  $f = 44$  cm, placée à l'extérieur de l'enceinte, pénètre alors dans celle-ci via un hublot en silice fondue. Le diamètre du faisceau sur le hublot est de 7 mm.

Le faisceau laser au point de focalisation situé au centre du spectromètre est défini par le waist,  $\omega_0$ , caractérisant le diamètre du faisceau et par la longueur de Rayleigh,  $z_R$ . Celle-ci représente la distance entre le point où le diamètre du faisceau est égale à  $\omega_0$  et le point où il a augmenté d'un facteur  $\sqrt{2}$ . Elle définit ainsi la longueur de la zone où le faisceau garde une taille relativement constante. Le paramètre confocal  $b$  est défini comme le double de la longueur de Rayleigh. Un schéma illustratif du faisceau autour de la zone d'interaction et de ces paramètres est montré sur la Figure II-5. Finalement, l'angle  $\theta$  définit la divergence du faisceau.  $M^2$  représente le facteur de qualité du faisceau ; il est ainsi égal à 1 pour des faisceaux gaussiens. Les valeurs supérieures représentent la dégradation du faisceau par rapport au mode fondamental. Il peut être évalué en utilisant :

$$M^2 = \theta \frac{\pi \omega_0}{4\lambda} \quad (\text{II-5})$$

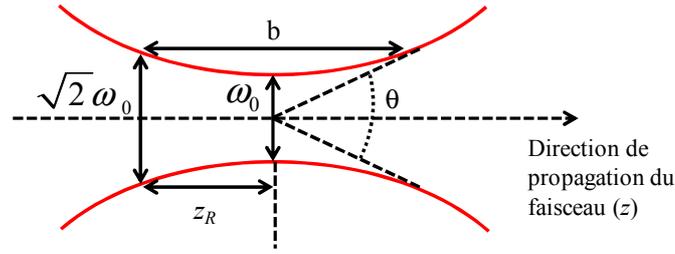


Figure II-5 : Schéma d'un faisceau laser autour du point de focalisation représentant les paramètres caractéristiques.

A une longueur d'onde d'excitation choisie,  $\lambda$ , le waist et le paramètre confocal sont évalués en utilisant :

$$\omega_0 = \frac{\lambda f M^2}{\pi \omega} \quad (\text{II-6})$$

$$b = 2z_R = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda M^2}$$

Où,  $\omega$  représente le diamètre du faisceau sur la lentille, et  $f$  la distance focale de la lentille utilisée.

Le facteur de qualité a été estimé à  $M^2 = 2$ , pour la source laser SOFOCKLE. De plus, pour  $\lambda = 400$  nm, nous obtenons que  $\omega_0$  est égal à environ  $65 \mu\text{m}$  et le paramètre confocal est  $b = 8$  mm. L'intensité  $I$  résultante dans la zone d'interaction, variant entre  $10^{11}$  et  $10^{12}$   $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , est fonction de la puissance  $P$  du laser et de la durée de l'impulsion,  $d$  :

$$I = \frac{P}{\pi \left( \frac{\omega_0}{2} \right)^2 d} \quad (\text{II-7})$$

Les impulsions finales de quelques  $\mu\text{J}$  ont une largeur spectrale  $\Delta\lambda$  située entre 5 et 12 nm, soit une largeur variant entre  $\sim 35$  meV et  $\sim 100$  meV par photon. L'élargissement  $\Delta E$  qui en résulte après absorption de  $n$  photons s'exprime dans l'hypothèse d'une somme quadratique des largeurs spectrales comme :

$$\Delta E \approx \frac{\Delta\lambda \times hc}{\lambda^2} \sqrt{n} \quad (\text{II-8})$$

Le Tableau II-2 résume la largeur en énergie maximale  $\Delta E$  en meV correspondant à l'excitation à 3, 4 et 5 photons pour les longueurs d'onde  $\lambda = 375$  nm et  $\lambda = 430$  nm et des largeurs spectrales variant entre 5.5 et 12 nm. On note que l'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  menant aux trois réactions étudiées ici a lieu justement par absorption de 4 et 5 photons.

Des mesures d'auto-corrélation ainsi que des mesures d'interférométrie spectrale auto-référencée [15] utilisant le matériel prêté (appelé « Wizzler » en anglais) par la société FASTLITE, ont été réalisées par C. Cornaggia en collaboration avec O. Gobert (SPAM, CEA Saclay) afin de déterminer la durée des impulsions. La durée des impulsions de longueur d'onde comprise dans la gamme 385-415 nm est de 50 fs ( $\pm 5$  fs) alors que les impulsions dont la longueur d'onde est comprise dans les gammes 415-430 nm et 385-375 nm ont une durée de 80 fs ( $\pm 10$  fs). L'élargissement temporel est principalement dû à la dispersion de la silice dans la lentille de focalisation et dans le hublot d'entrée, la limite de Fourier étant inférieure à 35 fs.

## Corrélations Vectorielles pour l'étude de la photofragmentation à un et plusieurs photons

La puissance du laser varie typiquement lors des mesures entre 1 et 2  $\mu\text{J}$  : elle est choisie en fonction de la longueur d'onde afin de rester dans des conditions où le taux de décorrélation est faible ( $\text{TD} < 10\%$ ) (Voir §II.2.2.E). L'éclairement estimé dans la zone d'interaction en utilisant l'équation (II-7) est compris entre :  $\sim 4.5 \cdot 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$  et  $\sim 9 \cdot 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ .

$\Delta\lambda$ (nm)	$\Delta E$ (meV) pour $\lambda = 375$ nm			$\Delta E$ (meV) pour $\lambda = 430$ nm		
	3 hv	4 hv	5 hv	3 hv	4 hv	5 hv
5.5	84	97	108	64	74	82
7	107	123	138	81	94	105
8	122	141	158	93	107	120
9	137	159	177	105	121	135
10	153	176	197	116	134	150
12	183	212	237	139	161	180

Tableau II-2: Résolution spectrale en fonction du nombre de photons absorbés et en fonction de la largeur spectrale de l'impulsion.

Les expériences précédentes d'excitation multiphotonique sur  $\text{NO}_2$  réalisées dans le cadre de la thèse de C. Elkharrat [1] ont aussi utilisé le laser femtoseconde PLFA au CEA à Saclay. Au cours de ce travail, nous avons interprété ces résultats en termes de mécanisme réactionnel et réalisés une première analyse de la photoémission dans le référentiel de recul (Chapitre IV). Nous serons amenés à les comparer avec ceux obtenus sur SOFOCKLE et présentés dans le Chapitre VI. C'est pourquoi, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques principales des impulsions utilisées sur PLFA. Le principe de fonctionnement est très similaire, il est également constitué d'un système (Ti : Sa) délivrant des impulsions à  $\lambda = 800$  nm mais, avec un taux de répétition de 1 kHz. Un cristal doubleur BBO est utilisé afin d'obtenir la seconde harmonique. En jouant sur l'inclinaison du cristal, une accordabilité limitée à des longueurs d'onde entre 396 et 405 nm a été obtenue. Le faisceau est focalisé dans la zone d'interaction en utilisant une lentille de focalisation de  $f = 1$  m. Le diamètre du faisceau sur la lentille en silice fondue est de 1 cm, le facteur de qualité estimé est également  $M^2 = 2$ . Nous estimons alors que le waist est de 100  $\mu\text{m}$  et le paramètre confocal est de 20 mm. La largeur spectrale mesurée de ces impulsions varie entre 2 et 6 nm, la durée des impulsions étant comprise entre 90 et 120 fs. L'élargissement spectral suite à l'absorption de 4 (ou 5) photons de 400 nm est alors compris entre 30 (ou 35) et 90 (ou 100) meV. Les mesures ont été réalisées à une puissance du laser correspondant à environ 10  $\mu\text{J}$  par impulsion afin de rester autour de 50 coïncidences/seconde et un taux de décorrélation de  $\text{TD} \leq 15\%$ . L'intensité du laser dans la zone d'interaction peut alors être estimée à  $I_0 \approx 1.27 \cdot 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ , du même ordre de grandeur que celle du laser utilisée dans le travail présenté ici.

## II.2.2 Enceintes et jets supersoniques

La Figure II-6 montre un schéma du montage expérimental SAPHIRS [12] installé sur la ligne DESIRS à SOLEIL. Il est constitué de deux chambres : une chambre d'expansion où le jet moléculaire est produit et la chambre d'interaction où le jet croise le faisceau lumineux au centre du double spectromètre des vitesses (voir §II.1).

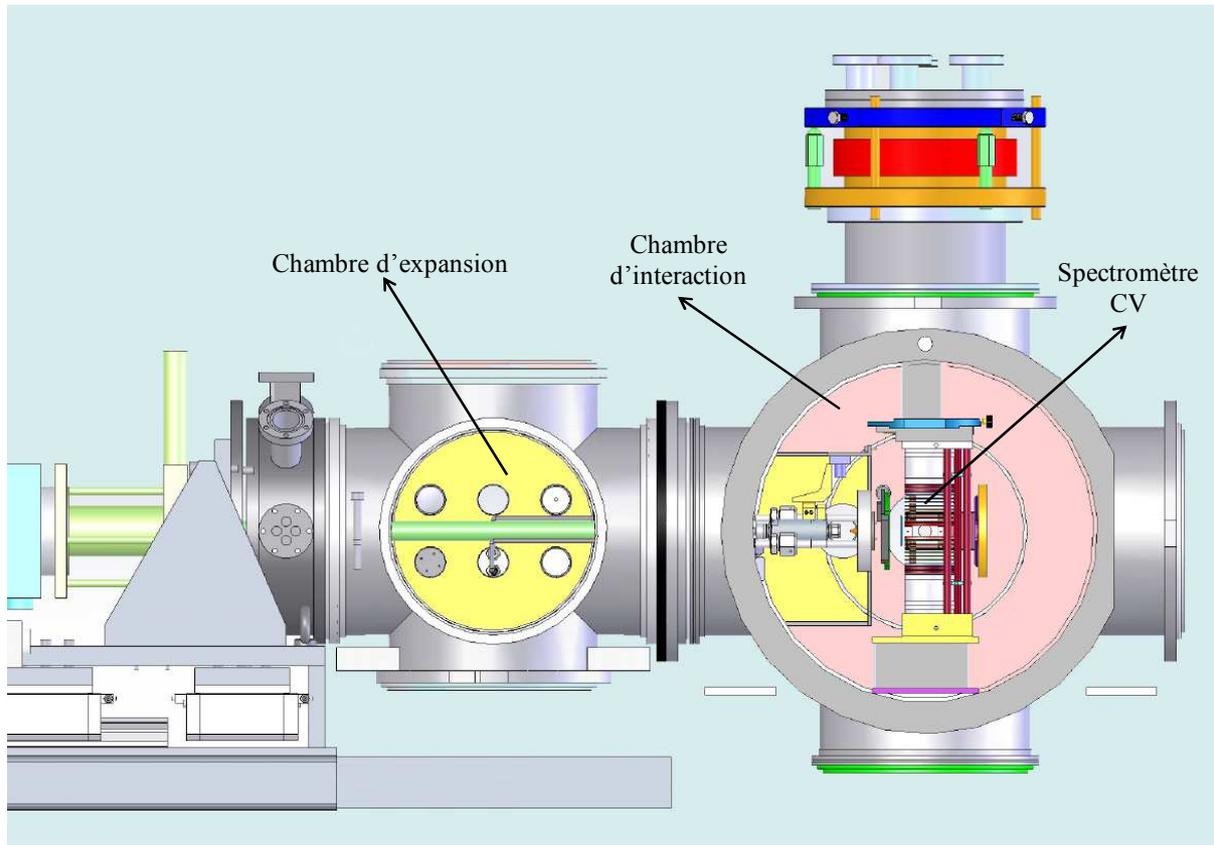


Figure II-6 : Schéma du montage expérimental SAPHIRS installé sur la ligne DESIRS à SOLEIL, le spectromètre CV-40 est installé dans la chambre d'interaction.

Dans la chambre d'expansion, deux pompes turbomoléculaires de 1000 L/s et 2300 L/s permettent d'atteindre une pression de l'ordre de  $1.10^{-7}$  mbar lorsqu'aucun gaz n'est introduit dans la chambre. En cours d'expérience, la pression dans l'enceinte du jet est de l'ordre de  $1.10^{-4}$  mbar.

Dans la chambre d'interaction, une pression de l'ordre de  $5. 10^{-7}$  mbar est atteinte en utilisant deux autres pompes de 1000 L/s.

Le dispositif CELIMENE, utilisé pour les expériences sur SOFOCKLE, est très similaire [5]. La pression dans la chambre d'expansion, lorsqu'aucun gaz n'est introduit est de l'ordre de  $4.10^{-8}$  mbar grâce à l'utilisation de deux pompes turbomoléculaires dont la vitesse de pompage est de 1600L/s. Lors des mesures, cette pression est de quelques  $10^{-5}$  mbar. Le pompage de la chambre d'interaction sur CELIMENE se fait grâce à une pompe turbomoléculaire de 1100 L/s et de deux pompes de 70 L/s placées au niveau des détecteurs sensibles en position (PSD) utilisés dans le spectromètre des vitesses (voir § II.1). La pression résultante dans la chambre est de

l'ordre de  $1.10^{-7}$  mbar. Lors des expériences d'excitation multiphotonique, l'étuvage de ce dispositif a permis d'atteindre une pression dans la chambre d'interaction de  $2.10^{-8}$  mbar.

Ces deux dispositifs, SAPHIRS et CELIMENE ne sont pas des enceintes ultravides conçues initialement pour être étuvées. Les conditions expérimentales décrites ci-dessus permettent de travailler sans contributions significatives du gaz résiduel à l'étude de la PI dans le domaine XUV utilisant le rayonnement synchrotron. Néanmoins, lors des expériences sur CELIMENE auprès de la source laser SOFOCKLE, nous avons observé un signal important associé à l'ionisation du gaz résiduel lié au caractère multiphotonique de l'excitation et aux puissances lasers utilisées (§II.2.1.B). De ce fait, la mise en place d'un étuvage de l'enceinte ainsi qu'une analyse du gaz résiduel a été nécessaire (voir discussion §II.3.5).

Le gaz est introduit dans l'expérience à travers une canne avec une pression en amont comprise entre 1 et 2 bars. Une buse de diamètre entre  $50 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$  située à l'extrémité de la canne mène à l'expansion du gaz. La partie centrale de cette expansion est ensuite sélectionnée par passage à travers l'écorceur de 1 mm de diamètre séparant les deux chambres. De plus, un manipulateur  $(x, y, z)$  permet d'aligner la buse et l'écorceur et de faire varier la distance intermédiaire entre les deux. Dans toutes les mesures présentées ici nous avons utilisé du dioxyde d'azoteensemencé dans l'hélium (5%).

Le jet supersonique produit est caractérisé par la vitesse longitudinale  $V_{//}$  des molécules selon l'axe  $x$  tandis que les composantes de vitesses transversales le long des axes  $y$  et  $z$  du référentiel du laboratoire sont négligeables. La vitesse longitudinale maximale de l'expansion supersonique peut être évaluée en utilisant [16] :

$$V_{//} = \sqrt{\frac{2R}{M} \left( \frac{\gamma}{\gamma-1} \right) (T_0 - T)} \quad (\text{II-9})$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\gamma$  représente le rapport des constantes calorifiques du gaz :  $\gamma = C_p/C_v$ ,  $T_0$ , la température avant l'expansion, c'est-à-dire au niveau de la buse, et  $T$  la température dans l'expansion supersonique.  $\bar{M}$  est la masse du gaz utilisé. Pour un mélange, il faut considérer la masse moyenne ainsi que la capacité moyenne :

$$\begin{aligned} \bar{C}_p &= \sum_i X_i C_{p_i} \\ \bar{M} &= \sum_i X_i M_i \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

Nous estimons la vitesse maximale du jet supersonique de dioxyde d'azoteensemencé dans l'hélium, pour  $T_0 = 100^\circ\text{C}$  afin de prendre en compte le chauffage de la buse et en négligeant la température des molécules dans l'expansion. Sachant que  $X_i = 0.05$  pour  $\text{NO}_2$ , et que  $C_p(\text{NO}_2) = 4.5R$ ,  $C_p(\text{He}) = (5/2)R$  et  $C_v = (3/2)R$ , on obtient  $V_{// \text{max}} \approx 1600$  m/s.

L'intersection du jet moléculaire avec le faisceau de lumière définit la zone d'interaction (ZI) de dimensions  $\delta x$ ,  $\delta y$  et  $\delta z$ .  $\delta x$  et  $\delta y$  contribuent à la résolution spatiale des coordonnées d'impact  $x$  et  $y$  pour la détection de toute particule produite dans la ZI (électrons et ions), la contribution d'une largeur  $\delta z$  dans la direction du champ d'extraction à la résolution en temps de vol étant fortement réduite du fait de la géométrie du spectromètre satisfaisant aux conditions de Wiley -

McLaren [8]. De plus, les molécules cibles situées dans le volume d'interaction sont caractérisées par une distribution de vitesse selon chacun des axes du référentiel  $\delta V_x$ ,  $\delta V_y$  et  $\delta V_z$ . Celles-ci influencent principalement la détermination des trois composantes de vitesses des ions détectés : en effet les photoélectrons ayant une vitesse supérieure de 2 à 3 ordres de grandeur sont peu sensibles à la dispersion en vitesse des molécules parents.

Les caractéristiques de la ZI peuvent être évaluées à partir des distributions spatiales et temporelles des ions moléculaires non dissociés. En effet, la largeur observée sur la distribution en position selon les deux dimensions  $x$  et  $y$  peut être interprétée comme le résultat des deux contributions : les dimensions de la ZI ( $\delta x$  et  $\delta y$ ) et l'effet de la dispersion en vitesse. Selon l'axe  $z$ , il est nécessaire de tenir en plus compte de la contribution de la résolution temporelle  $\Delta t$ . L'évaluation de ces différentes contributions est présentée en détail dans la section II.4.2.A. L'effet de la fonction d'appareil sur la résolution énergétique finale évaluée par simulation est également discuté.

Il existe également une composante de gaz thermalisée dans la chambre d'interaction. La distribution en vitesse de ces molécules est alors une distribution thermique de type Maxwell-Boltzmann. Elles peuvent être ionisées tout le long du faisceau lumineux avec une probabilité d'ionisation uniforme pour les expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Pour les expériences d'excitation multiphotonique auprès d'un serveur laser, la probabilité d'ionisation dépend à présent du nombre de photons absorbés, de la section efficace correspondante et de l'éclairement du rayonnement ; celui-ci diminuant fortement en s'éloignant du point de focalisation. Ce faisant, les molécules thermalisées seront ionisées dans une région plus limitée de l'axe de propagation de la lumière.

Les ions supersoniques créés possédant une vitesse d'entraînement selon l'axe  $x$ , le centre de leur distribution en position sur l'axe  $x$  ne correspond pas au centre du détecteur tandis que la distribution des ions thermalisés est bien centrée sur le détecteur, comme illustré par le schéma présenté sur la Figure II-7.

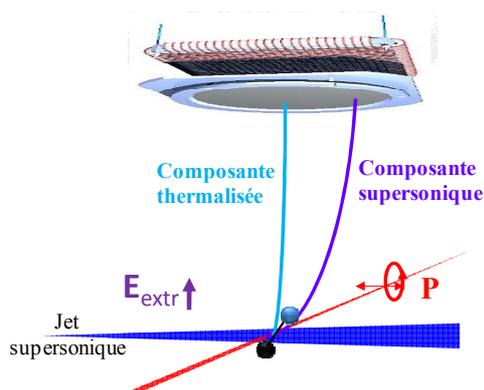


Figure II-7 : Schéma de photoionisation des deux composantes du jet moléculaire,

La Figure II-8 montre les histogrammes bidimensionnels des positions  $(x, y)$  des ions  $\text{NO}_2^+$  d'une mesure réalisée à SOLEIL (CV-40) (a) et auprès de SOFOCKLE (CELIMENE) (b) en utilisant dans les deux cas un champ de 30 V/cm en mode « sans focalisation » ainsi que d'une autre mesure réalisée à SOLEIL (CV-40) en utilisant un champ de 15 V/cm en mode « avec focalisation ». Les Figure II-9 (a) et (b) présentent les projections de ces histogrammes selon l'axe

x. Les projections selon l'axe  $y$  correspondant à la sélection des ions supersoniques sont montrées sur les Figure II-9 (c) et (d).

Sur la Figure II-8 (a), nous observons bien deux îlots, le premier centré sur le détecteur, associé aux ions thermalisés, le deuxième associé aux ions supersoniques est centré autour de  $x_i^{\text{sup}} = 12.6$  mm. La différence en position du centre des deux îlots est directement liée à la vitesse  $V_{//}$  du jet :

$$X_{\text{sup}} = X_{\text{therm}} + TOF_{(NO_2^+)} \times V_{//} \quad (\text{II-11})$$

Où  $TOF_{(NO_2^+)}$  représente le temps de vol de l'ion ; ici nous obtenons  $V_{//} \approx 1500$  m/s. Pour ramener le centre de la distribution en positions des ions à proximité du centre du détecteur, on dispose d'un mode de translation du spectromètre le long de la direction du jet moléculaire.

Ces deux distributions étant bien séparées, nous pouvons contrôler le rapport, noté  $R_{\text{sup/therm}}$ , entre le nombre de molécules ionisées issues de l'expansion supersonique et issues de la partie thermalisée. Pour la mesure correspondant à la Figure II-8 (a), ce rapport est  $R_{\text{sup/therm}} \approx 10$ . On note qu'il est possible de s'affranchir de ces ions thermalisés lors des études de photoionisation non dissociative réalisées ici sur  $NO_2$ , ce qui en général n'est pas possible pour des processus menant à la fragmentation de la molécule.

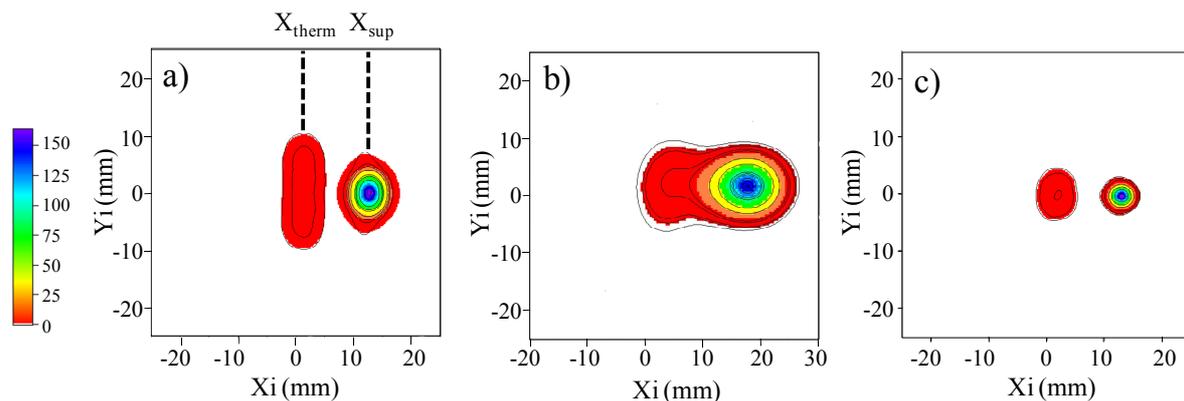


Figure II-8 : Histogrammes bidimensionnels des positions  $(x, y)$  des ions  $NO_2^+$  correspondants a) à une mesure à SOLEIL à 11.66 eV et b) à SOFOCKLE à 405 nm, avec un champ d'extraction de 30 V/cm en mode « sans focalisation », c) à SOLEIL à 11.66 eV avec un champ d'extraction de 15 V/cm en mode « avec focalisation »

Sur la Figure II-8 (a), la distribution des ions thermalisés s'étale de  $Y \approx -12$  mm à  $Y \approx 12$  mm. Les molécules thermiques pouvant être ionisées tout le long de l'axe  $y$ , cette étendue correspond aux ions non discriminés par la première électrode du spectromètre. En ce qui concerne CV-40, utilisé à SOLEIL, celle-ci a bien 25 mm de diamètre. L'histogramme des positions des ions supersoniques sur l'axe  $y$  montre une distribution dont la largeur à mi hauteur (FWHM) est de  $\sim 3$  mm, reflétant les contributions de  $\delta y$  et  $\delta V_y$ .

Si nous considérons une mesure réalisée sur CELIMENE au cours de cette campagne, dont l'image est représentée sur la Figure II-8 (b), la séparation entre les deux structures est moins visible. Cela est dû à l'augmentation de la dispersion  $\delta V_x$  du jet supersonique par rapport à la mesure précédente (Figure II-8 (a)). Nous pouvons également l'observer sur les projections sur l'axe  $x$  (Figure II-9 (a) (bleu) et (b) (rouge)), où la largeur FWHM du pic associé aux ions supersoniques passe de  $\sim 1$  mm à  $\sim 4$  mm pour CELIMENE. La taille de la distribution des ions thermalisés (Figure II-8 (b)), qui s'étend à présent de  $Y \approx -5$  mm à  $Y \approx 7$  mm, est largement

inférieure au diamètre, 45 mm, de la première électrode du spectromètre utilisé, CELIMENE. Cela montre bien que l'ionisation multiphotonique de ces molécules a uniquement lieu dans une région limitée de l'axe de propagation  $y$  associée à la focalisation du laser.

Finalement, la Figure II-8 (c) montre l'image de ces ions pour une mesure réalisée à SOLEIL avec un champ de 15 V/cm en utilisant le mode « avec focalisation ». Elle est donc directement comparable à celle présentée en (a) réalisée dans les mêmes conditions mais en utilisant un champ de 30 V/cm en mode sans focalisation. La focalisation, décrite précédemment, permet d'améliorer la résolution spatiale et réduit le volume apparent de la ZI. Pour les deux configurations considérées, en mode avec focalisation, un champ d'extraction deux fois plus faible peut être utilisé tout en gardant le même rapport entre une largeur en position et une distribution en vitesse. L'histogramme monodimensionnel selon l'axe  $x$  est similaire pour les deux configurations. Cela met en évidence une forte contribution de la dispersion  $\delta V_x$  à la fonction d'appareil par rapport à la dimension  $\delta x$  qui peut être négligée. Cependant, les dimensions des deux îlots, Figure II-8 (c), diminuent d'environ un facteur 2 selon l'axe  $y$ . Cela est bien observé sur la distribution des ions supersoniques sur l'axe  $y$ , Figure II-9 (c). On peut déduire que la dimension  $\delta y$  contribue alors fortement à la fonction d'appareil et donc à la distribution observée en position, l'utilisation de la focalisation permettant de réduire l'effet du volume d'interaction.

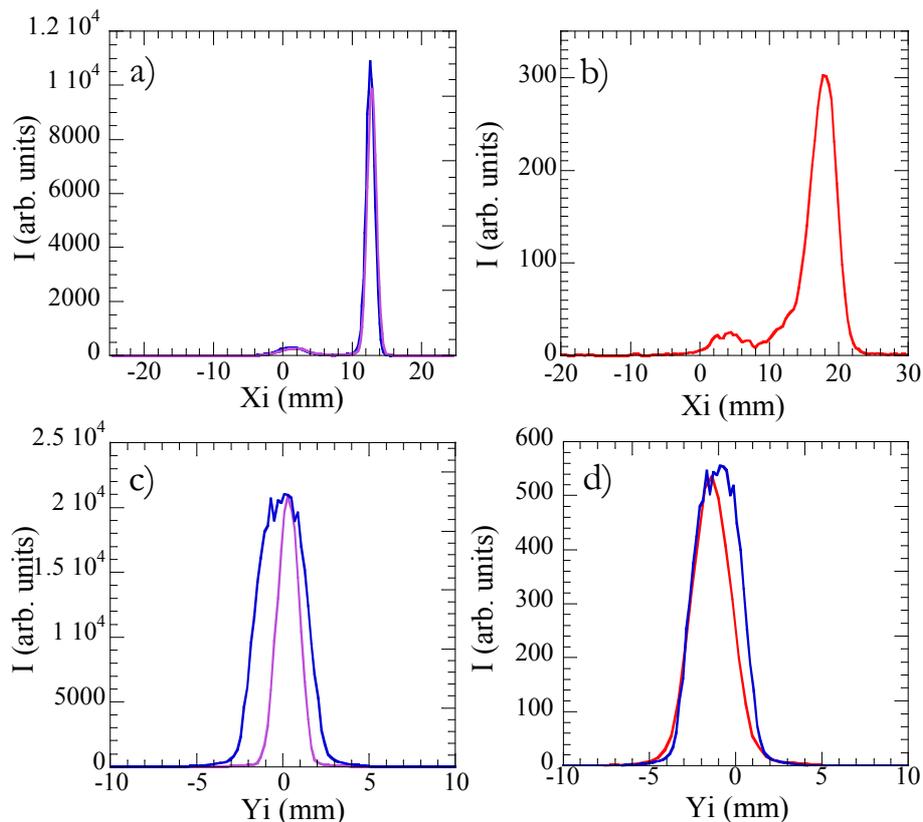


Figure II-9 : Histogrammes monodimensionnels des positions de  $\text{NO}_2^+$ , (a) selon l'axe  $x$  pour les mesures réalisées à SOLEIL à 11.66 eV avec un champ de 30 V/cm en mode « sans focalisation » (bleu) et avec 15 V/cm en mode « avec focalisation » (mauve) ; (b) selon l'axe  $x$  pour une mesure réalisée à SOFOCKLE avec un champ de 30 V/cm en mode « sans focalisation » (rouge) ; (c) et (d) selon l'axe  $y$  de la sélection des ions supersoniques pour les mêmes mesures et avec le même code couleur.

La vitesse du jet supersonique produit lors des expériences peut être estimée en utilisant plusieurs mesures réalisées à champs d'extraction différents (voir équation (II-11)). Nous traçons alors la position du centre de la distribution des ions supersoniques selon l'axe  $x$  en fonction du TOF de l'ion  $\text{NO}_2^+$ , comme montré sur la Figure II-10. Le résultat d'une régression linéaire, également présenté, permet d'obtenir le centre de la distribution des ions thermalisés, qui correspond à l'ordonnée à l'origine, ( $X_{\text{therm}} \approx 3.5 \text{ mm}$ ) et la vitesse du jet supersonique, étant la pente de cette droite. Sur CELIMENE, elle a ainsi été estimée à  $V_{//} = 1450 \text{ m/s}$ . Les vitesses longitudinales des jets supersoniques produits dans les deux montages, SAPHIRS et CELIMENE, sont proches de la vitesse maximale estimée, indiquant un bon refroidissement des molécules d'hélium et de dioxyde d'azote dans le jet.

La qualité du jet moléculaire produit pour un diamètre de buse et d'écorceur choisis varie en fonction de la différence de pression dans la canne et dans l'enceinte d'expansion ainsi qu'en fonction de la distance entre la buse et l'écorceur. L'amélioration de la qualité du jet obtenue par l'ajustement de la distance entre la buse et l'écorceur est ainsi reflétée par une augmentation du rapport  $R_{\text{sup/therm}}$  et par une réduction de la dispersion  $\delta y$ . Cependant, la densité de molécules décroît proportionnellement à l'inverse de la distance par rapport à la buse au carré ( $\propto 1/r^2$ ). Par exemple, sur SAPHIRS, lors d'une mesure sur  $\text{NO}_2$ , une distance de 33 mm permet d'obtenir  $R_{\text{sup/therm}} \approx 10$ . Lors des expériences de formation de paire d'ions par excitation à un photon de faible section efficace, nous avons choisi de diminuer fortement cette distance, à  $d_{\text{buse-écorceur}} \approx 8 \text{ mm}$ , donnant lieu à  $R_{\text{sup/therm}} \approx 3-4$ , afin d'augmenter la densité de molécules dans le jet supersonique.

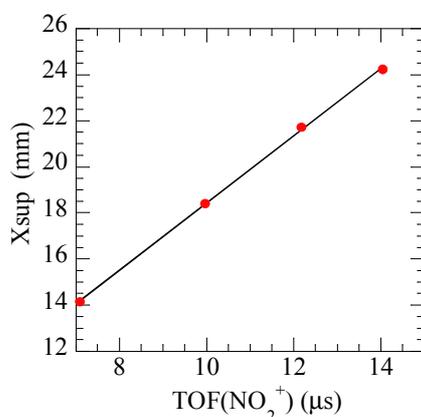


Figure II-10 : Position du centre des positions des ions  $\text{NO}_2^+$  supersoniques en fonction du temps de vol respectif pour quatre mesures réalisées en utilisant des champs d'extraction de 15, 20, 30 et 60 V/cm sur CELIMENE (points rouges). Le résultat d'une régression linéaire est également montré (ligne continue) (voir équation (II-11)).

L'expansion du jet supersonique favorise la formation d'agrégats. Lors des expériences sur le dioxyde d'azote, une grande production du dimère  $\text{N}_2\text{O}_4$  a été observée précédemment. Les différentes réactions de photoionisation issues de l'interaction de  $\text{N}_2\text{O}_4$  avec la lumière mènent aux mêmes fragments ioniques que l'excitation de  $\text{NO}_2$ , ce qui entrave la séparation des deux contributions. C'est pourquoi il est nécessaire de chauffer la buse autour de  $100^\circ\text{C}$ , afin de s'affranchir des dimères  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

## II.3 Acquisition des données et caractérisation des signaux

Cette partie décrit les différentes étapes de l'acquisition des données.

### II.3.1 Mise en forme et caractérisation des signaux

Les quatre signaux  $T_{x1}$  et  $T_{x2}$ , et  $T_{y1}$  et  $T_{y2}$  signaux positions doivent être mis en forme pour être transformés en signaux logiques dont la position en temps du front de montée est utilisée pour mesurer la position d'impact de la particule. Cela est fait grâce à des discriminateurs à fraction constante (CFD). Les CFD (ATR19 RoentDek) utilisés dans l'équipe, dont la résolution est  $\leq 500$  ps, opèrent en deux étapes : une première étape d'amplification du signal d'un facteur ajustable entre  $\times 10$  et  $\times 100$ . Une discrimination est alors effectuée sur le signal amplifié, le seuil étant ajustable entre 0 et 100 mV. Les signaux issus des CFD sont alors transformés en signaux logiques de type NIM. De plus, le signal provenant de la face avant des MCP des électrons doit également être mis en forme : il est essentiel pour la mesure du TOF<sub>e</sub>, temps de vol des électrons. Pour cela, un autre discriminateur à fraction constante (DGM0 IPNO) est utilisé, dont le seuil est ajustable entre 0 et 300 mV. Ce discriminateur, conçu spécialement pour les signaux issus de MCP, possède une résolution inférieure à 100 ps, primordiale pour la mesure du TOF des électrons. Les signaux issus de ce CFD sont également transformés en NIM.

La caractérisation des signaux est nécessaire afin de réduire le bruit électronique et de régler notamment les différents seuils de discrimination. Nous avons utilisé ici une carte de numérisation [17] installée sur un ordinateur et fonctionnant comme un oscilloscope, dont la bande passante est de 250 MHz à raison de 1 G échantillons/s et associée au programme « HistoMaker » développé par I. Ismail [18]. Il permet en particulier de tracer des distributions en amplitude des signaux. Ce programme fonctionnant sur un mode oscilloscope, il faut donc choisir un seuil de déclenchement. Les distributions en amplitude montrées par la suite ont été tracées avec différents seuils (entre 3 et 10 mV) afin d'obtenir une bonne visualisation de l'ensemble de la distribution ; il faut donc tenir compte du fait que l'intensité du pic associé au bruit électronique est tronquée.

Nous allons considérer ici comme exemple le montage utilisé lors des expériences réalisées à SOLEIL avec le spectromètre CV 40.

#### *Signal face avant des MCP*

Le premier signal auquel nous nous intéressons est celui mesuré sur la face avant ou arrière des galettes à micro-canaux. Il dépend directement du montage du détecteur utilisé : le fait que les MCP puissent être accolées ou espacées et que la différence de potentiel appliquée soit variable sont des exemples de causes qui influencent significativement ces signaux. Dans les conditions habituelles décrites § II.1.2 (la différence de potentiel entre la face avant et la face arrière des MCP accolées dans le montage utilisé ici est de 2400 V), lorsqu'un ion ou électron heurte la face avant des MCP, le signal observé est positif, d'amplitude entre 20 et 30 mV, de temps de montée (ou largeur à mi-hauteur)  $\approx 2-3$  ns. La Figure II-11(a) montre la distribution en amplitude de ces signaux pour le détecteur des électrons: on observe un pic intense d'amplitude inférieure à 5 mV

correspondant au bruit électronique. Le pic large centré autour de 20 mV correspond aux impulsions associées avec des électrons arrivant sur la face avant du détecteur.

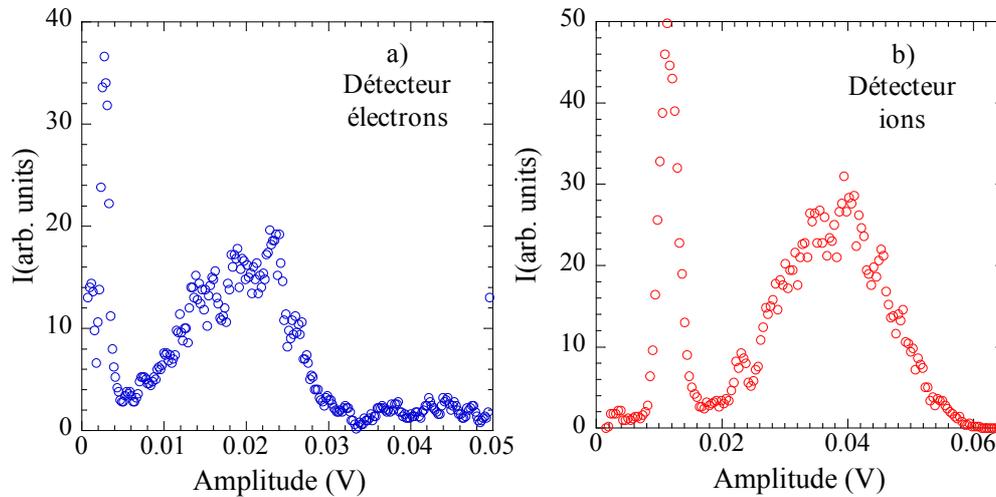


Figure II-11 : Distributions en amplitude des signaux face avant des MCP pour le détecteur des électrons (a) et des ions (b), du spectromètre CV-40 utilisé à SOLEIL.

Cette distribution en amplitude montre donc qu'un seuil de discrimination placé autour de 5 mV élimine correctement le bruit électronique.

La Figure II-11(b) montre la même distribution en amplitude pour le détecteur des ions, on observe ici que l'amplitude des impulsions, plus importante, se situe autour de 40 mV.

### *Signaux positions*

L'étape suivante consiste à caractériser les impulsions positions  $T_{X1}$  et  $T_{X2}$ , et  $T_{Y1}$  et  $T_{Y2}$  en sortie des amplificateurs différentiels. Ces signaux positions sont négatifs d'amplitude autour de 30-40 mV et de largeur à mi-hauteur  $\approx 10$  ns. Au cours des expériences, il faut vérifier, pour chaque détecteur, que les quatre impulsions positions sont de même amplitude, afin de contrôler le bon fonctionnement du détecteur. La Figure II-12(a) montre la distribution en amplitude d'une des quatre impulsions positions du détecteur des ions. Un maximum est observé autour de 60 mV, correspondant aux signaux positions, l'amplitude du bruit étant inférieure à 20 mV.

La Figure II-12(b) montre les distributions des signaux positions amplifiés par les CFD avant discrimination, pour le détecteur électron. Le gain d'amplification dans cet exemple est de l'ordre de 10. Nous observons pour les quatre impulsions positions, un premier pic d'amplitude inférieure à -100 mV, correspondant au bruit électronique et un pic large d'amplitude autour de -300 mV correspondant aux signaux positions. En traçant ces distributions en amplitude, nous observons bien qu'en plaçant le seuil de discrimination à -100 mV, le bruit électronique pourra être éliminé et les signaux logiques seront pour la plupart uniquement produits pour les impulsions correspondant à l'arrivée d'une particule sur le détecteur.

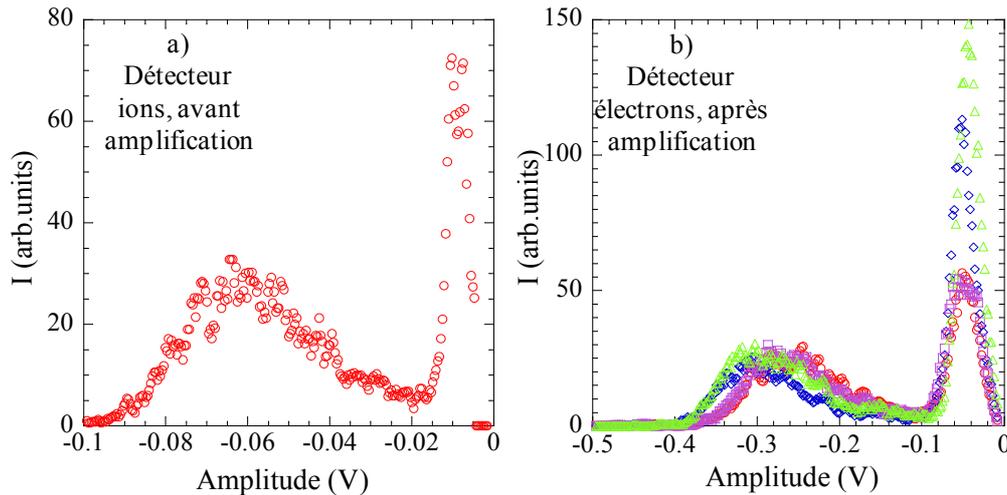


Figure II-12 : Distributions en amplitude : (a) un des quatre signaux positions en sortie de l'amplificateur différentiel pour le détecteur des ions, (b) des quatre signaux positions après amplification par les CFD, pour le détecteur des électrons.

### II.3.2 Chronologie de l'acquisition des événements

L'acquisition des données diffère légèrement en fonction de la source de lumière utilisée dû en particulier aux différents taux de répétition de celle-ci. Considérons en premier lieu la chronologie de l'acquisition d'un événement coïncident lors des expériences à SOFOCKLE, et plus généralement lorsque les mesures sont réalisées auprès d'une source laser dont le taux de répétition est de l'ordre du kHz. Cette chronologie est schématisée sur la Figure II-1.

L'acquisition démarre par un signal logique synchrone avec l'impulsion laser. Le convertisseur temps numérique TAC ainsi que le convertisseur temps numérique multivoies, CTNM, ouvrent alors simultanément une porte temporelle: le signal synchrone de l'impulsion est alors appelé le "start". Les signaux positions provenant des anodes à lignes à retard servent de signaux d'arrêt ("stops") du CTNM. Ce convertisseur transforme le temps entre chaque "start" et "stop" en "mots" de 32 bits, avec un pas de codage de 250 ps. La porte temporelle maximale du CTNM est de 60 ms, mais nous utilisons généralement une dynamique comprise entre 4 et 64  $\mu$ s en fonction du temps de vol des ions qui dépend du champ d'extraction choisi et de la masse du gaz cible utilisé.

Le signal logique provenant de la face avant des MCP du détecteur des électrons sert de "stop" du TAC. La porte temporelle ouverte peut être de différente durée entre 20 et 1000 ns. La résolution temporelle étant de l'ordre de 25 ps dans la gamme 100 ns diminue ensuite avec la durée de la gamme sélectionnée. Ce convertisseur est ainsi plus adapté pour la mesure du temps de vol des électrons  $\text{TOF}_e$  dont la distribution s'étend uniquement sur quelques nanosecondes. Par exemple, lors d'une mesure à un champ d'extraction de 30 V/cm, en mode sans focalisation, réalisée sur CELIMENE,  $\Delta\text{TOF}_e = 2.248$  ns pour des électrons dont l'énergie maximale est de 1 eV.

Les données sont alors enregistrées sur une carte d'interface permettant leur visualisation par le programme d'acquisition, comme on verra plus tard, ainsi que leur enregistrement. Une bonne communication entre le CTNM et la carte d'interface est assurée par deux signaux. Un premier signal indique qu'un événement est en train d'être traité. Les données codées sont alors

transmises du TAC et du CTNM vers la carte d'interface qui envoie ensuite un signal autorisant l'enregistrement d'un nouvel événement.

Lors des expériences à SOLEIL, le taux de répétition étant très élevé (au MHz par rapport au kHz des lasers), il devient plus intéressant de démarrer la chronologie dans ce cas là par le signal logique provenant de la face avant de la galette de MCP qui sert alors de "start" du CTNM et du TAC. Le signal synchrone de l'impulsion lumineuse est alors le "stop" du TAC.

### *Spectres de rendement d'ions*

Des spectres de rendement d'ions en fonction de l'énergie d'excitation mesurés à SOLEIL et présentés dans le chapitre V peuvent être réalisés en utilisant le programme de commande de la ligne DESIRS. L'énergie d'excitation est alors balayée avec un pas en énergie et un temps d'accumulation par point choisis. Lors des mesures sur  $\text{NO}_2$ , le pas varie entre 2.5 et 10 meV, et le temps par point entre 30 et 10 s en fonction du spectre. Cependant, ces mesures demandent un montage électronique légèrement différent permettant le comptage d'un type d'événement coïncident choisi, par exemple ( $\text{NO}^+$ , O). Pour cela, nous utilisons le convertisseur temps amplitude, TAC. Le « start » du TAC reste le signal provenant de la face avant des MCP du détecteur électron alors qu'un signal position du détecteur ions est maintenant le « stop » du TAC. De plus, la plage en  $\text{TOF}_i$  associée à l'ion positif d'intérêt doit être indiquée. L'option « SCA\_ON » activée, le signal logique produit est proportionnel au nombre d'ions détectés dans la plage de  $\text{TOF}_i$  indiquée. Ce signal est alors connecté au compteur de la ligne lumière.

### **II.3.3 Le programme d'acquisition**

Le programme d'acquisition permet d'une part l'enregistrement des données et d'autre part, la visualisation des positions d'impact et du temps de vol des fragments détectés. La dernière version de ce programme, développée sous BUILDER en 2008, est une évolution de celui écrit précédemment en C++ version 4.52 [9].

#### *Enregistrement des données*

Il existe différents types d'événements pouvant être enregistrés :

1. Un électron ou un ion seul, il existe donc uniquement quatre "stops" un sur chaque voie,
2. Un événement coïncident ( $i, e$ ) composé donc de huit "stops",
3. Des événements un électron et deux ions composés de douze stops. Ce type d'événement est très récurrent lors des études de photoionisation en couche interne et ne sera pas traité ici.

Pour cela, trois modes d'enregistrement sont accessibles dans le programme d'acquisition :

- ✓ Le mode « coïncidences » : uniquement les événements comportant au moins huit « stops » sont enregistrés,
- ✓ Le mode « sans coïncidences » : sont enregistrés tous les événements comportant au moins quatre « stops »,
- ✓ Finalement, le mode « incomplet » permet d'enregistrer tous les événements, incluant les événements dits « incomplets ». Ils correspondent à la détection d'un

fragment qui n'est plus caractérisé par quatre « stops », un sur chaque voie. Ce mode est particulièrement utile pour vérifier a posteriori les conditions d'enregistrement.

Toutes les données temporelles brutes sont alors enregistrées dans un fichier en fonction du mode sélectionné. Un en-tête contient tous les paramètres de l'expérience tels que l'énergie d'excitation et le champ d'extraction.

### Le Tableau des Statistiques

Le programme permet également de vérifier les conditions d'acquisition en direct lors des expériences en utilisant le tableau des statistiques. Le Tableau II-3 en montre un exemple ; il représente dans les colonnes le nombre de « stops » sur chaque voie du CTNM par unité de temps en fonction du type d'événement c'est-à-dire du nombre de « stops » total par impulsion lumineuse, variant de 0 à 16. Il existe huit colonnes : quatre voies dédiées aux électrons/ions négatifs (numérotées de 0 à 3) et quatre autres dédiées aux ions (numérotées de 4 à 7). Par exemple, un événement coïncident ( $e, \gamma$ ) acquis sera placé sur la ligne du tableau nommée « 8 stops » où il contribuera avec « 1 stop » sur chaque colonne. Une colonne supplémentaire indique le nombre d'événements total du type considéré. Ainsi, la ligne indiquant 4 stops par événement montre dans cette deuxième colonne le nombre d'événements « 4 stops » total.

Nb stops /év	Nb év	Voies du CTNM							
		Voies dédiées au détecteur électron				Voies dédiées au détecteur ions			
		0	1	2	3	4	5	6	7
0	166	0	0	0	0	0	0	0	0
1	45	0	43	0	1	1	0	0	0
2	35	3	35	0	31	1	0	0	0
3	56	43	55	12	55	1	1	0	1
4	4117	4046	4046	4046	4046	71	71	71	71
5	85	73	123	68	68	29	24	20	20
6	67	57	97	53	99	29	25	19	23
7	80	108	119	71	120	39	39	26	38
8	2766	3844	3845	3842	3844	1688	1689	1688	1688
9	40	67	78	65	70	20	22	19	19
10	44	79	100	84	96	24	20	17	20
11	34	79	83	65	78	19	18	13	19
12	619	1289	1289	1289	1289	568	568	568	568
13	18	50	55	43	49	10	9	9	9
14	9	25	27	25	29	5	5	5	5
15	14	41	39	39	44	12	12	11	12
16 (ou +)	203	583	587	580	586	283	282	283	282
Total	8398	10387	10621	10282	10505	2800	2785	2749	2775

Tableau II-3 : Tableau des Statistiques à SOLEIL en utilisant le spectromètre CV-40 au cours d'une mesure sur l'Argon à 15.95 eV et avec un champ d'extraction de 5 V/cm en mode « avec focalisation ». Le nombre de stops correspond à un temps d'acquisition de 2 s.

Les lignes correspondant à un événement coïncident ou à un fragment célibataire (« 4 et 8 stops ») doivent contenir le même nombre de stops sur chaque colonne. De plus, le contrôle du rapport entre les « 4 et 8 stops » et tous les autres événements « incomplets » permet également de vérifier les conditions électroniques d'acquisition.

Comme dans l'exemple montré sur le Tableau II-3 issu d'une expérience à SOLEIL sur l'argon, dans les conditions habituelles nous travaillons typiquement à  $\sim 1000$  coïncidences/s. Il existe en moyenne deux fois plus d'événements dits « 4 stops » que d'événements coïncidents ; les événements incomplets (de 1 à 3 et de 5 à 7 « stops ») ne représentent que 3% par rapport aux « 8 stops ». Les événements incomplets composés de 9 à 11 « stops » sont encore plus rares ( $\sim 0.5\%$ ) tandis que les « 12 stops » ce qui inclut en particulier les événements deux ions-un électron et un ion-deux électrons représentent autour de  $\sim 20\%$ .

### *Visualisation des observables*

Le programme d'acquisition permet par ailleurs d'afficher en direct les positions d'impact et le temps de vol des fragments détectés en coïncidence. Ils sont obtenus par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 X_i &= k(T_{X2}^i - T_{X1}^i) \\
 Y_i &= k(T_{Y2}^i - T_{Y1}^i) \\
 TOF_i &= \frac{T_{X1}^i + T_{X2}^i + T_{Y1}^i + T_{Y2}^i}{4} \\
 X_e &= k(T_{X2}^e - T_{X1}^e) \\
 Y_e &= k(T_{Y2}^e - T_{Y1}^e)
 \end{aligned} \tag{II-12}$$

Où  $k$  est le facteur de conversion temps-position, de l'ordre de 0.6 mm/ns.

Le couple  $(X_i, Y_i)$  correspond à la position d'impact de l'ion positif ;  $(X_e, Y_e)$  à celle de l'électron ou ion négatif et  $TOF_i$ , le temps de vol de l'ion positif. Le  $TOF_e$  est directement donné par le TAC. Il est important pour la suite de noter que lorsque le « start » est le signal provenant des MCP des électrons, ce  $TOF_i$  mesuré est moyenné par le  $TOF_e$ .

La Figure II-13 illustre un exemple de ces observables pour une mesure associée à la photoionisation de la molécule de  $O_2$  à une énergie d'excitation de 21.15 eV réalisée à SOLEIL en utilisant un champ d'extraction de 20 V/cm en mode « avec focalisation ». La photoionisation de cette molécule a été étudiée auparavant dans l'équipe [19,20]. Le spectre de  $TOF_i$  de tous les ions détectés en coïncidence avec un électron est montré sur la Figure II-13 (a). Nous observons des pics associés à la PI de  $O_2$  menant à la formation de  $O^+$  et  $O_2^+$ . De plus, des pics correspondant à la PI de l'eau résiduelle contenue dans l'enceinte sont également observés et se superposent partiellement au  $TOF(O^+)$ . En intégrant les distributions en  $TOF$  correspondant à chaque masse, nous pouvons déduire les sections efficaces relatives des différents fragments à partir de ce spectre. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de  $TOF$  pour l'ion moléculaire non dissocié ( $O_2^+$ ) est de  $\sim 30$  ns : elle reflète alors la distribution en vitesse  $V_\infty$  des molécules dans le jet supersonique convoluée avec celle associée au recul de l'ion parent lors de la PI. En ce qui concerne  $O^+$ , la FWHM est de  $\sim 500$  ns proportionnelle à l'énergie cinétique maximale ici de 0.9

eV. On note que sur le spectre montré le pic correspondant à l'ion moléculaire a été tronqué afin d'obtenir une meilleure visualisation.

Le programme d'acquisition permet également de réaliser un filtre en  $\text{TOF}_i$  afin de visualiser les positions d'impact correspondant à un événement  $(\varrho, \varrho)$  choisi. Les Figure II-13 (c) et (d) montrent les histogrammes bidimensionnels des positions de l'ion  $\text{O}^+$  et des électrons provenant des événements  $(\text{O}^+, \varrho)$ . Dans l'exemple montré ici, les ions formés par ionisation du gaz résiduel se superposent en TOF à celui de l'ion  $\text{O}^+$ . Cependant, la sélection en TOF ( $\text{O}^+) \leq \text{TOF}_o$ , c'est-à-dire de la partie dont le TOF est inférieur au temps de vol de seuil  $\text{TOF}_o$  (correspondant à une composante en  $V_x$  nulle) permet de s'affranchir des événements issus du gaz résiduel. Un rectangle noir montre cette sélection sur la Figure II-13 (a). L'utilisation d'un champ d'extraction plus élevé permet une meilleure séparation des masses. En contrepartie, la résolution spatiale et temporelle diminue.

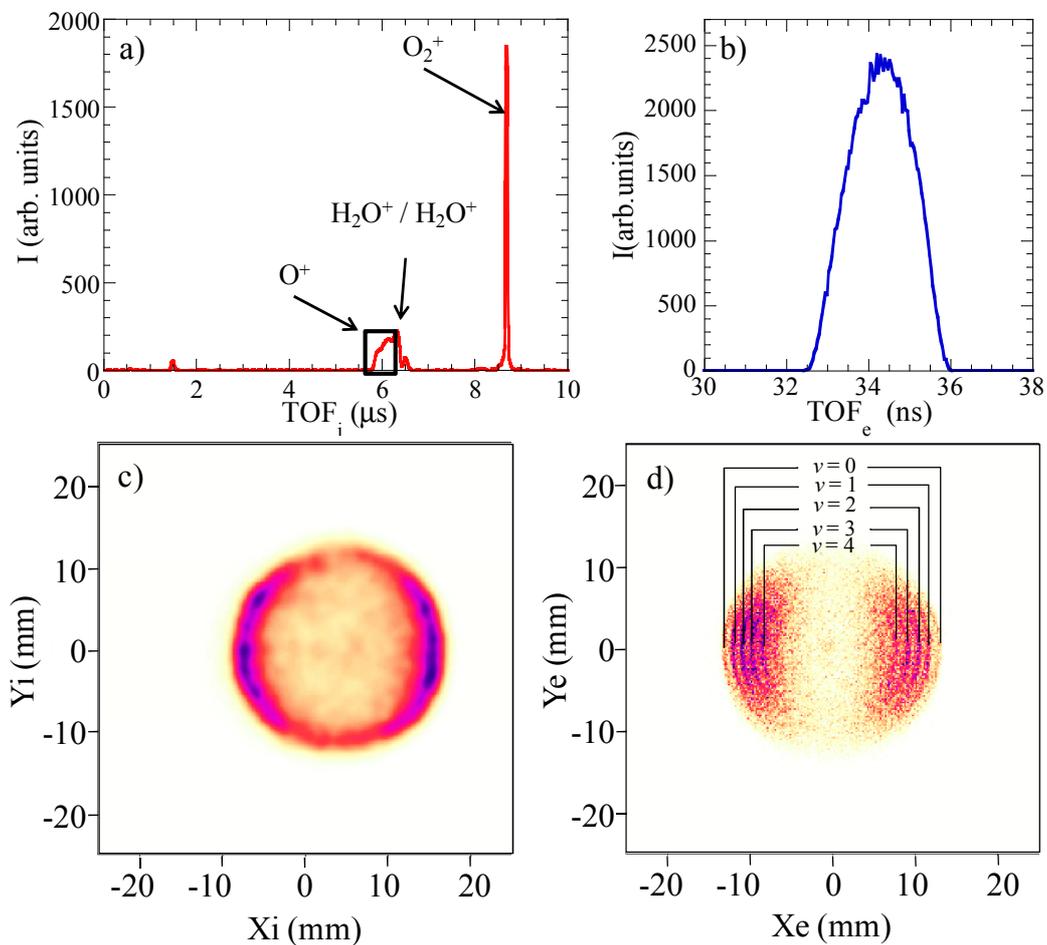


Figure II-13 : Observables d'une mesure à SOLEIL sur  $\text{O}_2$  à 21.15 eV en polarisation horizontale en utilisant un champ de 20 V/cm avec focalisation (a) Spectre en TOF de tous les ions ; (b) et (d) Spectre en TOF et histogramme bidimensionnel des positions des électrons correspondant à l'ion  $\text{O}^+$  sélectionné en  $\text{TOF}_i$  comme montré par le rectangle noir ; (c) Histogramme bidimensionnel des positions de l'ion  $\text{O}^+$  sélectionné.

L'image 2D des positions d'impact des  $\text{O}^+$  met en évidence l'émission du fragment dans une sphère de rayon  $R \sim 13 \text{ mm}$  qui correspond à une énergie du fragment de  $E_c \approx 0.9 \text{ eV}$ . En

effet, la relation entre le rayon et l'énergie de la particule peut s'écrire en utilisant le temps de vol de seuil, décrit par l'équation (II-13) :

$$R = \sqrt{V_x^{o2} + V_y^{o2}} TOF_0 = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} TOF_0 = \sqrt{\frac{4E_c d}{qE_{ex}}} \left(1 + \frac{D}{2d}\right) \quad (\text{II-13})$$

Où  $E_{ex}$  représente le champ d'extraction,  $q$  la charge de l'ion,  $D$ , la dimension du tube de vol libre,  $d$ , la longueur de la zone d'accélération et  $E_c$  l'énergie cinétique. Les deux lobes observés sur l'image reflètent l'émission du fragment plus favorable selon l'axe  $x$ , c'est-à-dire, dans la direction parallèle à la polarisation de la lumière. Ces caractéristiques énergétiques et angulaires sont associées à la dissociation de l'ion  $O_2^+$  dans l'état électronique ( $B^2\Sigma_g^-$ ) vers la limite  $O^+(^4S) + O(^3P)$  [19].

De façon analogue, les deux lobes observés sur l'image des électrons reflètent leur émission anisotrope. Plusieurs lobes concentriques de rayon différent sont observés, ils correspondent aux photoélectrons de différentes classes d'énergies associés à la photoionisation vers les niveaux vibrationnels de  $\nu = 0$  à  $\nu = 6$  de l'état  $O_2^+$  ( $B^2\Sigma_g^-$ ,  $\nu$ ). La Figure II-14 présente le spectre de photoélectrons correspondant à cette mesure. Les structures observées correspondant aux différents niveaux vibrationnels peuplés, séparées de 120 meV, sont bien résolues.

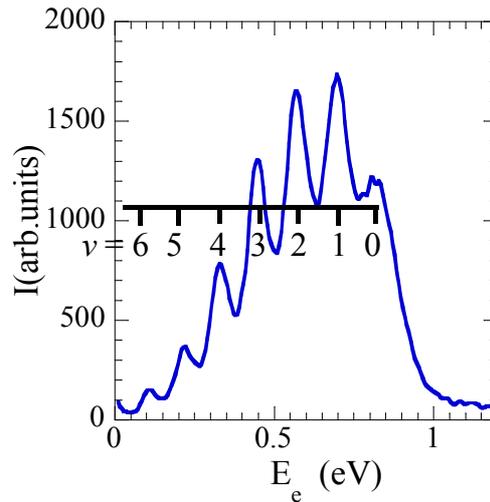


Figure II-14 : Spectre de photoélectrons des événements ( $O^+$ ,  $e$ ) produits par PID de  $O_2$  lors d'une mesure à SOLEIL utilisant un champ de 20 V/cm en mode « avec focalisation », les observables de cette mesure sont montrées sur la Figure II-13.

### II.3.4 Particularités des mesures sur les paires d'ions :

La particule chargée négativement est maintenant un ion dont le temps de vol est de l'ordre de quelques  $\mu s$ , supérieur de trois ordres de grandeur à celui d'un électron. Cela entraîne certaines modifications selon la source lumière utilisée.

Lorsque les expériences sont réalisées sur SOFOCKLE, le « start » CTNM et TAC est le signal synchrone de l'impulsion laser. Le  $TOF_{O^-}$  se situant en dehors de la gamme du TAC (entre 20 et 1000 ns) le TOF de l'ion négatif est directement mesuré comme la somme de quatre signaux positions, de façon analogue au calcul du TOF d'un ion positif :

$$TOF_{O^-} = \frac{T_{X1}^{O^-} + T_{X2}^{O^-} + T_{Y1}^{O^-} + T_{Y2}^{O^-}}{4} \quad (\text{II-14})$$

Considérons maintenant les mesures réalisées à SOLEIL, le « start » du CTNM et du TAC est le signal logique issu de la face avant des MCPs du détecteur électron/ion négatif. Si nous considérons la signature de la formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) dans le spectre en TOF des ions positifs, nous avons alors :

$$TOF_i^{mes} = \frac{T_{X1}^i + T_{X2}^i + T_{Y1}^i + T_{Y2}^i}{4} = TOF_i^{reel} - TOF_{O^-} \quad (\text{II-15})$$

Le  $TOF_i$  mesuré correspond à la différence entre le temps de vol réel de l'ion positif et de l'ion négatif. Il est donc bien séparé du pic associé à l'ion  $\text{NO}^+$  formé par photoionisation. La Figure II-15 illustre cela par le spectre en temps de vol des ions positifs obtenu lors d'une mesure à SOLEIL, en utilisant le mode « un paquet » à  $h\nu = 11.50$  eV.

Le pic associé à l'ion  $\text{NO}^+$  provenant de la paire d'ions est situé à  $T \sim 2.1$   $\mu\text{s}$  alors que le temps de vol de l'ion  $\text{NO}^+$  produit par PI pour ce champ d'extraction est  $T \sim 9.8$   $\mu\text{s}$ . La section efficace relative de formation de ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) par rapport à la photoionisation non dissociative est à cette énergie d'excitation de 0.8 %. D'autres pics d'intensité comparable situés à intervalles de temps réguliers sont observés. Ils correspondent à des coïncidences fortuites, principalement entre l'ion moléculaire et un électron, non issus du même événement de photoionisation. L'espacement entre ces pics correspond à la période entre deux impulsions de lumière de l'ordre de 1  $\mu\text{s}$  dans le mode 1 paquet.

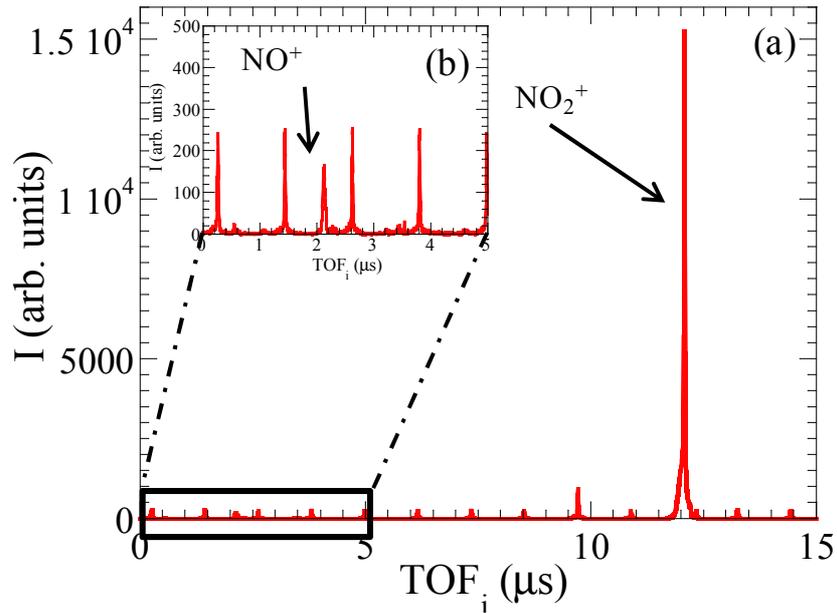


Figure II-15 : (a) Spectre en temps de vol de tous les ions positifs en coïncidence avec un électron ou ion négatif, lors d'une mesure à SOLEIL à  $h\nu = 11.66$  eV à 15 V/cm avec focalisation ; (b) Zoom entre TOF = 1000 et 5000 ns, zone où se trouve l'ion  $\text{NO}^+$  provenant de la paire d'ions.

Par ailleurs, lors de l'acquisition d'un événement ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ), le « start » est donné par le signal produit lorsque l'ion  $\text{O}^-$  interagit avec la surface de la face avant des MCP, les quatre signaux positions de cet ion ne contiennent donc pas l'information sur le temps de vol. Le  $TOF_{O^-}$  doit maintenant être mesuré par le TAC. Cependant, il s'étend sur quelques centaines de ns en fonction de l'énergie cinétique maximale acquise et en fonction du champ d'extraction utilisé. Si nous considérons par exemple la mesure montrée sur la Figure II-15 acquise à  $h\nu = 11.66$  eV

avec un champ d'extraction de 15 V/cm sa largeur totale est de 500 ns caractéristique de son énergie maximale, autour de 0.5 eV. L'utilisation du « mode 8 paquets » à SOLEIL nécessite que l'ensemble de la distribution en TOF<sub>O</sub> soit comprise entre deux impulsions lumière, c'est-à-dire en moins de 147 ns. Pour cela, il faudrait nettement augmenter le champ d'extraction, la résolution diminuerait donc fortement. Typiquement afin d'avoir une collection complète de tous les ions O<sup>-</sup> d'énergie E<sub>O</sub> ≤ 0.5 eV, il faudrait utiliser un champ d'extraction de 70 V/cm en mode « avec focalisation ».

Par conséquent, il est très intéressant de travailler dans le mode « un paquet » (période de 1.1 μs) compatible avec la gamme 1000 ns du TAC afin de réaliser des mesures à bas champ d'extraction, donnant lieu à un gain important sur la résolution finale de la mesure.

### II.3.5 Contrôle du taux de coïncidences et des corrélations électron-ion

Lors des expériences auprès de sources lasers femtosecondes, le taux de répétition de l'ordre du kHz permet de réaliser les expériences de coïncidences mais reste assez faible en comparaison avec celui, dans la gamme du MHz, du rayonnement synchrotron. Afin d'éviter les fausses coïncidences entre deux particules provenant de différents événements, il est nécessaire de contrôler les taux de comptage et de maintenir le nombre événements coïncidents par pulse très inférieur à 1.

Stert *et al.* [21] ont publié une étude sur l'optimisation du taux de coïncidences et sur l'évaluation du taux de décorrélation. Celui-ci est défini comme le pourcentage de fausses coïncidences par rapport au nombre total de coïncidences. La probabilité de détecter  $n$  événements coïncidents électron-ion peut s'écrire en utilisant une distribution de Poisson :

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (\text{II-16})$$

La probabilité de détecter  $k$  particules (électrons ou ions) parmi  $n$  créées s'écrit comme une distribution binomiale :

$$p(n, k) = \frac{n!}{k!(n-k)!} \varepsilon^k (1-\varepsilon)^{n-k} \quad (\text{II-17})$$

La probabilité de détecter des événements coïncidents (un électron, un ion) est donnée par le produit  $p_e(n,1)p_i(n,1)p(n)$  ; la somme sur tous les  $n$  permet alors d'obtenir le nombre de ces événements,  $w_{11}$ , on a :

$$w_{11} = \varepsilon_e \varepsilon_i \bar{n} [1 + \bar{n}(1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_i)] \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_i)] \quad (\text{II-18})$$

La probabilité de détecter une paire électron-ion provenant du même événement de photoionisation est  $1/n$ , d'où le nombre de vraies coïncidences,  $w_{11}^{(v)}$ , est obtenu par la somme sur tous les  $n$  du produit  $p_e(n,1)p_i(n,1)p(n)/n$ . Le nombre de fausses coïncidences,  $w_{11}^{(f)}$ , est évalué comme la différence entre  $w_{11}$  et  $w_{11}^{(v)}$ . Nous obtenons :

$$\begin{aligned} w_{11}^{(v)} &= \varepsilon_e \varepsilon_i \bar{n} \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_i)] \\ w_{11}^{(f)} &= \varepsilon_e \varepsilon_i \bar{n}^2 (1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_i) \times \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_i)] \end{aligned} \quad (\text{II-19})$$

Où  $\varepsilon_i$  et  $\varepsilon_e$  représentent respectivement les efficacités de détection de l'ion positif et de l'électron et  $\bar{n}$ , le nombre moyen de paires électron-ion créées par impulsion laser. Le nombre d'ions  $w_i$  et d'électrons  $w_e$  détectés est en effet :  $w_e = \varepsilon_e \bar{n}$  et  $w_i = \varepsilon_i \bar{n}$ .

Ces équations ont été adaptées aux mesures de corrélations vectorielles réalisées dans l'équipe. Il faut notamment tenir en compte le temps mort du dispositif électronique, et en particulier du CTNM, qui ne permet pas la détection de plusieurs électrons par impulsion laser. Nous notons  $n_{11}$  le nombre d'événements un ion et « au moins » un électron, suivant la notation générale notés  $n_{ie}$  ;

Nous pouvons écrire alors :

$$n_{11} = \varepsilon_i \bar{n} \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)] - \varepsilon_i(1 - \varepsilon_e) \bar{n} \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_e)] \quad (\text{II-20})$$

Nous différencions  $n_{11}^{(i)}$ , les vraies et  $n_{11}^{(f)}$ , les fausses coïncidences qui sont également évalués :

$$\begin{aligned} n_{11}^{(i)} &= \frac{\varepsilon_i}{1 - \varepsilon_i} \left[ \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)] - \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_e)] \right] \\ n_{11}^{(f)} &= \varepsilon_i \left[ \bar{n} - \frac{1}{1 - \varepsilon_i} \right] \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)] \\ &\quad - \varepsilon_i \left[ \bar{n}(1 - \varepsilon_e) - \frac{1}{1 - \varepsilon_i} \right] \exp[-\bar{n} + \bar{n}(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_e)] \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

Le nombre d'événements de différents types peut également être évalué, en particulier pour :

- ✓  $n_{01}$  : aucun ion et au moins un électron
- ✓  $n_{10}$  : un ion et aucun électron
- ✓  $n_{00}$  : aucun ion et aucun électron
- ✓  $n_{21}$  : deux ions et au moins un électron

Le nombre total de particules détectées est :  $N_i = \varepsilon_i \bar{n}$  et  $N_e = 1 - \exp(-\varepsilon_e \bar{n})$

Nous allons donc premièrement évaluer les efficacités de détection des ions et des électrons. L'efficacité de l'ion positif sera donné par :

$$\varepsilon_i = \frac{q}{q + p} \quad (\text{II-22})$$

Où  $q$  correspond aux événements coïncidents ( $i, e$ ) et  $p$  les événements où l'ion est célibataire.

Lors des expériences d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$ , nous avons alors évalué l'efficacité du détecteur des ions en utilisant le nombre d'événements  $n_{11}^{(pi)}$  de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) ainsi que le nombre  $n_{01}^{(pi)}$  d'ions  $\text{O}^-$  célibataires :

$$\varepsilon_{\text{NO}^+} = \frac{n_{11}^{(pi)}}{n_{11}^{(pi)} + n_{01}^{(pi)}} \quad (\text{II-23})$$

De même, l'efficacité de détection des électrons a été estimée en utilisant le nombre de paires ( $\text{NO}_2^+$ ,  $e$ ) par rapport à l'ensemble des ions  $\text{NO}_2^+$  en coïncidence et célibataires :

$$\mathcal{E}_e = \frac{n_{11}^{(NO2+)}}{n_{11}^{(NO2+)} + n_{10}^{(NO2+)}} \quad (\text{II-24})$$

L'efficacité de détection de l'ion négatif est également évaluée par le rapport d'événements ( $\text{NO}^+$ , O) par rapport à l'ensemble d'ions  $\text{NO}^+$  provenant de la paire d'ions, en coïncidence et célibataires :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{O^-} &= \frac{n_{11}^{(pi)}}{n_{11}^{(pi)} + n_{10}^{(pi)}} \\ n_{10}^{(pi)} &= n_{10}^{(NO+)} - n_{10}^{(NO+,dpi)} \\ n_{10}^{(pi)} &= n_{10}^{(NO+)} - \left( n_{11}^{(NO+)} - \frac{n_{11}^{(NO+,dpi)}}{\mathcal{E}_e} - n_{11}^{(pi)} \right) \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

Où  $n_{10}^{(pi)}$ , le nombre d'ions  $\text{NO}^+$  célibataires provenant de la paire d'ions est déterminé par rapport à l'ensemble d'ions  $\text{NO}^+$  célibataires détectés moins ceux provenant de la PID. Finalement, en combinant les équations (II-24) et (II-25), nous obtenons :

$$\mathcal{E}_{O^-} = \frac{n_{11}^{(pi)}}{n_{10}^{(NO+)} + n_{11}^{(NO+)} - \frac{n_{11}^{(NO+,dpi)}}{n_{11}^{(NO2+)}} (n_{11}^{(NO2+)} + n_{10}^{(NO2+)})} \quad (\text{II-26})$$

Les efficacités ainsi évaluées sont :  $\mathcal{E}_{\text{NO}^+} = 0.42$ ,  $\mathcal{E}_e = 0.34$  et  $\mathcal{E}_{O^-} = 0.17$ . Celles-ci sont similaires à celles estimées pour les mesures réalisées précédemment sur PLFA où :  $\mathcal{E}_{\text{NO}^+} = 0.38$ ,  $\mathcal{E}_e = 0.49$  et  $\mathcal{E}_{O^-} = 0.20$ . L'efficacité de détection des électrons est légèrement inférieure lors des mesures réalisées sur CELIMENE ce qui pourrait être attribué à l'utilisation de galettes à micro-canaux plus usagées.

Dans un deuxième temps, nous utilisons les efficacités et  $n_{11}$  pour estimer  $\bar{n}$  le nombre moyen de coïncidences par impulsion, en utilisant l'équation (II-20). Nous pouvons alors estimer  $n_{11}^{(f)}$  et  $n_{11}^{(f)}$ , ainsi que le taux de décorrélation TD déduit comme :  $TD = n_{11}^{(f)}/n_{11}$ . Lors des mesures réalisées sur SOFOCKLE,  $n_{11} \approx 100$  coïncidences/s et nous avons estimé  $\bar{n} \approx 0.25/\text{pulse}$  et  $TD \approx 10\%$ . Lors des expériences précédentes réalisées sur PLFA, ils ont été évalués comme :  $\bar{n} \approx 0.35/\text{pulse}$  et  $TD \approx 13\%$ .

Lors d'expériences auprès de lasers femtosecondes, la probabilité d'ionisation des molécules est fonction du nombre de photons absorbés, de la section efficace correspondante ainsi que de l'éclairement du rayonnement. De ce fait, la probabilité d'ionisation du gaz résiduel peut augmenter fortement par rapport à celle observée au cours d'expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Cela peut rendre alors difficiles les expériences en coïncidences qui exigent de faibles taux de comptage. La Figure II-16 (a) présente le spectre de temps de vol des ions positifs en coïncidence avec un électron, mesuré lors des expériences sur SOFOCKLE pour l'excitation de  $\text{NO}_2$  à 400 nm. L'ionisation du gaz résiduel représente alors environ 300 coïnc./s, alors que l'ion  $\text{NO}^+$ , issu de la photoionisation dissociative des molécules de  $\text{NO}_2$  contenu dans le jet supersonique représente uniquement 10-20 coïnc./s. Le taux de comptage résultant pour l'ensemble des ions d'environ 340 coïnc./s, entrave la réalisation de mesures en coïncidences.

L'étuvage du dispositif CELIMENE, initialement conçu pour les expériences auprès du rayonnement synchrotron, s'est ainsi avéré nécessaire. Deux types d'étuvage ont été utilisés : à l'extérieur de l'enceinte, grâce à l'utilisation de cordons chauffants à une température autour de 120°-150°, et à l'intérieur de l'enceinte grâce à l'installation d'une lampe à étuver UV-IR. Cette deuxième méthode a été en effet très efficace. L'utilisation d'un spectromètre d'analyse en masse du gaz résiduel (RGA residual gaz analyzer) prêté par le service du vide de SOLEIL a été très utile dans cette phase d'optimisation du signal.

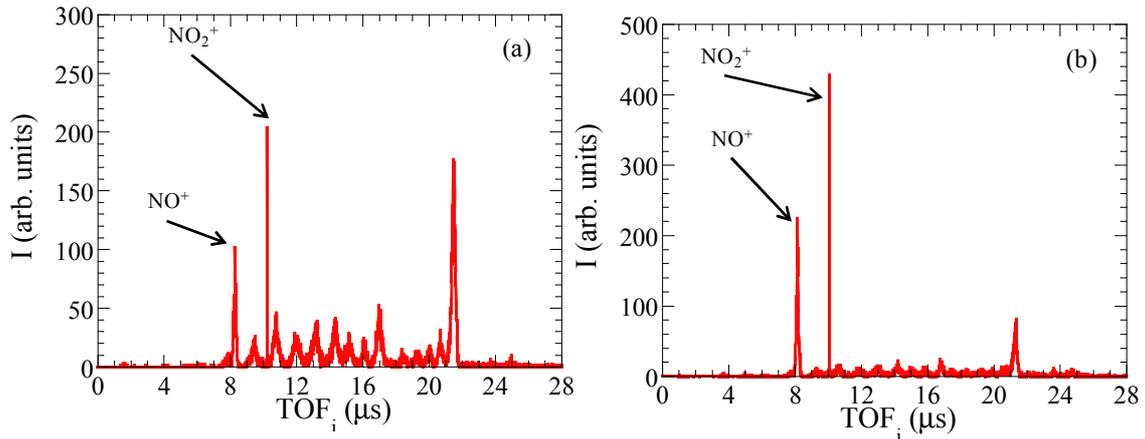


Figure II-16 : Spectre en temps de vol de tous les ions positifs en coïncidence avec un électron, lors d'une mesure d'excitation multiphotonique sur NO<sub>2</sub> à SOFOCKLE à  $\lambda = 400$  nm (puissance  $\sim 1.5$   $\mu$ J) à  $\lambda = 400$  nm en utilisant un champ d'extraction de 30 V/cm en mode sans focalisation (a) avant étuvage de l'enceinte (b) après étuvage.

Le spectre de temps de vol des ions, mesuré dans des conditions expérimentales similaires, suite à l'étuvage, est présenté sur la Figure II-16 (b). L'ionisation du gaz résiduel a diminué d'un facteur 10, et représente maintenant autour de 38 coïnc./s alors que le nombre d'ions NO<sup>+</sup> reste constant, autour de 10-20 coïnc./s. Ces conditions sont bien plus favorables aux expériences en coïncidence.

## II.4 Traitement des données

### II.4.1 Observables énergétiques et angulaires

L'analyse des données démarre par un filtre en TOF<sub>i</sub> afin de sélectionner les événements coïncidents (*i*, *e*) à analyser. Comme pour le programme d'acquisition, les images 2D des positions et les distributions en TOF des ions et électrons sont alors obtenues.

Dans un premier temps, un centrage de ces histogrammes est réalisé afin de déterminer les centres en position des distributions ( $x_0^i, y_0^i$ ) et ( $x_0^e, y_0^e$ ) ainsi que les temps de vol de seuil TOF<sub>0</sub><sup>e</sup>, TOF<sub>0</sub><sup>i</sup>. Cela permet de déterminer alors les trois composantes des vecteurs vitesses des deux particules. Un centrage sur chaque composante est alors fait afin d'optimiser le traitement.

L'énergie cinétique de chaque particule est alors déduite :

$$E = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{II-27})$$

Ainsi que les angles ( $\chi_i, \phi_i, \chi_e, \phi_e$ ) caractérisant l'émission des particules dans le référentiel du laboratoire et ( $\theta_e, \phi_e$ ) caractérisant l'émission du photoélectron dans le référentiel de recul, en utilisant les équations (III-2) et (III-3) (Voir Chapitre III).

27 histogrammes bidimensionnels sont également créés. En particulier, le diagramme de corrélation des énergies cinétiques (KECD) ( $E_i, E_e$ ) permet d'identifier les processus par leur chemin réactionnel. Les histogrammes bidimensionnels corrélant énergie et angle ( $\chi$  ou  $\phi$ ) sont utilisés lors de l'optimisation du centrage. Le diagramme ( $E, \chi$ ) reflète également l'évolution de l'anisotropie avec l'énergie comme on le verra dans les chapitres III et V. Finalement, les histogrammes  $(\theta_e, \phi_e)_{0 < \chi_i < 180^\circ}$ ,  $(\theta_e, \phi_e)_{0 < \chi_i < 90^\circ}$ ,  $(\theta_e, \phi_e)_{90 < \chi_i < 180^\circ}$ , et  $(\theta_e, \phi_e)_{60 < \chi_i < 120^\circ}$  sont utilisés pour la construction de la distribution angulaire du photoélectron dans le référentiel moléculaire ou dans le référentiel de recul (voir chapitre III).

La Figure II-17(a) montre les histogrammes 2D des vitesses des ions  $\text{NO}^+$  des événements de PID obtenus par excitation multiphotonique de polarisation linéaire horizontale sur SOFOCKLE à 405 nm. En (b) nous présentons les projections 1D des vitesses. Les deux lobes observés sur l'histogramme  $(V_x^i, V_y^i)$  reflètent un fort alignement de la molécule le long de l'axe de polarisation.

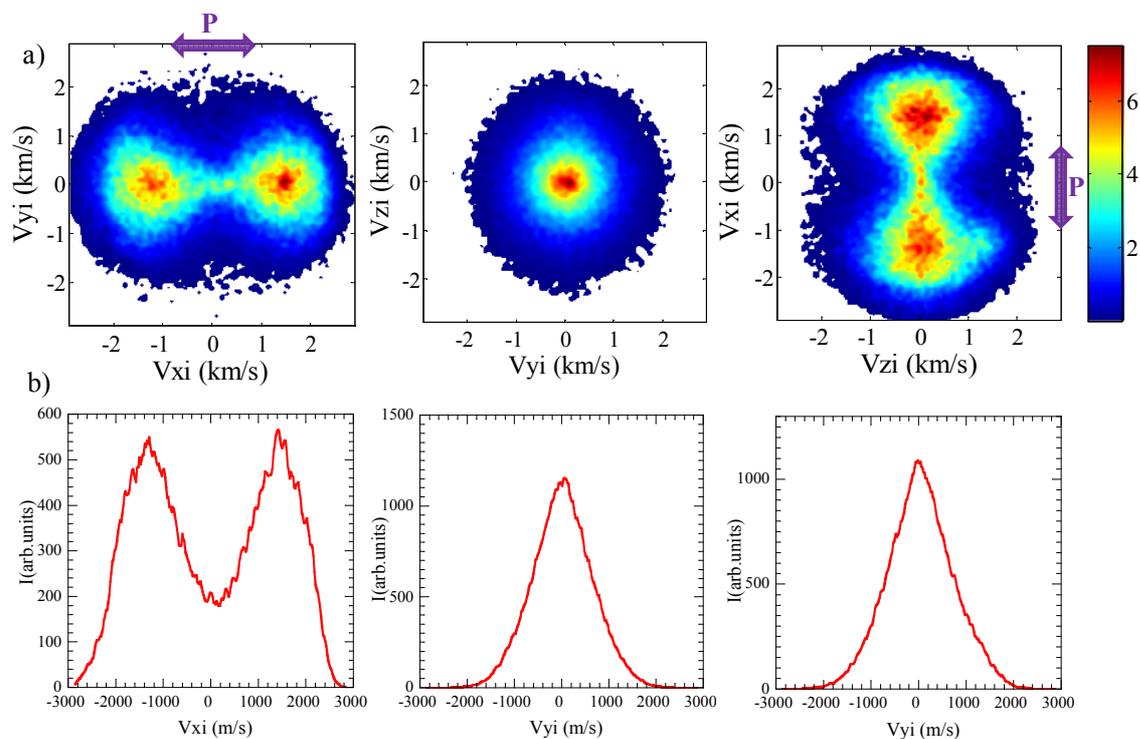


Figure II-17 : (a) Histogrammes bidimensionnels des vitesses  $(V_x^i, V_y^i)$ ,  $(V_z^i, V_y^i)$  et  $(V_z^i, V_x^i)$  (b) Distributions 1D des vitesses, correspondant aux événements  $(\text{NO}^+, e)$  obtenus par excitation multiphotonique sur SOFOCKLE à 405 nm. L'axe de polarisation de la lumière est indiqué sur (a) et (c) (flèche violette).

Le diagramme de corrélation des énergies cinétiques (KECD) ion-électron des événements  $(\text{NO}^+, e)$  associés aux distributions de vitesses montrées précédemment est également obtenu (Figure II-18). Il montre deux processus différents, notés A et B, correspondant à la population de la voie  $(\text{NO}^+ (^1\Sigma^+) + \text{O} (^3P_e) + e)$ . Ces deux processus et leur dépendance spectrale seront discutés dans les chapitres IV et V.

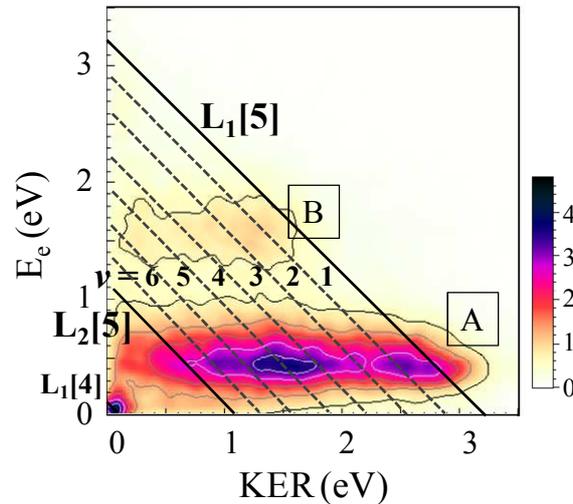


Figure II-18 : KECD des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $e$ ) produits par PID par excitation à 5 photons à 405 nm ( $h\nu \approx 15.3$  eV). La position des deux premières limites de dissociation est indiquée (Voir chapitres IV et VI).

### Formation de paire d'ions : Correction sur l'impulsion

La mesure du vecteur vitesse d'émission d'une particule englobe toujours une variation de vitesse  $d\vec{V}$  due à l'effet de la fonction d'appareil, c'est-à-dire notamment au volume de la zone d'interaction. Dans le cas d'un événement de paire d'ions, deux fragments ioniques sont formés, nous pouvons alors utiliser la conservation de l'impulsion totale  $\vec{p}$  lors de la dissociation pour réduire l'incertitude sur le vecteur vitesse. Pour chaque événement où deux fragments ioniques sont formés et indexés 1 et 2, on a :

$$\vec{p} = m_1(\vec{V}_1 + d\vec{V}_1) + m_2(\vec{V}_2 + d\vec{V}_2) \quad (\text{II-27})$$

Compte tenu de la conservation de l'impulsion, la valeur de celle-ci pour chaque événement de paire d'ions reflète les effets de la fonction d'appareil :

$$\vec{p} = m_1 d\vec{V}_1 + m_2 d\vec{V}_2 \quad (\text{II-28})$$

Nous pouvons donc nous affranchir de la contribution des trois composantes de variation de vitesse  $d\vec{V}$  alors estimées. La relation entre cette variation de vitesse et la fonction d'appareil est détaillée dans la section suivante, § II.4.2.A.

La Figure II-19 montre les histogrammes bidimensionnels KECD des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) par excitation à un photon à 11.66 eV, avant et après l'application de la correction sur l'impulsion. Sur le KECD présenté Figure II-19 (b), les événements sont regroupés sur la droite reflétant la correction sur l'impulsion totale. La Figure II-20 présente une comparaison des distributions en KER associées à la formation de ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) à 11.66 eV en utilisant un champ de 30 V/cm en mode « sans focalisation » avant et après application de la correction. Trois structures sont observées associées à la formation de l'ion  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) dans des niveaux vibrationnels de  $\nu = 0$  à  $\nu = 2$ . La largeur FWHM est réduite de  $\sim 210$  meV à  $\sim 150$  meV suite à la correction sur l'impulsion.

Cette correction peut uniquement être appliquée pour des mesures effectuées en mode « sans focalisation ». En effet, l'utilisation de la correction pour les mesures en mode « avec focalisation » demanderait un travail d'analyse détaillé supplémentaire afin de définir les relations analytiques entre les variations de vitesse mesurées et la fonction d'appareil. A l'issue de la première campagne d'expériences dédiée à l'étude de la formation de paires d'ions, nous avons

observé une meilleure résolution finale en énergie pour les mesures réalisées en mode « sans focalisation » après application de la correction par rapport à celle des mesures utilisant le mode « avec focalisation » pour lesquelles la correction n'est pas appliquée.

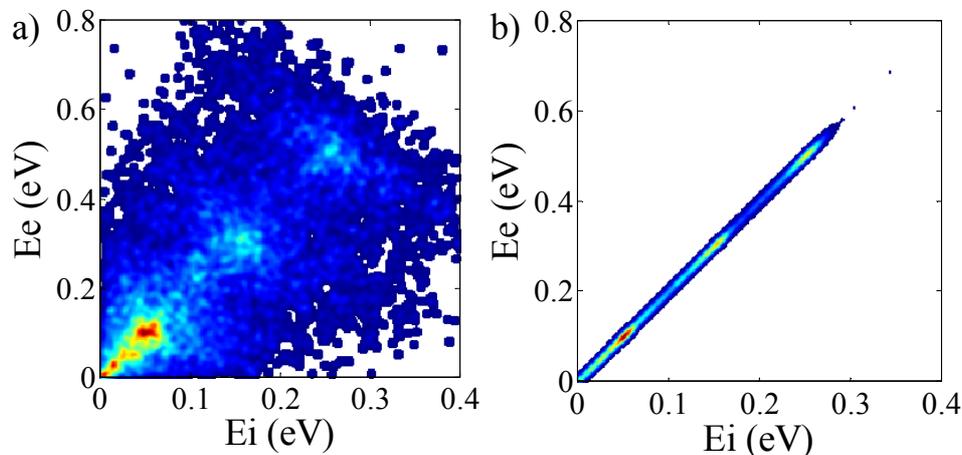


Figure II-19: KECD des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) a) sans correction b) en réalisant la correction sur l'impulsion, pour une mesure réalisée à SOLEIL à 11.66 eV avec un champ d'extraction de 30 V/cm dans le mode « sans focalisation ».

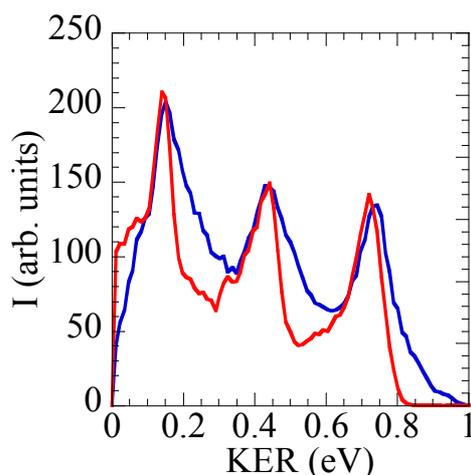


Figure II-20: Comparaison du spectre en KER des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) obtenu pour une mesure à  $h\nu = 11.66$  eV utilisant un champ de 30 V/cm en mode « sans focalisation », avant (courbe bleu) et après (courbe rouge) application de la correction sur l'impulsion.

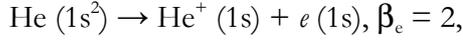
## II.4.2 Détermination de la résolution

### II.4.2.A Fonction d'appareil

La fonction d'appareil résulte des dimensions de la zone d'interaction, des distributions en vitesse des molécules dans le jet supersonique ainsi que de la résolution spatiale et temporelle du dispositif expérimental. Comme cela a déjà été discuté dans la section §II.2.2, les contributions principales sont dues à :

- ✓  $\delta y$  : la largeur du jet supersonique le long de l'axe de propagation de la lumière :
- ✓  $\delta V_x$  et  $\delta V_z$  : la dispersion en vitesse transversale et longitudinale du jet supersonique.

De plus, la résolution temporelle, étudiée en détail par C. Elkharrat [1], résulte de la convolution de la résolution des dispositifs électroniques utilisés ici,  $\Delta t_{elec}$ , et de la largeur des impulsions,  $\Delta t_{pulse}$  ( $\Delta t = \sqrt{\Delta t_{elec}^2 + \Delta t_{pulse}^2}$ ). Cette résolution temporelle réduit la précision de la composante  $V_z^e$  du vecteur vitesse de l'électron. L'étude a été réalisée sur la photoionization en couche de valence de l'Hélium :



en utilisant une lumière polarisée linéairement selon l'axe  $z$  (verticale) à SOLEIL.

Les distributions mesurées en  $V_z^e$  des photoélectrons sont comparées à celles obtenues par simulation. Les détails du programme de simulation seront expliqués par la suite. Le spectre simulé en  $V_z^e$  pour  $\Delta t = 0.17$  ns est en accord avec la distribution mesurée. Sachant que les impulsions lumineuses ont une durée de  $\Delta t_{pulse} = 0.05$  ns, nous pouvons estimer que  $\Delta t_{elec} = 0.16$  ns.

Afin de déterminer les contributions  $\delta y$ ,  $\delta V_x$  et  $\delta V_z$ , des mesures à différents champs d'extraction sont réalisées en mode sans focalisation. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des distributions en position selon les axes  $x$  et  $y$  ainsi que des distributions en vitesse  $V_x$ ,  $V_y$  et  $V_z$  est déterminée par ajustement gaussien. Le Tableau II-4 présente les largeurs à mi hauteur obtenues pour des mesures réalisées avec le spectromètre CELIMENE d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$ .

Champ d'extraction (V/cm)	$dx$ (mm)	$dV_x$ (m/s)	$dy$ (mm)	$dV_y$ (m/s)
15	3.2	447	2.83	394
20	4.7	470	2.98	296
30	5.2	427	2.96	243
60	6.3	448	2.96	209

Tableau II-4 : Largeurs à mi hauteur (FWHM) issues du fit gaussien des distributions en positions selon l'axe  $x$  et l'axe  $y$  ainsi que des distributions en vitesse  $V_x$  et  $V_y$  de l'ion moléculaire  $\text{NO}_2^+$  pour des mesures d'excitation de  $\text{NO}_2$  à  $\lambda = 400$  nm réalisées avec le dispositif CELIMENE en utilisant différents champs d'extraction.

Nous observons que les distributions en vitesse  $V_x$  présentent une largeur à mi-hauteur  $dV_x$  indépendante du champ d'extraction utilisé. La contribution selon l'axe  $x$  est donc bien principalement due à la dispersion de vitesse longitudinale du jet supersonique,  $\delta V_x$ , la largeur  $\delta x$  de la zone d'interaction, correspondant à la largeur active du laser, étant négligeable. De même, la largeur à mi-hauteur des distributions en positions selon l'axe  $y$  est constante pour les différents champs d'extraction. La contribution principale selon l'axe  $y$  est ainsi bien due au volume de la zone d'interaction selon cet axe,  $\delta x$ .

Dans le cas où aucune des deux contributions n'est négligeable, nous pouvons considérer une convolution gaussienne de la largeur du volume d'interaction,  $\delta x$  et de la dispersion en vitesse,  $\delta V_x$  :

$$dx^2 = \delta x^2 + (\delta V_x \times TOF)^2 \quad (\text{II-29})$$

Les largeurs à mi-hauteur issues des ajustements gaussiens des distributions en positions au carré sont tracées en fonction du temps de vol de l'ion moléculaire, qui est fonction du champ d'extraction utilisé. La pente obtenue par ajustement linéaire des points issus des données

expérimentales indique la contribution due à la dispersion en vitesse des molécules du jet supersonique et l'ordonnée à l'origine celle due au volume d'interaction.

La fonction d'appareil pour les expériences réalisées avec un jet supersonique de NO<sub>2</sub> ensemençé dans l'Helium en utilisant le spectromètre CV-40 est caractérisée par :  $\delta V_x = 150$  m/s,  $\delta y = 3.0$  mm,  $\delta V_z = 60$  m/s et  $\delta t = 0.17$  ns. De même, lors des expériences sur CELIMENE, les contributions majoritaires sont :  $\delta V_x = 450$  m/s,  $\delta y = 3.0$  mm,  $\delta V_z = 60$  m/s et  $\delta t = 0.17$  ns.

### II.4.2.B La simulation

Des programmes de simulation des trajectoires dans le spectromètre de type Monte Carlo ont été développés. Les paramètres à introduire sont : les énergies cinétiques et la masse des particules pour les événements (i, e) considérés, le champ d'extraction utilisé ainsi que les différents paramètres définissant la fonction d'appareil. Les distributions angulaires,  $I(\chi)$  et  $I(\theta)$ , des ions et des électrons dans le laboratoire sont également prises en compte via le paramètre d'asymétrie  $\beta$ .

Dans une première étape, les vecteurs vitesses de l'électron et de l'ion sont générés. Les modules correspondent aux énergies cinétiques et les angles d'émission sont décrits par la probabilité  $P(\chi, \theta)$  correspondant aux paramètres d'asymétrie pour le processus considéré. Les événements sont tirés avec une probabilité isotrope, un poids associé à  $P(\chi, \theta)$  étant attribué à chaque événement simulé. Dans une deuxième étape, le passage à travers le double spectromètre des vitesses est simulé. Pour cela, les trajectoires, issues du centre du double spectromètre et prenant en compte le volume de la zone d'interaction, la distribution des vitesses dans le jet et la résolution temporelle, sont calculées en supposant une succession de trois champs uniformes dans la zone d'extraction, le tube de vol et au voisinage du détecteur. Le mode avec focalisation est simplement décrit en incluant le facteur de zoom ad hoc sur les positions. Les positions d'impact et le temps de vol ainsi obtenus pour chaque particule à l'arrivée sur le détecteur conduisent à la détermination des composantes du vecteur vitesse effectif. L'énergie cinétique des deux particules ainsi que les distributions angulaires simulées dans le référentiel du laboratoire,  $I(\chi)$  et  $I(\theta)$ , en sont déduites.

Le Tableau II-5 présente différentes valeurs de la résolution obtenue par simulation en fonction du champ d'extraction utilisé et de l'énergie de photoélectrons (PE).

Champ d'extraction (V/cm)	Energie de PE (eV)	$\Delta E$ (meV)
7	0.2	35
10	0.2	50
10	0.4	60
25	0.2	80
25	1.2	200

Tableau II-5 : Récapitulatif de la résolution obtenue par simulation Monte Carlo, pour le spectromètre CV-40, pour différents champ d'extraction en mode avec focalisation et différentes énergies de photoélectrons.

La résolution de  $\Delta E = 35$  meV pour une énergie  $E_e = 0.2$  eV et un champ d'extraction de 7 V/cm en mode avec focalisation est en accord avec la largeur à mi-hauteur (FWHM) obtenue,  $\Delta E = 30$  meV par ajustement gaussien de spectres de PE correspondant à l'excitation de l'Argon à  $h\nu = 16$  eV en utilisant un champ de 5 V/cm en mode avec focalisation. De plus, les spectres de PE issues de la PID de  $O_2$  pour une mesure à 10 V/cm en mode avec focalisation, montrent en effet une largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée par ajustement gaussien comprise entre 80 et 110 meV pour une énergie  $E_e$  comprise entre 0.3 eV et 0.8 eV.

## II.5 DELICIOUS III

Un schéma du double spectromètre de coïncidences photoélectrons et photoions, DELICIOUS III, développé par L. Nahon, G. Garcia et collaborateurs est présenté sur la Figure II-21. Ce spectromètre, utilisé pour une partie des mesures de photoionisation non dissociative de  $NO_2$ , est installé dans l'enceinte SAPHIRS, montrée sur la Figure II-6.

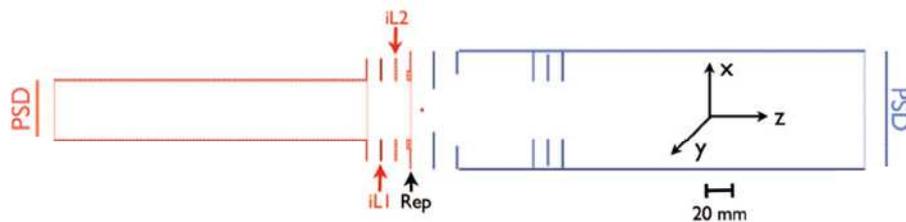


Figure II-21 : Schéma à l'échelle du double spectromètre DELICIOUS III. La partie en rouge (respectivement, bleu) correspond à la partie des ions (respectivement, des électrons). La longueur totale du spectromètre incluant les détecteurs sensibles en positions est de 579 mm. Les lignes en pointillés représentent les grilles. Figure issue de [7].

Un spectromètre de temps de vol dont la géométrie dite de « Wiley-McLaren » a été modifiée est utilisé pour la détection d'ions. Il est composé de deux régions d'accélération et d'un tube de temps de vol. Deux lentilles électrostatiques (nommées  $iL1$  et  $iL2$ ) sont également mises en place afin d'augmenter la résolution finale. Un détecteur sensible en temps et position constitué d'un jeu de galettes à microcanaux et un détecteur à ligne à retard, similaire aux détecteurs utilisés sur les spectromètres CV-40 et CELIMENE, est utilisé [22]. L'originalité de ce détecteur provient de l'ajout d'un disque en céramique recouvert d'une surface résistive. Le couplage capacitif entre l'anode et le plan résistif élimine les modulations spatiales caractéristiques d'une anode et permet une augmentation de la résolution spatiale.

De plus, la détection de photoélectrons est réalisée en utilisant un spectromètre imageur de vitesses (« Velocity Map Imaging », VMI). Cette technique d'imagerie, développée par Eppink et Parker [23], est basée sur l'utilisation de lentilles électrostatiques permettant de guider toutes les particules de même masse et même vitesse initiale au même point sur le détecteur. De ce fait, l'élargissement lié aux dimensions de la zone d'interaction du faisceau lumineux avec le jet supersonique est supprimé et la résolution spatiale augmente fortement. Deux électrodes sont utilisées : le repeller et l'extracteur, placées de part et d'autre de la zone d'interaction où sont produits les fragments chargés. Sur le dispositif présenté actuellement, la géométrie du repeller a

été modifiée afin de joindre le spectromètre d'ions. De plus, une double lentille d'Einzel couplée est placée sur le tube de temps de vol afin d'assurer une collection  $4\pi$  de toutes les particules pour des énergies cinétiques plus importantes par rapport au modèle initial [24]. Le rayon d'impact de photoélectrons d'énergie cinétique  $E_c$  est directement relié au potentiel  $V_{rep}$  appliqué sur le repeller :

$$R = C \sqrt{\frac{E}{|q|V_{rep}}} \quad (\text{II-30})$$

Où le coefficient  $C$  dépend de la géométrie du VMI et  $q$  représente la charge de l'électron. Suite aux calibrations réalisées sur les photoélectrons produits par excitation du Xe ( $5p^{-1}$ )  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$ , il a été établi que  $C = 48.6$  cm [7].

Le traitement des données démarre par un filtre en TOF afin de sélectionner l'ion étudié, de façon similaire à l'analyse des données CV. Les histogrammes bidimensionnels des positions des événements coïncidents ( $i, \theta$ ) sélectionnés sont alors obtenus. L'inversion de l'image des positions des photoélectrons est alors nécessaire afin de reconstruire la sphère de Newton originelle des particules à partir de la projection en 2D. Cette inversion est réalisée en utilisant la méthode d'inversion pBasex [6], basée sur la méthode Basex développé par Dribinski et collaborateurs [25] pour laquelle la reconstruction de l'image est réalisée en utilisant une combinaison linéaire de fonctions Gaussiennes. La méthode pBasex utilise un ensemble polaire de fonctions de base et peut conduire à une augmentation de la résolution énergétique et angulaire par rapport à la méthode Basex qui utilise un ensemble cartésien.

Ce dispositif, spécialement conçu pour fonctionner dans le mode « multipaquet » du synchrotron SOLEIL, permet ainsi la mesure des trois composantes des vecteurs vitesses des photoélectrons, sans mesurer le temps de vol. Le spectre de photoélectrons et la distribution angulaire des photoélectrons caractérisée par le paramètre d'asymétrie  $\beta_e$ , sont directement obtenus à l'issue de la procédure d'inversion.

La Figure II-22 montre les histogrammes bidimensionnels des positions des photoélectrons associés à la photoionisation de l'Argon à  $h\nu = 16$  eV avant et après inversion de l'image. Deux anneaux de forte intensité et bien résolus sont observés sur l'image reconstruite, attribués à la structure fine de l'ion  $Ar^+$ .

L'image des positions des photoélectrons issus de la PI de  $NO_2$  à  $h\nu = 11.66$  eV après reconstruction est présentée sur la Figure II-22 (c). Les deux lobes observés reflètent une distribution angulaire anisotrope et correspondent à des photoélectrons, dont l'énergie s'étend entre 0 et 1.2 eV, produit par PI vers l'état  $NO_2^+ (X \ ^1\Sigma_g)$ .

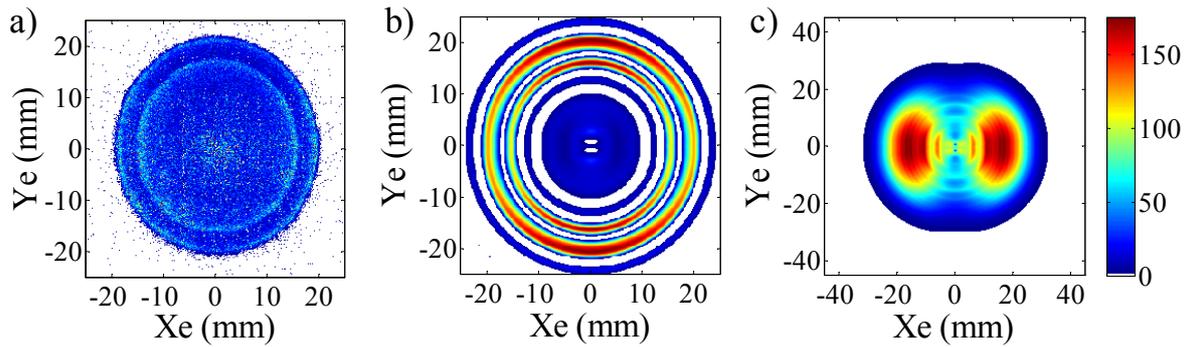


Figure II-22 : Histogrammes bidimensionnels des positions des photoélectrons associés à la PI de l'Ar à  $h\nu = 16$  eV a) avant l'inversion b) après l'inversion c) associés à la PI de  $\text{NO}_2$  à  $h\nu = 11.66$  eV, réalisées en utilisant un potentiel  $V_{\text{rep}} = 300$  V.

La Figure II-23 présente le spectre de photoélectrons mesuré avec DELICIOUS III par photoionisation de l'Argon à une énergie d'excitation  $h\nu = 16$  eV. Les deux structures, numérotées (1) et (2), séparées de 177 meV correspondent à l'ionisation de vers l'état  $\text{Ar}^+$  ( $^2\text{P}_{3/2}$ ) et  $\text{Ar}^+$  ( $^2\text{P}_{1/2}$ ), respectivement. La largeur à mi hauteur (FWHM), reflétant la résolution en énergie, est respectivement d'environ 30 et 15 meV. Sur la Figure II-23, ce spectre est comparé au spectre mesuré pour la même réaction de PI en utilisant le spectromètre CV-40 avec un champ d'extraction de 5 V/cm en mode avec focalisation, qui conduit à une collection  $4\pi$  des électrons. La largeur à mi-hauteur des deux structures dans ce cas-là est d'environ 40 et 25 meV, respectivement, traduisant une légère réduction de la résolution en énergie.

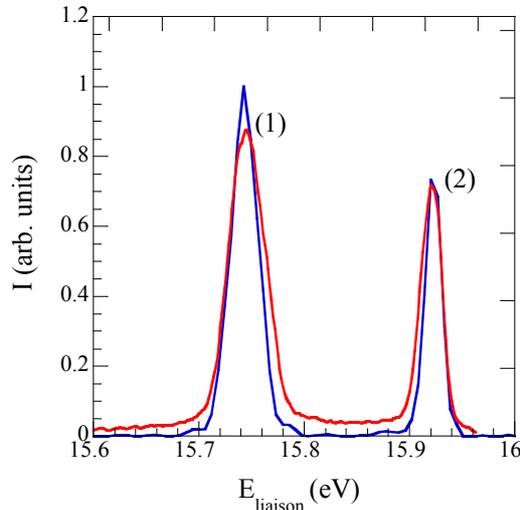


Figure II-23 : Spectre de photoélectrons issus de la photoionisation de l'Argon à  $h\nu = 16$  eV en utilisant le spectromètre CV-40 avec un champ d'extraction de 5 V/cm en mode avec focalisation, qui conduit à une collection  $4\pi$  des électrons, (courbe rouge) et en utilisant le spectromètre DELICIOUSIII et un potentiel sur le repeller de  $V_{\text{rep}} = 300$  V (courbe bleu).

L'étude de la photoionisation non dissociative de  $\text{NO}_2$  a bénéficié de l'utilisation du spectromètre DELICIOUSIII polarisé dans les mêmes conditions que ci-dessus : pour ces expériences, l'utilisation du spectromètre CV-40 requiert la mise en œuvre d'un champ d'extraction de 15 V/cm en mode avec focalisation conduisant à une diminution de la résolution en énergie (voir chapitre V).

## Références Bibliographiques

- [1] Elkharrat, C., Ph. D. Thesis, *Dynamique de photoionisation et de photofragmentation de petites molécules non linéaires*, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, (2010).
- [2] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [3] Lafosse, A., Lebech, M., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Jagutzki, O., Spielberger, L., et al., Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the VUV range: Strong anisotropies in electron emission from spatially oriented NO molecules, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5987 (2000).
- [4] Lebech, M., Houver, J. C., and Dowek, D., Ion-electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1866 (2002).
- [5] Bomme, C., Guillemin, R., Marin, T., Journal, L., Marchenko, T., Dowek, D., et al., Double momentum spectrometer for ion-electron vector correlations in dissociative photoionization, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 103104 (2013).
- [6] Garcia, G. A., Nahon, L., and Powis, I., Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4989 (2004).
- [7] Garcia, G. A., Cunha de Miranda, B. K., Tia, M., Daly, S., and Nahon, L., DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053112 (2013).
- [8] Wiley, W. C., and McLaren, I. H., Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [9] Lebech, M., Ph. D. Thesis, *Vector Correlations in dissociative photoionization of small polyatomic molecules*, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris Sud, (2003).
- [10] Bomme, C., Ph. D. Thesis, *Dynamique des processus de photoionisation d'atomes et molécules excités en couches profondes*, Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie, (2013).
- [11] Jagutzki, O., Mergel, V. S., Ullmann-Pfleger, K., Spielberger, L., Meyer, U., Dörner, R., et al., Fast Position and Time Resolved Read-Out of Micro-Channelplates with Delay-Line Technique for Single Particle and Photon Detection, *Imaging Spectrosc. IV Proc. Int. Symp. Opt. Sci. Eng. Instrum. Proc. SPIE* **3438**, 322 (1998).
- [12] Richard-Viard, M., Delboubé, A., and Vervloet, M., Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities: application to N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ions in the Franck-Condon gap and to small ionic water clusters, *Chem. Phys.* **209**, 159 (1996).
- [13] Mercier, B., Compin, M., Prevost, C., Bellec, G., Thissen, R., Dutuit, O., et al., Experimental and theoretical study of a differentially pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the vacuum ultraviolet photon energy range, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **18**, 2533 (2000).
- [14] Dowek, D., Perez-Torres, J. F., Picard, Y. J., Billaud, P., Elkharrat, C., Houver, J. C., et al., Circular Dichroism in Photoionization of H(2), *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).

- [15] Oksenhendler, T., Coudreau, S., Forget, N., Crozatier, V., Grabielle, S., Herzog, R., et al., Self-referenced spectral interferometry, *Appl. Phys. B* **99**, 7 (2010).
- [16] Miller, D., Free Jet Sources, in *At. Mol. Beam Methods I*, Oxford University Press, New York, (G. Scoles), pp. 14–53 (1988).
- [17] Acqiris DP110, <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-7121EN.pdf>, n.d.
- [18] Ismail, I., Ph. D. Thesis, *Développement d'un détecteur sans temps mort sensible en temps et en position: application à l'étude des collisions de petits agrégats d'argon Ar+n sur une cible d'argon*, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris Sud, (2005).
- [19] Lafosse, A., Brenot, J. C., Golovin, A. V., Guyon, P. M., Hoejrup, K., Houver, J. C., et al., Vector correlations in dissociative photoionization of O-2 in the 20-28 eV range. I. Electron kinetic energy correlations, *J. Chem. Phys.* **114**, 6605 (2001).
- [20] Lafosse, A., Ph. D. Thesis, *Correlations vectorielles dans la photoionisation dissociative de molécules diatomiques induite par lumière polarisée*, Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires, Université Paris Sud, Orsay, (2000).
- [21] Stert, V., Radloff, W., Schulz, C. P., and Hertel, I. V., Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons, *Eur. Phys. J. D* **5**, 97 (1999).
- [22] Céolin, D., Chaplier, G., Lemonnier, M., Garcia, G. A., Miron, C., Nahon, L., et al., High spatial resolution two-dimensional position sensitive detector for the performance of coincidence experiments, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043302 (2005).
- [23] Eppink, A. T., and Parker, D. H., Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997).
- [24] Garcia, G. A., Nahon, L., Harding, C. J., Mikajlo, E. A., and Powis, I., A refocusing modified velocity map imaging electron/ion spectrometer adapted to synchrotron radiation studies, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 053302 (2005).
- [25] Dribinski, V., Ossadtschi, A., Mandelshtam, V. A., and Reisler, H., Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2634 (2002).





**Chapitre III. Modélisation de la  
photoémission dans le  
référentiel du laboratoire et le  
référentiel moléculaire**

**Chapitre III. Modélisation de la photoémission dans le référentiel du laboratoire et le référentiel moléculaire .....75**

<b>Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>III.1 Les référentiels.....</b>	<b>79</b>
III.1.1. Le référentiel du laboratoire.....	79
III.1.2 Le référentiel moléculaire et de recul .....	81
<b>III.2 Les distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire</b>	<b>83</b>
III.2.1 Excitation monophotonique .....	83
III.2.1.A Pour les photofragments .....	84
III.2.1.B Pour les photoélectrons.....	88
III.2.2 Excitation multiphotonique.....	90
III.2.2.A Pour les photofragments .....	90
III.2.2.B Pour les photoélectrons.....	93
<b>III.3 Distributions angulaires dans le référentiel moléculaire/référentiel de recul.....</b>	<b>94</b>
III.3.1 Excitation monophotonique .....	95
III.3.1.A MFPAD pour une moléculaire linéaire.....	95
III.3.1.B Expression générale de la MFPAD pour une molécule polyatomique .....	96
III.3.1.C RFPAD pour une molécule non linéaire .....	99
III.3.2 Excitation multiphotonique.....	101
III.3.2.A Expression générale de la RFPAD .....	101
III.3.2.B Décomposition en Harmoniques Azimutales.....	104
<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>
Références Bibliographiques.....	114

## Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dynamique ultrarapide électronique et/ou nucléaire induite par simple photoionisation de petites molécules excitées en couche de valence [1–3]. Celle-ci peut être analysée au niveau le plus sensible par la photoémission de l'électron dans le référentiel de la molécule, donnant accès aux éléments de matrice dipolaire de la réaction. La méthode des corrélations vectorielles utilisée ici permet pour une paire  $(i, e)$  de mesurer les vitesses d'émission de l'électron et de l'ion formé dans une réaction de photoionisation dissociative (PID). Dans le cas d'une molécule diatomique, nous pouvons en déduire, dans l'approximation du recul axial, la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD). Quatre fonctions réelles monodimensionnelles décrivent cette distribution pour une polarisation linéaire de la lumière et permettent, par leur développement en polynômes de Legendre, l'accès aux modules et phases de la matrice dipolaire et la visualisation de la fonction d'onde de l'électron dans le continuum d'ionisation. Cela a notamment été étudié pour la PID en couche de valence de la molécule de dioxygène et de monoxyde d'azote dans le cadre de la thèse de A. Lafosse [4–6].

Pour une molécule polyatomique non linéaire dont la PID en couche de valence conduit à la formation d'un ion fragment et d'un photoélectron, la direction d'émission de l'électron peut uniquement être mesurée dans le référentiel de recul lié à la direction d'émission de l'ion formé. L'analyse de cette mesure permet de déduire la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel de recul, dite RFPAD. Celle-ci est reliée à la MFPAD caractérisant le processus de PI par une moyenne adéquate sur la géométrie de la molécule en fonction de son groupe de symétrie. La dynamique d'une réaction de PID par excitation à un photon polarisé linéairement peut être le plus complètement analysée par la détermination de quatre fonctions réelles monodimensionnelles décrites maintenant dans le référentiel de recul de l'ion. Cela a été notamment étudié pour la PID des molécules de dioxyde d'azote et protoxyde d'azote, dans le cadre de la thèse de M. Lebech [7–9].

Cependant, lorsque nous étudions un processus d'excitation multiphotonique, il est nécessaire de tenir compte des transitions entre états liés ayant lieu avant la réaction de photoionisation (PI). Ces transitions induisent un alignement dans l'espace des molécules excitées. Le formalisme décrivant la photoémission dans le référentiel de recul, prenant en compte les transitions entre états liés ainsi que la réaction de PI d'un état excité est beaucoup plus complexe. Il est développé en étroite collaboration avec R. R. Lucchese et est expliqué en détail dans ce chapitre.

Les distributions angulaires des produits de la réaction, électron et ion fragment, dans le référentiel du laboratoire sont également considérées. Dans le cas de la PI à un photon elles sont décrites pour les deux types de particules par un seul paramètre d'asymétrie,  $\beta$  [10]. Dans le cas d'une excitation multiphotonique à  $n$  photons, la distribution angulaire des ions fragments, généralement très anisotrope, résulte à la fois de la symétrie des états excités intermédiaires impliqués dans le chemin réactionnel et de celle de l'état peuplé dans le continuum d'ionisation. Elle sera décrite a priori par  $n$  paramètres d'asymétrie  $\beta_{2n}$ , chaque paramètre étant associé à un

polynôme de Legendre d'ordre  $2n$ . La distribution angulaire des photoélectrons, qui résulte de l'interférence entre les ondes partielles décrivant la fonction d'onde du photoélectron dans le continuum d'ionisation à un photon de l'état excité, est aussi influencée par la distribution spatiale anisotrope des molécules cibles excitées.

Dans ce chapitre, après une brève description des référentiels utilisés, le formalisme décrivant les distributions angulaires des photoions et des photoélectrons dans les référentiels du laboratoire et dans le référentiel moléculaire ou le référentiel de recul, est décrit en discernant l'excitation monophotonique et multiphotonique.

### III.1 Les référentiels

Cette première partie présente les différents référentiels utilisés dans l'étude de la photoionisation et de la photofragmentation : le référentiel du laboratoire, le/les référentiel(s) moléculaire(s) (MF), et le référentiel de recul (RF). Nous définissons également les rotations permettant de décrire le passage d'un référentiel à l'autre, notamment entre le référentiel moléculaire et le référentiel de recul, exprimées à l'aide des angles d'Euler.

Un quatrième référentiel-laboratoire associé au rayonnement, dit référentiel du champ, utile pour le développement du formalisme sera également introduit.

#### III.1.1. Le référentiel du laboratoire

Le référentiel du laboratoire est défini dans ce travail par l'axe  $z$  vertical placé le long de l'axe du spectromètre, l'axe  $x$  horizontal dans la direction et le sens du jet supersonique et l'axe  $y$  dans la direction et le sens opposé au faisceau lumineux.

La Figure III-1 illustre la définition des deux angles caractérisant l'émission d'une particule (électron ou ion) dans le référentiel du laboratoire, lorsque le rayonnement est polarisé linéairement selon l'axe  $x$  horizontal.

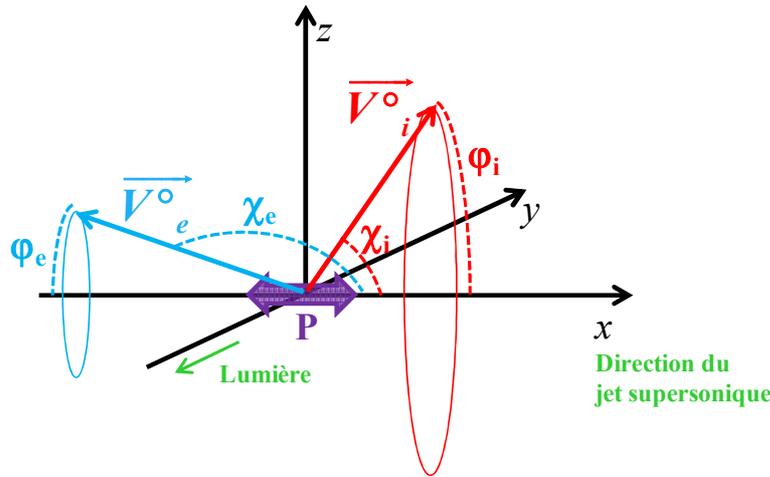


Figure III-1 : Définition des angles polaire et azimutal caractérisant l'émission d'une particule, électron ou ion, dans le référentiel du laboratoire.

$\vec{V}_{i/e}^{\circ}$  représente le vecteur vitesse d'émission de la particule, il est déduit de la mesure des trois composantes de la vitesse, son module s'exprime comme :

$$V_{i/e}^{\circ} = \sqrt{V_x^{i/e} + V_y^{i/e} + V_z^{i/e}} \quad (\text{III-1})$$

Les deux angles polaire et azimutal ( $\chi_{i/e}$ ,  $\varphi_{i/e}$ ) sont les coordonnées sphériques du vecteur vitesse  $\vec{V}_{i/e}^{\circ}$  dans le référentiel du laboratoire ( $x, y, z$ ). Lorsque l'axe de référence  $x$  est parallèle à l'axe de polarisation de la lumière, ils sont alors déduits des relations :

$$\begin{aligned} \cos \chi_{i/e} &= \frac{V_x^{i/e}}{V_{i/e}^{\circ}} \\ \tan \varphi_{i/e} &= \frac{V_z^{i/e}}{V_y^{i/e}} \end{aligned} \quad (\text{III-2})$$

De façon analogue, lorsque le faisceau lumineux est polarisé linéairement selon l'axe  $z$  vertical, ces deux angles sont définis par :

$$\begin{aligned}\cos \chi_{i/e} &= \frac{V_z^{i/e}}{V_{i/e}^o} \\ \tan \varphi_{i/e} &= \frac{V_y^{i/e}}{V_x^{i/e}}\end{aligned}\tag{III-3}$$

### Référentiel du champ

Le rayonnement est caractérisé par les deux vecteurs :  $\hat{\mathbf{k}}$ , la direction de propagation de la lumière et  $\hat{\mathbf{n}}$ , l'axe de quantification. La direction de propagation de la lumière est parallèle à l'axe  $y$  du référentiel du laboratoire (sens opposé). L'axe de quantification correspond à l'axe de polarisation de la lumière pour une polarisation linéaire, et à l'axe de propagation de la lumière pour une polarisation circulaire (ou elliptique) du rayonnement.

Le référentiel du champ électrique associé au rayonnement, nommé « Field Frame », est défini par un axe  $z_{\text{FF}}$  correspondant à  $\hat{\mathbf{k}}$ , l'axe de propagation de la lumière. Ensuite, on définit  $x_{\text{FF}} \times y_{\text{FF}} = z_{\text{FF}}$  tel que le repère soit direct. De plus, lorsque le faisceau lumineux est polarisé linéairement, l'axe de quantification  $\hat{\mathbf{n}}$  représente  $x_{\text{FF}}$ . Cela équivaut à :  $z_{\text{FF}} \rightarrow -y, y_{\text{FF}} \rightarrow z$  et  $x_{\text{FF}} \rightarrow x$ , dans le cas d'un rayonnement polarisé linéairement selon l'axe  $x$  horizontal.

Le champ électrique associé à un rayonnement polarisé [11] est défini dans le référentiel du champ par :

$$\vec{E} = a_1 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \delta_1) \hat{x}_{\text{FF}} + a_2 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \delta_2) \hat{y}_{\text{FF}}\tag{III-4}$$

Où, par définition:  $\delta = \delta_2 - \delta_1$ . Les paramètres  $\delta$ ,  $a_1$  et  $a_2$  sont reliés à l'état de polarisation de la lumière décrit, suivant les conventions optiques traditionnelles [11], en termes de paramètres de Stokes :

$$\begin{aligned}s_0 &= a_1^2 + a_2^2 = 1 \\ s_1 &= a_1^2 - a_2^2 = \cos^2 \lambda - \sin^2 \lambda = \cos(2\lambda) \\ s_2 &= 2a_1 a_2 \cos \delta = 2 \cos \lambda \sin \lambda \cos(\delta) = \sin(2\lambda) \cos(\delta) \\ s_3 &= 2a_1 a_2 \sin \delta = \sin(2\lambda) \sin(\delta)\end{aligned}\tag{III-5}$$

Les paramètres  $s_1$  et  $s_2$  décrivent le degré de polarisation linéaire alors que  $s_3$  caractérise le taux de polarisation circulaire. Pour une lumière partiellement polarisée, le degré de lumière non polarisée est représenté par :  $s_4 = s_0 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2}$ .

Le champ électrique peut également être écrit comme :

$$\begin{aligned}\vec{E}(t) &= \frac{1}{2} \{ \vec{A} \exp(i\omega t) + \vec{A}^* \exp(-i\omega t) \} \\ \text{et} \\ \vec{A} &= \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) [ a_1 \exp(i\delta_1) \hat{x}_{\text{FF}} + a_2 \exp(i\delta_2) \hat{y}_{\text{FF}} ]\end{aligned}\tag{III-6}$$

On définit l'opérateur dipolaire  $B$  décrivant l'interaction entre le champ électrique et les électrons de la molécule:

$$B = (\vec{r} \cdot \hat{x}_{FF}) \cos \lambda + (\vec{r} \cdot \hat{y}_{FF}) \sin \lambda \exp(i\delta) \quad (\text{III-7})$$

Lorsque le rayonnement est polarisé linéairement, l'équation (III-7) devient :  $B = (\vec{r} \cdot \hat{n})$ .

### III.1.2 Le référentiel moléculaire et de recul

Le référentiel moléculaire est défini par :

- ✓ l'origine du repère est le centre de symétrie de la molécule,
- ✓ l'axe  $z_{MF}$  correspond à l'axe principal de symétrie de la molécule,
- ✓ les axes  $x_{MF}$  et  $y_{MF}$  sont choisis en fonction du groupe de symétrie de la molécule de façon à obtenir un repère cartésien direct.

Dans le cas particulier d'une molécule diatomique, et de façon plus générale linéaire, on définit le référentiel moléculaire (voir Figure III-2) à l'aide de l'axe de quantification de la lumière. L'axe  $z_{MF}$  correspond à l'axe internucléaire, c'est également l'axe de recul de l'ion dans l'approximation du recul axial. L'axe  $x_{MF}$  est choisi dans le plan défini par l'axe de quantification de la lumière et l'axe  $z_{MF}$ . Finalement, l'axe  $y_{MF}$  est perpendiculaire au plan  $(x_{MF}, z_{MF})$  de façon à ce que le repère cartésien soit direct. Les angles  $(\theta_k, \phi_k)$  caractérisent l'émission du photoélectron : l'angle polaire  $\theta_k$  représente l'écart à l'axe  $z_{MF}$  alors que  $\phi_k$ , l'angle azimutal, a pour origine l'axe  $Ox_{MF}$ .

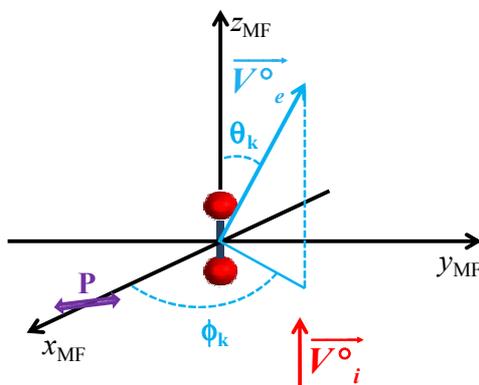


Figure III-2 : Définitions des angles polaire et azimutal caractérisant l'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire pour une molécule diatomique.

Pour la molécule de dioxyde d'azote, de symétrie  $C_{2v}$ , nous définissons les axes du repère moléculaire principal (MF) comme illustré sur la Figure III-3(a) par :

- ✓ l'axe  $z_{MF}$  est l'axe de symétrie principal de la molécule (axe  $C_2$ ),
- ✓ l'axe  $y_{MF}$  a pour direction l'axe formé par les deux atomes d'oxygène,
- ✓ finalement, l'axe  $x_{MF}$  est perpendiculaire au plan de la molécule formé par les axes  $(y_{MF}, z_{MF})$  de façon à obtenir un repère cartésien direct.

Les angles  $(\theta_k, \phi_k)$  définissent également la direction d'émission de l'électron dans ce référentiel.

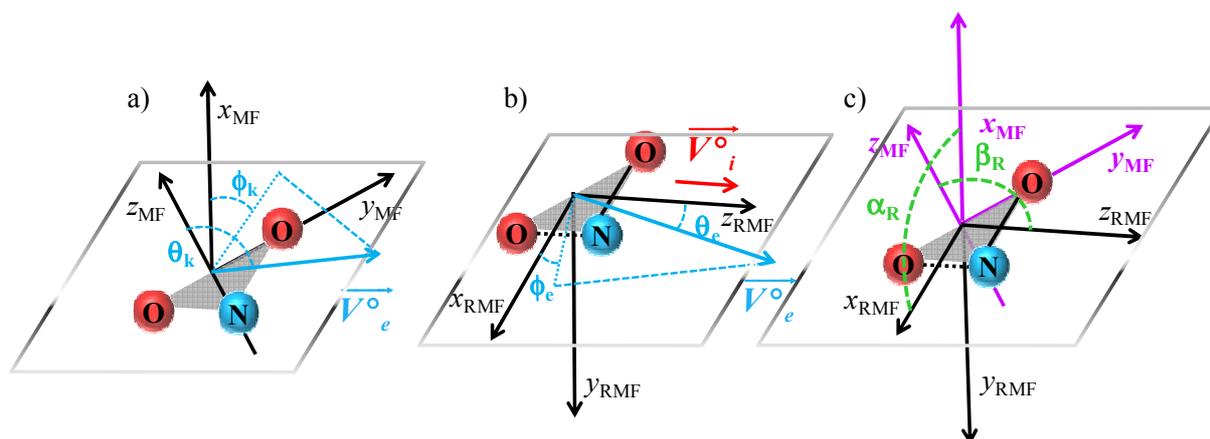


Figure III-3 : (a) Définition du référentiel moléculaire pour NO<sub>2</sub>. (b) Définition d'un deuxième référentiel moléculaire (RMF) pour lequel l'axe  $z_{\text{RMF}}$  correspond à l'axe de recul de l'ion NO<sup>+</sup> (c) Passage d'un référentiel à l'autre par rotation par les angles d'Euler ( $\alpha_{\text{R}}$ ,  $\beta_{\text{R}}$ ). Sur les trois schémas, le plan de la molécule est représenté par le parallélogramme en gris.

On note que pour les molécules non linéaires, le référentiel moléculaire est intrinsèque à la molécule, l'axe de quantification de la lumière n'intervient pas dans sa définition.

La mesure en coïncidence de  $V_i^o$  et  $V_e^o$  pour une réaction de PID menant à un seul fragment ionique et un électron permet de repérer l'émission du photoélectron par rapport à la direction d'émission de l'ion, c'est-à-dire dans le référentiel de recul (RF). Ce dernier est défini par les axes  $z_{\text{RF}}$ , identique à l'axe de recul de l'ion fragment,  $x_{\text{RF}}$  orthogonal à  $z_{\text{RF}}$ , et  $y_{\text{RF}}$  défini comme le produit vectoriel  $\hat{z}_{\text{RF}} \times \hat{x}_{\text{RF}}$ . Il s'identifie au référentiel moléculaire défini ci-dessus pour une molécule linéaire si la réaction obéit à l'approximation du recul axial et si  $x_{\text{RF}}$  est choisi dans le plan qui contient l'axe de quantification de la lumière et l'axe  $z_{\text{RF}}$ , l'émission du photoélectron étant directement mesurée dans le référentiel moléculaire. Les deux facteurs conduisant à la mise en défaut de cette approximation sont l'excitation d'états dont le temps de dissociation est long par rapport au temps de rotation de la molécule, ou l'intervention d'un changement de géométrie, tel que le pliage de la molécule, avant la dissociation. Cela a été étudié précédemment dans l'équipe [8,9,12].

Pour une molécule polyatomique non linéaire dont la simple PID conduit à un fragment ionique et un fragment neutre, nous pouvons différencier deux cas. Lorsque l'axe de recul correspond à l'axe principal de symétrie de la molécule ( $z_{\text{RF}} = z_{\text{MF}}$ ), la distribution angulaire des photoélectrons mesurée dans le référentiel de recul, RFPAD, correspond à une moyenne de la MFPAD sur les orientations de la molécule autour de la direction de recul. Lorsque la direction de la liaison de recul  $z_{\text{RF}}$  diffère de la direction de l'axe  $z_{\text{MF}}$ , le passage du référentiel moléculaire au référentiel de recul nécessite une rotation décrite a priori par trois angles d'Euler avant d'effectuer une moyenne adéquate de la MFPAD pour obtenir la RFPAD.

NO<sub>2</sub> est une molécule non linéaire dont l'axe principal de symétrie ne coïncide pas en général avec l'axe de recul d'un ion fragment. Nous introduisons dans ce cas un deuxième référentiel intermédiaire intrinsèque à la molécule, noté RMF, pour lequel l'axe  $z_{\text{RMF}}$  correspond à l'axe de recul  $z_{\text{RF}}$  de l'ion fragment NO<sup>+</sup> considéré, comme illustré sur le schéma Figure III-3 (b). Ce référentiel RMF est relié au référentiel moléculaire par deux rotations décrites par les angles d'Euler ( $\alpha_{\text{R}}$ ,  $\beta_{\text{R}}$ ) : ( $\hat{z}_{\text{MF}}$ ,  $\alpha_{\text{R}} = 90^\circ$ ) et ( $\hat{y}_{\text{RMF}}$ ,  $\beta_{\text{R}}$ ), comme illustré sur la Figure III-3 (c) Pour la

molécule  $\text{NO}_2$  à la géométrie d'équilibre de l'état fondamental dont l'angle de pliage est  $\alpha = 134^\circ$ ,  $\beta_R = 113^\circ$ . L'axe  $x_{\text{RMF}}$  est situé dans le plan de la molécule et l'axe  $y_{\text{RMF}}$  est le produit vectoriel  $\hat{z}_{\text{RMF}} \times \hat{x}_{\text{RMF}}$ .

Dans le référentiel de recul (RF), l'orientation du plan de la molécule repérée par le troisième angle d'Euler  $\gamma_R$ , angle azimutal entre les axes  $x_{\text{RMF}}$  et  $x_{\text{RF}}$ , étant indéterminée, la RFPAD s'obtient comme la moyenne sur l'angle  $\gamma_R$  de la MFPAD exprimée dans le référentiel RMF. Une illustration des transformations entre MFPADs et RFPADs est présentée dans la partie III.3.1 de ce chapitre.

Les angles polaire et azimutal ( $\theta_e, \phi_e$ ) définissent la direction d'émission du photoélectron, soit :

$$\begin{aligned} \cos \theta_e &= \frac{V_e \widehat{z_{\text{RF}}}}{|V_e|} \\ \tan \phi_e &= \frac{V_e \widehat{y_{\text{RF}}}}{V_e \widehat{x_{\text{RF}}}} \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

Où  $(\widehat{x_{\text{RF}}}, \widehat{y_{\text{RF}}}, \widehat{z_{\text{RF}}})$  sont les vecteurs unitaires caractérisant ce repère.

L'axe de quantification du rayonnement  $\hat{n}$  sera repéré de façon générale dans le référentiel moléculaire ou dans le référentiel de recul par trois d'angles d'Euler ( $\gamma, \chi, \beta$ ) :  $\chi$  définissant l'orientation de  $\hat{n}$  par rapport à l'axe  $z$ ,  $\gamma$  l'angle azimutal par rapport à l'axe  $x$  et l'angle  $\beta$  intervenant uniquement dans le cas d'une polarisation elliptique. Pour une lumière polarisée linéairement, on notera  $\gamma = \gamma_{\text{LP}}$  et  $\chi = \chi_{\text{LP}}$ .

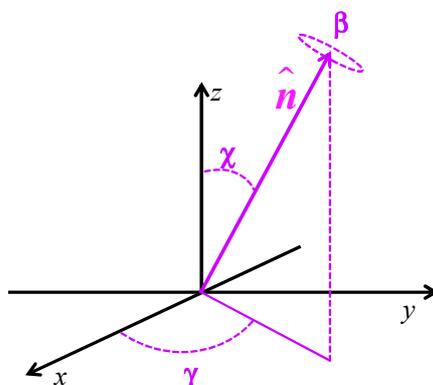


Figure III-4 : Repérage de l'axe de quantification de la lumière dans le référentiel moléculaire ou dans le référentiel de recul, décrit par les angles d'Euler ( $\gamma, \chi, \beta$ ).

## III.2 Les distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire

### III.2.1 Excitation monophotonique

La distribution angulaire des particules (électrons et ions) émis par ionisation ou dissociation d'une molécule suite à l'absorption d'un photon est donnée par :

$$H(\chi) = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} (1 + \beta P_2(\cos \chi)) \quad (\text{III-9})$$

Où  $\chi$  représente l'angle d'émission de la particule (électron ou ion) par rapport à l'axe de polarisation de la lumière,  $P_2$ , le polynôme de Legendre d'ordre 2, soit  $P_2(x) = 1/2(3x^2 - 1)$  et  $\sigma_{tot}$  la section efficace totale.  $\beta$ , appelé le paramètre d'asymétrie, caractérise la distribution.

### III.2.1.A Pour les photofragments

La distribution angulaire des photofragments reflète le type de transition électronique ayant lieu entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule. Dans l'approximation dipolaire-électrique, une réaction quelconque entre une molécule et un rayonnement est définie par l'interaction du champ électrique, décrit par les équations (III-4)-(III-6), avec le moment dipolaire de la molécule.

Dans l'approximation de l'onde-tournante, également appelée approximation quasi résonante, permettant de négliger les termes de l'Hamiltonien qui oscillent rapidement [13], l'amplitude de probabilité de transition  $I_{fi}$ , liée à l'excitation de la molécule peut alors s'écrire :

$$I_{fi} = \langle \Psi_i | \vec{r} \cdot \vec{A}^* | \Psi_f \rangle \quad (\text{III-10})$$

où  $\Psi_i$  et  $\Psi_f$  représentent respectivement la fonction d'onde de l'état initial et final de la molécule. Dans ce travail, nous avons étudié deux types de réactions qui conduisent à la production de photoions : la formation de paires d'ions (Pi) et la photoionisation dissociative (PID). Nous considérons tout d'abord le cas d'une transition entre états moléculaires neutres, telle que la photodissociation en paires d'ions. L'absorption d'un photon excite alors la molécule dans un état excité de valence, état dissociatif ou état de Rydberg, de fonction d'onde  $\Psi_f$ .

$$\begin{aligned} I_{fi}^* & \text{ peut s'écrire en fonction de } \hat{t}_{if}, \text{ vecteur unitaire du moment de transition :} \\ I_{fi}^* & = \frac{1}{t_{if}} \langle \Psi_i | \vec{r} \cdot \vec{A} | \Psi_f \rangle = \frac{1}{t_{if}} (\langle \Psi_i | x | \Psi_f \rangle A_x + \langle \Psi_i | y | \Psi_f \rangle A_y + \langle \Psi_i | z | \Psi_f \rangle A_z) \\ \vec{t}_{if} & = \langle \Psi_i | x | \Psi_f \rangle \hat{x} + \langle \Psi_i | y | \Psi_f \rangle \hat{y} + \langle \Psi_i | z | \Psi_f \rangle \hat{z} \\ \vec{t}_{if} & = t_{if} \hat{t}_{if} \\ I_{fi}^* & = \hat{t}_{if} \cdot \vec{A} \end{aligned} \quad (\text{III-11})$$

Pour une molécule polyatomique,  $\hat{t}_{if}$  peut s'écrire comme :

$$\hat{t}_{if} = \sin \theta_{if} \cos(\phi_{if} + \gamma_R) \hat{x}_{RF} + \sin \theta_{if} \sin(\phi_{if} + \gamma_R) \hat{y}_{RF} + \cos \theta_{if} \hat{z}_{RF} \quad (\text{III-12})$$

où  $(\theta_{if}, \phi_{if})$  représentent les angles polaire et azimutal du moment de transition dans le référentiel de recul et  $\gamma_R$  est l'angle azimutal introduit ci-dessus. La direction du moment de transition se déplace avec la rotation du plan de la molécule par rapport à la direction de recul de l'ion, ce qui entraîne la dépendance azimutale en  $(\phi_{if} + \gamma_R)$ . Pour une polarisation linéaire de la lumière caractérisée par les angles  $(\gamma_{LP}, \chi_{LP})$ , nous pouvons alors décrire la distribution angulaire des photofragments par :

$$\begin{aligned} [I_{fi}^{(LP)}]^* & = \sin \theta_{if} \cos(\phi_{if} + \gamma_R) \sin \chi_{LP} \cos \gamma_{LP} \\ & \quad + \sin \theta_{if} \sin(\phi_{if} + \gamma_R) \sin \chi_{LP} \sin \gamma_{LP} + \cos \theta_{if} \cos \chi_{LP} \\ [I_{fi}^{(LP)}]^* & = \sin \theta_{if} \sin \chi_{LP} \cos(\gamma_{LP} - \phi_{if} - \gamma_R) + \cos \theta_{if} \cos \chi_{LP} \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

La probabilité de transition entre les deux états liés  $i$  et  $f$  s'écrit pour un rayonnement polarisé linéairement comme :

$$T_{fi}^{(LP)} = I_{fi}^{(LP)} \left[ I_{fi}^{(LP)} \right]^* \quad (III-14)$$

$$T_{fi}^{(LP)}(\chi_{LP}, \gamma_{LP} - \gamma_R) = \left[ \sin \theta_{jk} \sin \chi_{LP} \cos(\gamma_{LP} - \phi_{jk} - \gamma_R) + \cos \theta_{jk} \cos \chi_{LP} \right]^2$$

On note que dans le calcul du moment de transition, nous pouvons séparer trois termes : le moment de transition vibronique, le facteur rotationnel et le facteur de spin. De chacun de ces trois termes sont déduites les règles de sélection. Nous nous intéressons ici à une transition électronique, nous avons donc considéré uniquement le terme électronique. Pour qu'une transition électronique ait lieu, une des trois composantes du moment de transition doit être différente de zéro.

Pour une molécule linéaire où le référentiel de recul est identique au référentiel moléculaire, nous définissons deux cas :

- ✓  $I_{i,j}^{el}(\tilde{z}_{MF}) \neq 0$ , la transition se produit parallèlement à l'axe  $\tilde{z}$  du repère moléculaire. Elle est dite « parallèle ».
- ✓  $I_{i,j}^{el}(x_{MF}) \neq 0$  ou  $I_{i,j}^{el}(y_{MF}) \neq 0$ , la transition se produit parallèlement à l'axe  $x$  ou  $y$ . Elle est dite « perpendiculaire ».

La valeur du paramètre d'asymétrie des ions dépend directement du moment de transition. Nous avons :

- ✓  $\beta_i = 2$ , lorsque la transition est purement parallèle, elle se produit selon l'axe  $\tilde{z}_{MF}$ .
- ✓  $\beta_i = -1$ , lorsque la transition est purement perpendiculaire.

Pour un processus de formation de paires d'ions où l'état final est un état lié, une valeur de  $\beta_i$  différente de -1 ou 2 peut refléter l'excitation simultanée vers plusieurs états liés. On note que lorsque le temps caractéristique de rotation est inférieur au temps de dissociation, la distribution angulaire devient plus isotrope. Un paramètre d'asymétrie  $\beta_i \sim 0$ , reflète une distribution complètement isotrope et peut être le résultat d'une superposition des deux cas purs avec un même poids ou être due à une rupture de l'approximation du recul axial.

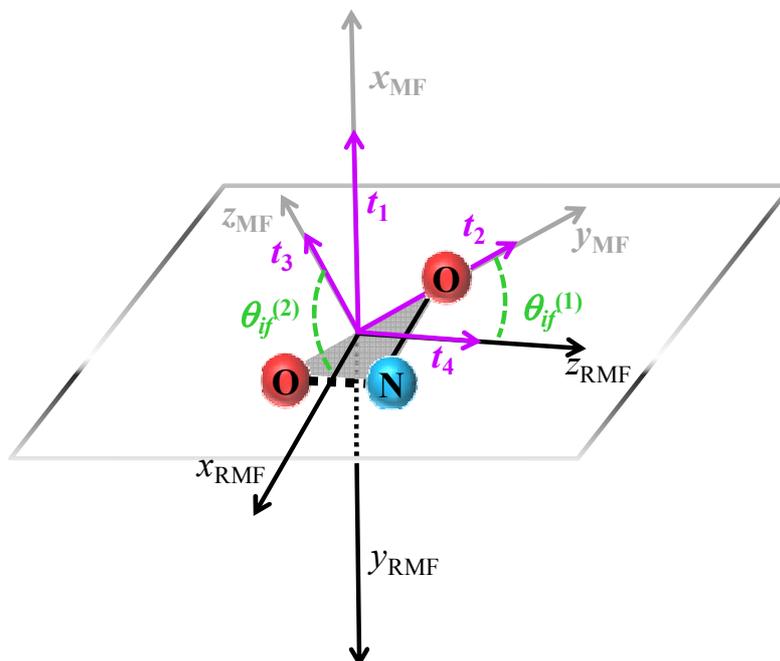


Figure III-5 : Schéma des moments de transitions nommés  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  et  $t_4$  dans l'excitation de  $\text{NO}_2$ .

Dans le cas d'une molécule de symétrie  $C_{2v}$ , comme la molécule de dioxyde d'azote considérée ici à sa géométrie d'équilibre où l'angle de pliage est  $\alpha_{\text{eq}} = 134^\circ$ , les différents types de transition sont illustrés sur la Figure III-5 .

- ✓  $t_{ij}^e(x_{\text{MF}}) \neq 0$  (noté  $t_1$ ) : le moment de transition est parallèle à l'axe  $x_{\text{MF}}$  ( $\theta_j = \pi/2$  et  $\phi_j = \pi/2$ ). La transition, dite de « type 1 », est complètement perpendiculaire au plan de la molécule, d'où  $\beta_i = -1$ . Dans le groupe de symétrie  $C_{2v}$ , cela correspond par exemple à une transition de l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( ${}^2A_1$ ) vers un état de symétrie  $B_1$ .
- ✓  $t_{ij}^e(y_{\text{MF}}) \neq 0$  (noté  $t_2$ ) : le moment de transition est parallèle à l'axe contenant les deux atomes d'oxygène. Pour une telle transition, dite de « type 2 », le paramètre d'asymétrie  $\beta_i$  est relié à l'angle polaire de la direction du moment de transition par rapport à la direction de recul,  $\theta_j$  ou à l'angle de pliage de la molécule,  $\alpha$  par la relation :

$$\beta = 2 - 3 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (\text{III-15})$$

Où  $\alpha$  est relié à  $\theta_j$  par :  $\theta_j = (\pi - \alpha)/2$ .

Pour la molécule à la géométrie d'équilibre, la direction de recul est définie par rapport à la polarisation de la lumière par un angle polaire de  $\theta_j = 23.07^\circ$  et un angle azimutal  $\phi_j = \pi$ .  $\theta_j$  étant relativement plus proche de  $0^\circ$ , la transition est caractérisée par un paramètre d'asymétrie  $\beta_i \approx 1.54$  et sera qualifiée de « quasi parallèle » bien qu'elle corresponde à une transition entre états électroniques de symétrie différente, comme par exemple:  $A_1 \rightarrow B_2$ .

- ✓  $t_{ij}^e(z_{\text{MF}}) \neq 0$  (noté  $t_3$ ) : le moment de transition est parallèle à l'axe principal de symétrie de la molécule ( $z_{\text{MF}}$ ). Pour une telle transition, dite de « type 3 », le paramètre d'asymétrie  $\beta_i$  est relié à  $\theta_j$  et  $\alpha$  par la relation :

$$\beta = -1 + 3 \cos^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (\text{III-16})$$

Où  $\alpha$  est relié à  $\theta_{jf}$  par :  $\theta_{jf} = \alpha/2$ .

Pour la molécule à la géométrie d'équilibre, la direction de recul est définie par rapport à la polarisation de la lumière par un angle polaire de  $\theta_{jf} = 66.93^\circ$  et un angle azimutal  $\phi_{jf} = 0^\circ$ .  $\theta_{jf}$  étant relativement plus proche de  $90^\circ$ , la transition est caractérisée par un paramètre  $\beta_i \approx -0.54$  et sera qualifiée de « quasi perpendiculaire », bien qu'elle corresponde à une transition entre états de même symétrie, comme par exemple :  $A_1 \rightarrow A_1$ .

✓ On introduit également une transition de « type 4 » : le moment de transition  $\mathbf{t}_4$  est parallèle à l'axe de recul  $\tilde{\mathbf{x}}_{\text{RMF}}$ . Cela décrit le cas où la molécule est excitée dans le mode vibrationnel d'élongation asymétrique. La transition est complètement parallèle, caractérisée par  $\beta_i = 2$ .

Une transition entre deux états liés de symétrie donnée réalise ainsi une sélection des molécules en fonction de leur orientation dans l'espace. Par exemple, lors d'une transition de « type 2 » les molécules dont l'axe reliant les deux atomes d'oxygène est parallèle à la polarisation de la lumière seront préférentiellement excités.

Si nous considérons une réaction de photoionisation dissociative, les équations précédentes (III-10)-(III-11) sont également valables.  $\Psi_f$  représente alors le produit de la fonction d'onde de l'ion moléculaire peuplé par photoionisation,  $\Phi_f$  et de celle du photoélectron dans le continuum,  $\Psi_{\bar{k}}^{(-)}$  :  $\Psi_f = \Phi_f \Psi_{\bar{k}}^{(-)} = \Psi_{f,\bar{k}}^{(-)}$ . Dans ce cas, les états de symétrie différente du continuum d'ionisation sont dégénérés en énergie. Le paramètre d'asymétrie mesuré peut alors prendre une valeur quelconque entre -1 et 2. Une description plus complète de cette distribution angulaire s'appuie sur l'expression générale des RFPADs discutée dans la partie III.3 impliquant quatre ou cinq fonctions monodimensionnelles  $F_{N,\nu}^L(\theta)$ . Le paramètre d'asymétrie caractérisant la distribution des photoions s'exprime alors en fonction de l'intégrale des deux fonctions  $F_{0,0}^{(2)}(\theta)$  et  $F_{0,0}^{(0)}(\theta)$  :

$$\beta_i = \frac{\int_{0,\pi} F_{0,0}^{(2)}(\theta) \sin(\theta) d\theta}{\int_{0,\pi} F_{0,0}^{(0)}(\theta) \sin(\theta) d\theta} \quad (\text{III-17})$$

La Figure III-6 montre la distribution angulaire mesurée  $I(\chi_i)$  (a) pour les ions O issus de la formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ , O) par absorption d'un photon à  $h\nu = 11.66$  eV, déduite de la distribution des vitesses mesurée  $V_O$  (b). Cette énergie d'excitation a été choisie pour que l'excitation ait lieu en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ) ( $A_1 \rightarrow B_2$ ). Deux maxima d'intensité, autour de  $\chi_i = 0^\circ$  et  $180^\circ$ , sont observés reflétant l'émission favorisée de l'ion dans la direction parallèle à l'axe de polarisation de la lumière. Le fit de cette distribution en utilisant l'équation (III-9) mène à la mesure du paramètre d'asymétrie  $\beta_i \approx 0.6$  a priori associé à une transition de « type 2 ». Cette valeur de  $\beta_i$ , nettement inférieure à 1.54, peut s'expliquer par l'excitation simultanée des deux états dissociatifs de symétrie A' et A'' menant à la formation de la paire d'ions ainsi que de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$ , ou par une modification de l'angle de pliage de la molécule. L'histogramme bidimensionnel des vitesses ( $V_{\tilde{x}}^i$ ,  $V_{\tilde{y}}^i$ ) des ions O correspondant est montré sur la Figure III-6 (b). Cette distribution présente une forme allongée

selon  $V_z^i$  reflétant l'émission favorisée de l'ion dans la direction parallèle à la polarisation de la lumière (ici polarisation linéaire selon l'axe  $z$ ). La formation de la paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) par excitation à un photon avec une énergie d'excitation autour de 11.6 eV est caractérisée par une forte excitation rovibrationnelle de l'ion  $\text{NO}^+$  impliquant une large distribution en énergie cinétique des fragments dont le maximum est situé aux faibles énergies cinétiques (voir chapitre V, Figure V-11).

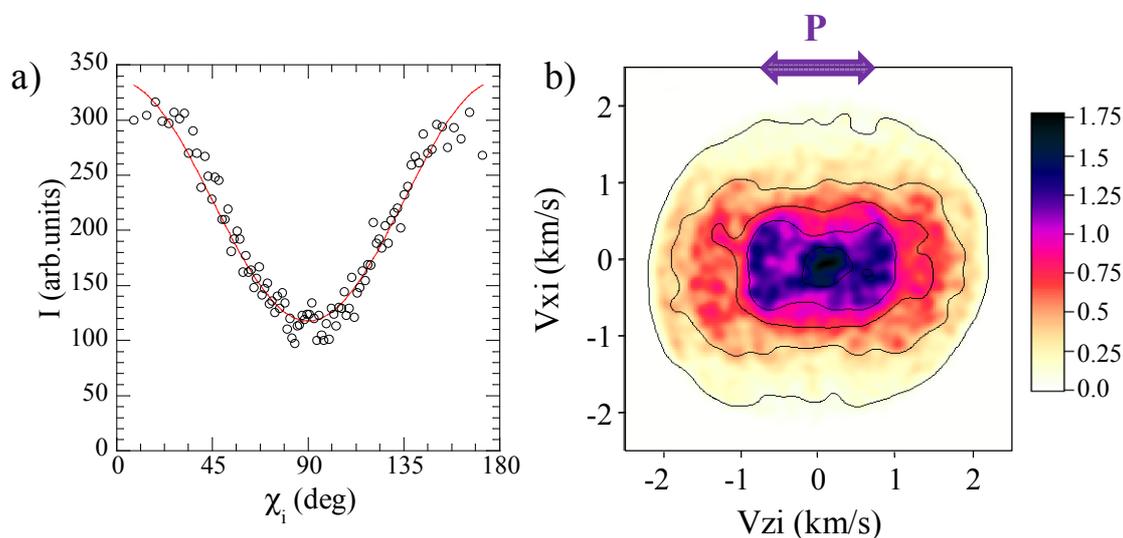


Figure III-6 : a) Distribution angulaire des ions O b) Histogramme bidimensionnel des vitesses ( $V_z^i$ ,  $V_x^i$ ) des ions O, associés à la formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) pour une mesure réalisée à SOLEIL à 11.66 eV en polarisation linéaire verticale avec un champ d'extraction de 15 V/cm en mode « avec focalisation ».

### III.2.1.B Pour les photoélectrons

La distribution angulaire reflète maintenant à la fois l'orientation des axes moléculaires dans l'espace et l'émission de l'électron dans le référentiel moléculaire. Le paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  peut prendre une valeur quelconque entre -1 et 2. Dans le cas d'une réaction de PI non dissociative,  $\beta_e$ , qui s'exprime en fonction des éléments de matrice dipolaire, contient toute l'information accessible sur la dynamique du processus de photoionisation [1]. Dans le cas d'une réaction de PID,  $\beta_e$  représente une expression intégrale de la photoémission, qui est analysée plus avant par le passage du référentiel du laboratoire au référentiel moléculaire et la mesure des MFPADs ou RFPADs.

La Figure III-7(a) montre la distribution angulaire des photoélectrons provenant des événements ( $\text{NO}_2^+$ ,  $e$ ) par excitation à  $h\nu = 12.39$  eV à SOLEIL et formés par photoionisation non dissociative (PIND) de  $\text{NO}_2$  ( $X^1A_2$ ) vers l'ion dans l'état fondamental  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Le fit de cette distribution angulaire conduit à un paramètre d'asymétrie  $\beta_e \approx 0.7$ . L'histogramme bidimensionnel des positions ( $x_e$ ,  $y_e$ ) présenté sur la Figure III-7(b) montre deux lobes autour de  $x_e \approx 10$  mm caractéristiques d'une forte anisotropie ainsi qu'une distribution quasi-isotrope, très intense, pour des rayons  $r \leq 5$  mm. Le paramètre mesuré  $\beta_e \approx 0.7$  est le résultat de ces deux contributions.

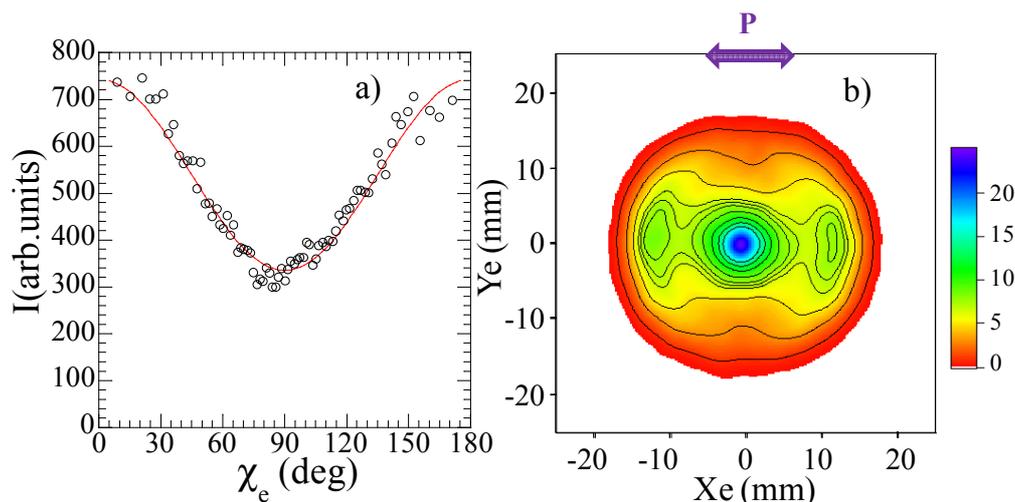


Figure III-7 : a) Distribution angulaire des photoélectrons (b) Image 2D des positions  $(x_e, y_e)$  pour les événements  $(\text{NO}_2^+, e)$  formés par excitation de  $\text{NO}_2$  à  $h\nu = 12.39$  eV en polarisation horizontale à SOLEIL.

L'histogramme bidimensionnel  $(E_e, \chi_e)$  corrélant l'énergie du photoélectron et l'angle polaire d'émission est particulièrement intéressant puisqu'il montre l'évolution de la distribution angulaire avec l'énergie de la particule. La Figure III-8 (a) illustre cela en montrant l'histogramme  $(E_e, \chi_e)$  pour la même réaction que précédemment, la PIND par excitation à un photon. La projection de cet histogramme sur l'axe des ordonnées permet de retrouver la distribution angulaire pour l'ensemble des photoélectrons, montrée sur la Figure III-8 (b), tandis que nous retrouvons le spectre d'énergie de photoélectron en réalisant la projection sur l'axe des abscisses (Figure III-8 (c)).

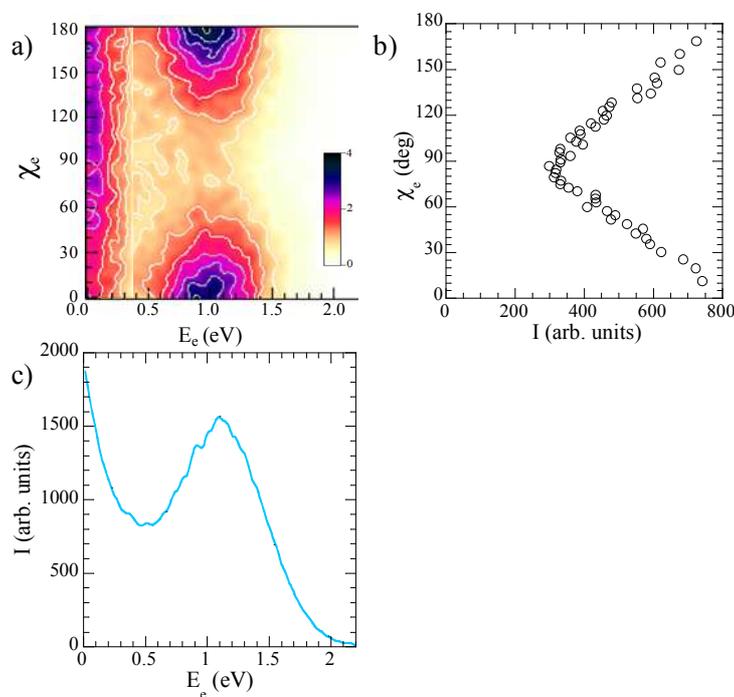


Figure III-8 : a) Histogramme bidimensionnel  $(E_e, \chi_e)$  des événements coïncidents  $(\text{NO}_2^+, e)$  mesuré à SOLEIL pour une énergie d'excitation de 12.39 eV et un champ d'extraction de 25 V/cm, b) Projection de l'histogramme sur l'axe y : distributions angulaire des PE dans le laboratoire et c) Projection de l'histogramme sur l'axe x : spectre de PE.

Nous observons que la distribution angulaire est quasi isotrope pour des photoélectrons d'énergie de seuil, alors que pour des énergies autour de  $E_e \sim 1.0$  eV, l'émission devient très favorable pour des angles polaires autour de  $\chi_e = 0$  et  $180^\circ$ . Un programme a été développé permettant de réaliser un fit de cet histogramme afin de mesurer l'évolution du paramètre d'asymétrie avec l'énergie de photoélectron. Pour chaque bande en énergie, un fit de la distribution angulaire est réalisé en utilisant l'équation (III-9) et le  $\beta_e$  mesuré est alors associé à l'énergie moyenne de la bande. La Figure III-9 montre le résultat du fit de l'histogramme (Figure III-8(a)) en utilisant une largeur de bande de 150 meV et un pas de 5 meV. Nous observons un paramètre variant entre  $\beta_e \approx 0.1$  pour  $E_e \sim 0.2$  eV et  $\beta_e \approx 1.0$  pour  $E_e \sim 1.2$  eV. Les barres d'erreur statistiques, autour de  $\pm 0.01$ , sont également indiquées.

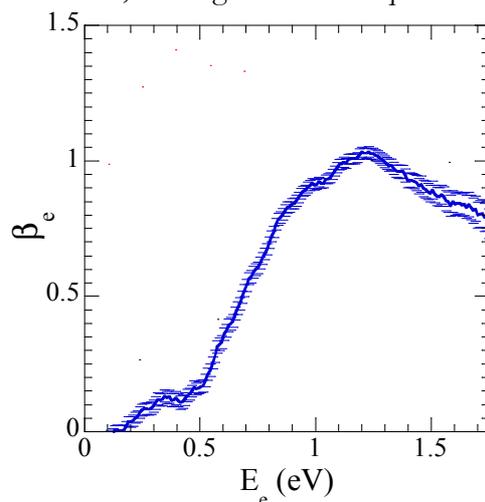


Figure III-9: Evolution du paramètre d'asymétrie avec l'énergie obtenu par fit de l'histogramme bidimensionnel, montré sur la Figure III-8 (a). Les erreurs statistiques sont également indiquées.

## III.2.2 Excitation multiphotonique

La distribution angulaire associée à une réaction induite par absorption de  $n$  photons peut s'écrire comme :

$$H(\chi) \propto 1 + \sum_{k=1}^n \beta_{2k} P_{2k}(\cos \chi) \quad (\text{III-18})$$

Plusieurs paramètres  $\beta$  sont maintenant nécessaires pour caractériser la distribution angulaire dans le référentiel du laboratoire.

### III.2.2.A Pour les photofragments

Les réactions d'ionisation et de fragmentation par absorption de  $n$  photons sont dominées par des chemins réactionnels impliquant un nombre de transitions résonantes ou quasi-résonantes entre états liés. Si nous considérons un processus de dissociation tel que la formation de paire d'ions, la distribution angulaire reflète  $n$  transitions entre états liés tandis que pour une réaction de PID induite par  $n$  photons ( $n-1$ ) transitions entre états liés et une transition vers le continuum d'ionisation ont lieu.

Le formalisme développé par Dixon [14] permet le calcul des paramètres d'asymétrie  $\beta_{2k}$  des photofragments issus d'un processus de dissociation à 2 ou 3 photons d'une molécule linéaire. Il

discute en particulier l'interférence entre différents chemins réactionnels ainsi que l'effet d'un temps de rotation de la molécule excitée de même ordre de grandeur que le temps de dissociation. Il montre notamment que l'effet de la rotation peut mener à de fortes variations du paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie d'excitation.

Baklanov et collaborateurs [15] ont réalisé une étude de dynamique résolue en temps de la photodissociation de la molécule de dioxygène vers la formation de paire d'ions ( $O^+$  ( $^4S$ ) +  $O^-$  ( $^2P$ )) en utilisant une méthode pompe-sonde. L'excitation à trois photons de 205 nm mène à la formation de la paire d'ions qui est sondée en utilisant une excitation à un photon de 815 nm. Ils ont notamment mesuré les distributions angulaires des fragments caractérisées par trois paramètres d'asymétrie :  $\beta_2 = 3.1$ ,  $\beta_4 = 2.0$  et  $\beta_6 = 0.6$ . Ces valeurs, en accord avec les valeurs prédites par Dixon, ont permis d'élucider le chemin réactionnel comme étant une succession de transitions parallèles entre états de symétrie  $\Sigma$  :  $\Sigma \rightarrow \Sigma \rightarrow \Sigma \rightarrow \Sigma$ .

### *Pour un processus de dissociation*

Dans la suite, nous résumons les étapes principales du développement du formalisme généralisant la distribution angulaire dans le référentiel du laboratoire des photofragments issus d'un processus de dissociation tel que la formation de paires d'ions, pour une molécule polyatomique non linéaire telle que  $NO_2$ , réalisé par R. R. Lucchese [16]. Le moment de transition correspondant à l'absorption de  $n$  photons d'une seule couleur entre états liés s'écrit en utilisant la théorie des perturbations du premier ordre et l'approximation de l'onde-tournante. Dans un souci de simplification, nous considérons uniquement un seul ensemble d'états intermédiaires peuplés  $\Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_f$ . L'expression de l'amplitude de probabilité s'écrit comme le produit des amplitudes pour chaque transition (voir équation (III-11)) :

$$\left[ I_{fi}^{(n)} \right]^* = \frac{\langle \Psi_i | \vec{r} \cdot \vec{A} | \Psi_1 \rangle \left\{ \prod_{k=2}^{n-1} \langle \Psi_{k-1} | \vec{r} \cdot \vec{A} | \Psi_k \rangle \right\} \langle \Psi_{n-1} | \vec{r} \cdot \vec{A} | \Psi_f \rangle}{t_{i1} \left( \prod_{k=2}^{n-1} t_{k-1,k} \right) t_{n-1,f}} \quad (III-19)$$

Dans le cas où l'absorption d'un photon n'implique pas l'excitation d'un état résonant, la matrice du moment de transition devient :

$$\left[ I_{fi}^{(n)} \right]^* = \sum_{k_1=1}^3 \sum_{k_2=1}^3 \dots \sum_{k_n=1}^3 \left\{ t_{k_1, k_2, \dots, k_n}^{(if)} \left( \prod_{j=1}^n A_{k_j} \right) \right\} \quad (III-20)$$

La section efficace différentielle  $T_{fi}^{(n)}$  correspondant à l'absorption quasi-résonante de  $n$  photons s'écrit :

$$\begin{aligned} T_{fi}^{(n)} &= I_{fi}^{(n)} \left[ I_{fi}^{(n)} \right]^* \\ &= \left| \hat{t}_{i,1} \cdot \vec{A} \right|^2 \left\{ \prod_{k=2}^{n-1} \left| \hat{t}_{k-1,k} \cdot \vec{A} \right|^2 \right\} \left| \hat{t}_{n-1,f} \cdot \vec{A} \right|^2 \\ &= T_{1,i} \left\{ \prod_{k=2}^{n-1} T_{k,k-1} \right\} T_{f,n-1} \end{aligned} \quad (III-21)$$

La probabilité de transition entre deux états liés nommés  $k$  et  $j$  s'écrit pour un rayonnement polarisé linéairement comme (voir III-12) :

$$T_{k,j}^{(\text{LP})}(\chi_{\text{LP}}, \gamma_{\text{LP}} - \gamma_{\text{R}}) = \left[ \sin \theta_{jk} \sin \chi_{\text{LP}} \cos(\gamma_{\text{LP}} - \phi_{jk} - \gamma_{\text{R}}) + \cos \theta_{jk} \cos \chi_{\text{LP}} \right]^2 \quad (\text{III-22})$$

où le couple d'angles  $(\theta_{jk}, \phi_{jk})$  définit, comme précédemment, la direction du moment dipolaire de transition dans le référentiel de recul, qui dépend de la symétrie des deux états  $k$  et  $j$  impliqués. Les distributions angulaires obtenues expérimentalement résultent alors du produit des probabilités d'excitation à un photon associées à chaque transition caractérisée par une direction  $(\theta_{jk}, \phi_{jk})$ .

La probabilité d'excitation à  $n$  photons peut s'écrire en fonction de la dépendance azimutale en  $(\gamma - \gamma_{\text{R}})$  :

$$T_{fi}^{(n)}(\gamma - \gamma_{\text{R}}, \chi, \beta) = \sum_{\nu'=-2n}^{2n} H_{\nu'}^{(n,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) \exp[-i\nu'(\gamma - \gamma_{\text{R}})] \quad (\text{III-23})$$

Où  $\nu'$  représente l'ordre de l'harmonique azimutale, il est relié au nombre  $n$  de photons absorbés :  $-2n \leq \nu' \leq 2n$ . La direction du faisceau lumineux dans le référentiel moléculaire est caractérisée comme précédemment par les angles  $(\gamma, \chi, \beta)$ . Nous pouvons également écrire :

$$H_{\nu'}^{(n,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} T_{fi}^{(n)}(\gamma - \gamma_{\text{R}}, \chi, \beta) \exp[i\nu'(\gamma - \gamma_{\text{R}})] d\gamma_{\text{R}} \quad (\text{III-24})$$

Dans le cas d'une excitation multiphotonique entre états liés de symétrie définie, comme dans l'étude de la formation de paires d'ions, la distribution angulaire des fragments mesurée dans le référentiel de recul provient ainsi de la moyenne sur l'angle  $\gamma_{\text{R}}$ , représentant l'orientation du plan de la molécule par rapport à la direction de recul, non mesurée ici. La distribution angulaire se réduit alors uniquement au terme fondamental  $H_0^{(n)}$ , les intégrales intervenant dans la moyenne sur  $\gamma_{\text{R}}$  étant nulles pour  $\nu' \neq 0$ .

Les distributions angulaires pour  $n$  transitions entre états liés calculées en supposant la direction du moment de transition de chaque photon peuvent être directement comparées aux distributions mesurées expérimentalement, ce qui permet d'identifier le chemin réactionnel.

Si nous considérons l'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$ , pour l'absorption de quatre photons, les paramètres d'asymétrie pour différents chemins réactionnels, notés [2222], [2224], [3222] etc., ont été calculés en utilisant les types de transition définis §III.2.1.A. Des excitations hors résonance, notées 2p-4 ou 2p-5, ont également été considérées en calculant le moment de transition d'une excitation à deux photons vers un état lié. Ces différents chemins réactionnels ont été discutés précédemment lors de l'étude de formation de paires d'ions par excitation multiphotonique [16] et sont résumés dans le chapitre I.

Lors de l'étude d'un processus d'excitation multiphotonique, il faut tenir compte de l'existence d'une sélection des molécules qui peuvent être excitées en fonction de leur orientation par rapport à la polarisation de la lumière. Cela mène généralement à un alignement dans le référentiel du laboratoire des molécules excitées.

### *Pour un processus de photonisation dissociative*

Dans le cas d'un processus de photoionisation dissociative, l'amplitude de probabilité reflète les  $(n-1)$  transitions entre états liés, et l'ionisation à un photon de l'état excité peuplé :

$$\left[ I_{fi}^{(n)} \right]^* = (\hat{t}_{i,1} \cdot \vec{A}) \left\{ \prod_{k=2}^{n-1} \hat{t}_{k-1,k} \cdot \vec{A} \right\} \exp(i\delta_1) \left\langle \psi_{n-1} \left| (\vec{r} \cdot \hat{x}_{\text{FF}}) \cos \lambda + (\vec{r} \cdot \hat{y}_{\text{FF}}) \sin \lambda \exp(i\delta) \right| \Psi_{f,k}^{(-)} \right\rangle \quad (\text{III-25})$$

Des expressions analogues aux équations (III-19)-(III-24) décrivent l'expression de la distribution des ions fragments dans le référentiel du laboratoire, impliquant alors plusieurs harmoniques  $H_V^{(n)}$ . Afin d'explicitier au mieux cette distribution angulaire, on a besoin de décrire la réaction de PI dans le référentiel de recul. La distribution angulaire des photofragments issus d'une réaction de PID multiphotonique est décrite en détail dans la section §III.3.2.B.

La Figure III-10 (a) montre la distribution angulaire des ions  $O^+$  correspondant à la formation de paire d'ions par excitation à 4-photon de 421 nm (c'est à dire une énergie d'excitation totale de 11.66 eV). La forte anisotropie observée est reflétée sur l'histogramme bidimensionnel des vitesses ( $V_z^i, V_x^i$ ), présentée sur la Figure III-10 (b) ; elle est caractérisée par les paramètres:  $\beta_2^i = 2.7$ ,  $\beta_4^i = 1.3$ ,  $\beta_6^i = 0.2$  et  $\beta_8^i = 0$ . Cette distribution est comparable aux distributions angulaires calculées pour les chemins réactionnels notés [2222] et [2224].

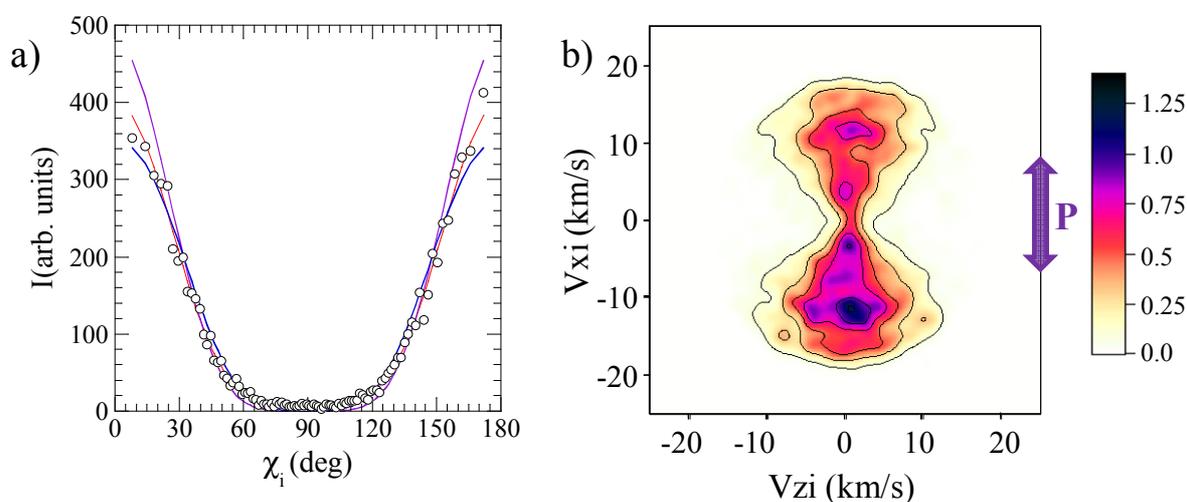


Figure III-10 a) Distribution angulaire des ions  $O^+$  issus de la formation de paire d'ions à 421 nm (données : cercles noirs et fit : ligne rouge) comparée à deux modèles théoriques [2222] (bleu) et [2224] (violet), b) Histogramme bidimensionnel des vitesses ( $V_z^i, V_x^i$ ) correspondant.

### III.2.2.B Pour les photoélectrons

La distribution angulaire dans le référentiel du laboratoire des photoélectrons produits par ionisation multiphotonique résulte également à la fois de l'orientation de la molécule dans l'espace et de la dynamique du processus d'ionisation. Comme cela a déjà été dit, l'absorption de  $n$  photons mène à un fort alignement des molécules excitées qui dépend des transitions impliquées. Cela peut conduire à une forte anisotropie de la distribution angulaire des photoélectrons, par rapport à celle correspondant à l'ionisation à un photon, nécessitant plusieurs paramètres d'asymétrie.

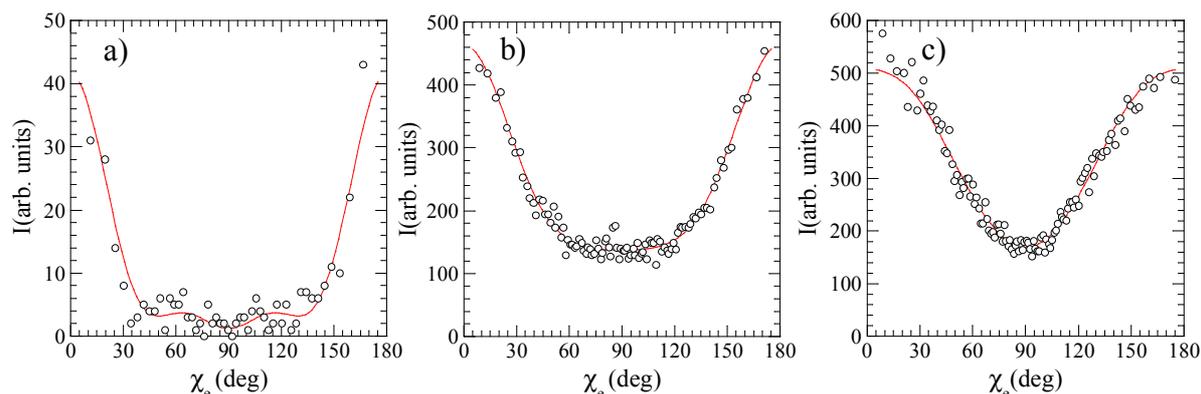


Figure III-11 : Distribution angulaire des photoélectrons issus de (a) la PI à 400 nm de l'atome de xénon b) la PIND à 397 nm de NO et c) la PID à 405 nm de NO<sub>2</sub>.

La Figure III-11 (a) illustre la distribution angulaire des photoélectrons issus de l'ionisation de l'atome de xénon par excitation à quatre photons de 400 nm. La forte anisotropie observée est caractérisée par trois paramètres d'asymétrie :  $\beta_2 = 2.25$ ,  $\beta_4 = 2.0$  ;  $\beta_6 = 1.3 (\pm 0.05)$ . La dégénérescence caractéristique des états électroniques d'un atome mène à un alignement électronique, qui se manifeste par une forte anisotropie de la photoémission. Lambropoulos et collaborateurs [17–19] ont réalisé de nombreuses études sur les distributions angulaires des photoélectrons par excitation multiphotonique d'atomes. Ils ont notamment mis en évidence de fortes anisotropies en fonction de l'éclairement du faisceau, attribuées au déplacement des états électroniques par effet Stark.

La Figure III-11 (b) présente la distribution angulaire des photoélectrons issus de l'ionisation de NO vers l'état NO<sup>+</sup> ( $X^1\Sigma^+$ ) par excitation à trois photons de 397 nm ; elle est caractérisée par trois paramètres d'asymétrie :  $\beta_2 = 0.90$ ,  $\beta_4 = 0.45$  ;  $\beta_6 = 0.10 (\pm 0.05)$ . En revanche, un seul paramètre d'asymétrie,  $\beta_2 \approx 0.80$ , est nécessaire pour définir la distribution angulaire des photoélectrons provenant du « processus A » de la PID de NO<sub>2</sub> par excitation de 5 photons à 405 nm comme illustré sur la Figure III-11 (c) (voir chapitre IV).

### III.3 Distributions angulaires dans le référentiel moléculaire/référentiel de recul

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'expression de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire ou de recul (MFPAD, RFPAD) en utilisant le formalisme développé par R. R. Lucchese. Nous différencions l'étude de réactions de PID à un photon de celles issues de l'excitation multiphotonique, pour lesquelles le formalisme devient beaucoup plus complexe.

Le formalisme sera illustré par les résultats théoriques obtenus pour la photoionisation dans la géométrie d'équilibre de la molécule NO<sub>2</sub> ( $X^2A_1$ ), de symétrie  $C_{2v}$ , de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  convergeant vers l'état fondamental de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. En effet, les expériences d'excitation multiphotonique de NO<sub>2</sub>, présentées dans les chapitres IV et VI, concernant en particulier, les processus de PID par excitation à 5 photons ont mis en évidence la photoionisation des états de Rydberg convergeant NO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $X^1\Sigma_g$ ).

Il est important de noter que dans le formalisme décrit ici pour la réaction de PID par excitation multiphotonique l'approximation de champ faible est toujours considérée valable.

### III.3.1 Excitation monophotonique

#### III.3.1.A Expression générale de la MFPAD pour une molécule linéaire

Lors de l'étude d'une réaction de PID, la détection en coïncidence des vecteurs vitesse de l'ion et l'électron permet de mesurer directement la distribution angulaire du photoélectron dans le référentiel de recul (RFPAD). Pour une molécule linéaire, lorsque la réaction obéit l'approximation du recul axial, l'axe de recul correspond à l'axe principal de symétrie et la RFPAD mesurée est identique à la MFPAD. Cela a été largement étudié au cours des thèses de A. Lafosse et M. Lebech [4,9].

L'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire est alors décrite par 4 ou 5 fonctions monodimensionnelles  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  (avec  $\nu = 0$ ) pour une lumière polarisée linéairement ou circulairement, respectivement. Ces fonctions donnent accès aux éléments de matrice dipolaire en module et phase.

La section efficace différentielle s'écrit pour une polarisation linéaire [5,6] :

$$\begin{aligned} I(\theta_k, \phi_k, \chi_{LP}, \gamma_{LP}) = & F_{0,0}^0(\theta_k) + F_{0,0}^2(\theta_k) P_2^0 \cos(\chi_{LP}) \\ & + F_{1,0}^2(\theta_k) P_2^1 \cos(\chi_{LP}) \cos(\phi_k - \gamma_{LP}) \\ & + F_{2,0}^2(\theta_k) P_2^2 \cos(\chi_{LP}) \cos(2(\phi_k - \gamma_{LP})) \end{aligned} \quad (\text{III-26})$$

Et pour une polarisation circulaire d'hélicité  $\pm 1$  [20] :

$$\begin{aligned} I_{+/-}(\theta_k, \phi_k, \chi, \gamma) = & F_{0,0}^0(\theta_k) - \frac{1}{2} F_{0,0}^2(\theta_k) P_2^0 \cos(\chi) \\ & \pm F_{1,0}^1(\theta_k) P_2^1 \cos(\chi) \sin(\phi_k - \gamma) \\ & - \frac{1}{2} F_{1,0}^2(\theta_k) P_2^1 \cos(\chi) \cos(\phi_k - \gamma) \\ & - \frac{1}{2} F_{2,0}^2(\theta_k) P_2^2 \cos(\chi) \cos(2(\phi_k - \gamma)) \end{aligned} \quad (\text{III-27})$$

Les fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  caractérisant complètement la réaction de photoionisation peuvent être également mesurées lorsque la polarisation de la lumière est inconnue. En effet, nous avons :

$$\begin{aligned} I_{s_3}(\theta_k, \phi_k, \chi, \gamma) = & F_{0,0}^0(\theta_k) - \frac{1}{2} F_{0,0}^2(\theta_k) P_2^0 \cos(\chi) \\ & - s_3 F_{1,0}^1(\theta_k) P_2^1 \cos(\chi) \sin(\phi_k - \gamma) \\ & - \frac{1}{2} F_{1,0}^2(\theta_k) P_2^1 \cos(\chi) \cos(\phi_k - \gamma) \\ & - \frac{1}{2} F_{2,0}^2(\theta_k) P_2^2 \cos(\chi) \cos(2(\phi_k - \gamma)) \end{aligned} \quad (\text{III-28})$$

Les équations (III-26)-(III-28) sont uniquement valables lorsque la PID obéit à l'approximation du recul axial. Si celle-ci n'est plus valable, la RFPAD mesurée n'est plus identique à la MFPAD. Cela a été étudié dans le cadre de la thèse de M. Lebech pour la

photoionisation dissociative de  $N_2O$  [8,12] où deux types d'écart à la validité de cette approximation ont été observés : un long temps de vie de l'état excité et le pliage de la molécule. Le passage de la MFPAD calculée à la RFPAD, directement comparable aux résultats expérimentaux, nécessite alors soit l'introduction du temps de vie de l'état excité, soit l'introduction de l'angle d'Euler  $\beta_R$  pour tenir compte du pliage de la molécule.

### III.3.1.B Expression générale de la MFPAD pour une molécule polyatomique

Si nous considérons maintenant de façon générale une molécule polyatomique, le moment de transition d'une réaction de PID peut s'écrire à partir de l'équation (III-10) dans l'approximation du dipôle électrique comme :

$$I_{fi} = \langle \Psi_i | B | \Psi_f \rangle \quad (III-29)$$

Où  $\Psi_i$  représente la fonction d'onde de l'état initial et  $\Psi_f$  celle de l'état final où l'électron est dans le continuum.  $B$  représente l'opérateur décrivant l'interaction entre le champ électrique et les électrons de la molécule (voir équation (III-7)).

Si nous considérons une réaction d'ionisation à un photon,  $\Psi_f(\vec{r}) = \Psi_{f,\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$ , où la fonction d'onde  $\Psi_{f,\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$  représente, comme précédemment l'éjection de l'électron avec un moment  $\vec{k}$ . L'état ionisé peut donc être décrit par un développement en ondes partielles [21] :

$$\Psi_{f,\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l,m} i^l \Psi_{f,l,m}^{(-)}(\vec{r}) Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) \quad (III-30)$$

Où  $Y_{lm}(\theta_k, \phi_k)$  représentent les fonctions harmoniques sphériques.

Si nous utilisons également un tenseur sphérique pour décrire l'opérateur  $B$ , la matrice du moment de transition s'écrit :

$$I_{fi}^{(\mu_0)} = \sum_{l,m,\mu} I_{lm\mu}^{(i,f)} Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) D_{\mu,-\mu_0}^{(1)}(\gamma, \chi, \beta) \quad (III-31)$$

$D_{\mu,-\mu_0}^{(1)}(\gamma, \chi, \beta)$  représente la matrice de rotation du référentiel du champ vers le référentiel moléculaire.  $\mu_0$  est égal à 0, pour une lumière polarisée linéairement et  $\mu_0 = -s_3$  si elle est polarisée elliptiquement.

La section efficace différentielle  $T_{fi}$  d'une réaction de photoionisation dans le référentiel moléculaire, proportionnelle à la matrice du moment de transition, représente la distribution angulaire des photoélectrons. Elle s'écrit alors :

$$T_{fi} = \frac{4\pi^2 E}{c} I_{fi} I_{fi}^* = \frac{4\pi^2 E}{c} \left| \langle \Psi_i | B | \Psi_{f,\vec{k}}^{(-)} \rangle \right|^2 \quad (III-32)$$

Où  $E$  représente l'énergie d'excitation et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

$T_{i,f}$  peut s'écrire en faisant intervenir une série de fonctions réelles à une dimension notées  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  qui s'écrivent comme suit :

$$F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) = \frac{L!(-1)^{L+N+\frac{|N+\nu|+N+\nu}{2}}}{2\pi} \frac{i^L}{1+\delta_{N,0}} \left[ \frac{(L-N)!}{(L+N)!} \right]^{\frac{1}{2}} \times \sum_{L'} \left[ \frac{(L'-|N+\nu|)!}{(L'+|N+\nu|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{L'}^{|N+\nu|}(\cos \theta_k) G_{L',L,N,\nu} \quad (III-33)$$

Où les fonctions  $G_{L',L,N,\nu}$  sont définies comme une combinaison des éléments de la matrice du moment de transition :

$$G_{L',L,N,\nu} = \frac{4\pi^2 E}{c} \sum_{l,l',m,\mu} (-1)^{N+m+\mu+1} I_{l,m,\mu}^{(i,f)} \left( I_{l',m+N+\nu,\mu-N}^{(i,f)} \right)^* \times \left[ (2l+1)(2l'+1) \right]^{1/2} \langle 1,1,\mu,N-\mu | L,N \rangle \langle 1,1,1,-1 | L,0 \rangle \times \langle l,l',m,-(m+N+\nu) | L',-(N+\nu) \rangle \langle l,l',0,0 | L',0 \rangle \quad (\text{III-34})$$

et  $\langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M \rangle$  sont les coefficients de Clebsch-Gordon.

Les indices  $L$ ,  $N$  et  $\nu$  qui définissent les fonctions  $F$  dépendent de la géométrie du système. Dans l'approximation dipolaire électrique et pour une excitation à un photon,  $L$  provenant de l'expansion du champ électrique au carré doit satisfaire :  $0 \leq L \leq 2$ .  $N$  est établi par rapport à  $L$  :  $0 \leq N \leq L$ , les valeurs négatives de  $N$  ne sont pas considérées. Même si théoriquement  $L'$  peut présenter des valeurs comprises entre  $0 \leq L' \leq \infty$  en pratique sa valeur maximale est limitée par la taille du système ainsi que par l'énergie cinétique du photoélectron. On a  $0 \leq L' \leq 2l_{\max}$ , où  $l_{\max}$  représente le moment angulaire orbital maximal du développement en ondes partielles de la fonction d'onde de l'électron. Finalement,  $\nu$  est relié à la valeur de la projection du moment angulaire asymptotique sur l'axe  $\hat{z}_{\text{MF}}$ , il est compris entre :  $-L' \leq (N+\nu) \leq L'$ , en pratique  $-2l_{\max} \leq (N+\nu) \leq 2l_{\max}$ . De ce fait, pour  $N=0$ ,  $-2l_{\max} \leq \nu \leq 2l_{\max}$  et pour  $N=2$ ,  $-2l_{\max} - 2 \leq \nu \leq 2l_{\max} - 2$ .

La section efficace différentielle devient alors pour un rayonnement polarisé linéairement :

$$T_{i,f}^{(\text{LP})}(\theta_k, \phi_k, \chi_{\text{LP}}, \gamma_{\text{LP}}) = \sum_{\nu} \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{\text{LP}}) \times \cos \left[ N(\phi_k - \gamma_{\text{LP}}) + \nu \phi_k \right] \quad (\text{III-35})$$

Et pour une lumière polarisée circulairement :

$$T_{i,f}^{(\text{CP})}(\theta_k, \phi_k, \chi, \gamma) = \sum_{\nu} \left\{ F_{0,\nu}^{(0)}(\theta_k) \cos(\nu \phi_k) \pm \sum_{N=0}^1 F_{N,\nu}^{(1)}(\theta_k) P_1^N(\cos \chi) \sin \left[ N(\phi_k - \gamma) + \nu \phi_k \right] - \frac{1}{2} \sum_{N=0}^2 F_{N,\nu}^{(2)}(\theta_k) P_2^N(\cos \chi) \cos \left[ N(\phi_k - \gamma) + \nu \phi_k \right] \right\} \quad (\text{III-36})$$

Les fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  peuvent être décomposées en termes de polynômes de Legendre :

$$F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) = \sum_{L'} C_{L',L,N,\nu} P_{L'}^{|N+\nu|}(\cos \theta_k) \quad (\text{III-37})$$

Les coefficients  $C_{L',L,N,\nu}$  donnent accès aux phases et modules des éléments de matrice dipolaire,  $I_{i,f}^{(\mu_0)}$  c'est-à-dire au développement en ondes partielles de la fonction d'onde du photoélectron dans le continuum d'ionisation.

Le nombre de fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  intervenant dans le développement (III-35) et (III-36) dépend directement de la géométrie de la molécule et des valeurs de  $\nu$ .

Pour une molécule linéaire, il faut tenir compte des effets de dégénérescence de l'état initial et final de la molécule. La somme de tous les états finaux dégénérés est réalisée et moyennée sur les états initiaux dégénérés. L'interaction spin-orbite n'est pas prise en compte afin d'identifier la

dégénérescence de l'état final comme le moment angulaire par rapport à l'axe moléculaire. De plus, seuls les termes correspondant à  $\nu = 0$  sont non-nuls. Nous retrouvons donc ici les expressions (III-26) et (III-27) décrivant la MFPAD pour une lumière polarisée linéairement ou circulairement respectivement.

Pour une molécule de symétrie  $C_{2v}$ , telle que la molécule de dioxyde d'azote, deux plans de réflexion  $\sigma_h$  ( $xz$ ) et  $\sigma_v$  ( $yz$ ) existent. Seules les valeurs paires de  $\nu$  contribuent alors à l'expression de la MFPAD. Pour une lumière polarisée linéairement, nous pouvons écrire :

$$T_{i,f}^{(LP)}(\theta_k, \phi_k, \chi_{LP}, \gamma_{LP}) = \sum_{\nu=\dots-4,-2,0,2,4\dots} \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \times \cos[N(\phi_k - \gamma_{LP}) + \nu\phi_k] \quad (\text{III-38})$$

De ce fait, lorsque par exemple les ondes partielles du photoélectron sont de type  $s$ ,  $p$  et  $d$ ,  $\nu$  est compris entre  $-4 \leq (N + \nu) \leq 4$ . Il existe donc 15 fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  décrivant la MFPAD. Le développement des fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  en polynômes de Legendre inclut uniquement les valeurs paires de  $L$ .

$$F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) = \sum_{L'=|N+\nu|, |N+\nu|+2, |N+\nu|+4\dots} C_{L',L,N,\nu} P_{L'}^{|N+\nu|}(\cos \theta_k) \quad (\text{III-39})$$

Les MFPADs calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  convergeant vers l'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$  pour la géométrie d'équilibre de la molécule dans l'état fondamental sont présentées sur la Figure III-12 pour les trois directions de la polarisation de la lumière parallèles aux axes du référentiel moléculaire MF et une énergie de photoélectron de  $E_e = 0.5$  eV. Dans ce calcul, le moment angulaire orbital maximal du développement en ondes partielles est  $l_{max} = 6$ . Il existe alors 39 fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  décrivant la photoémission dans le référentiel moléculaire pour une lumière polarisée linéairement.

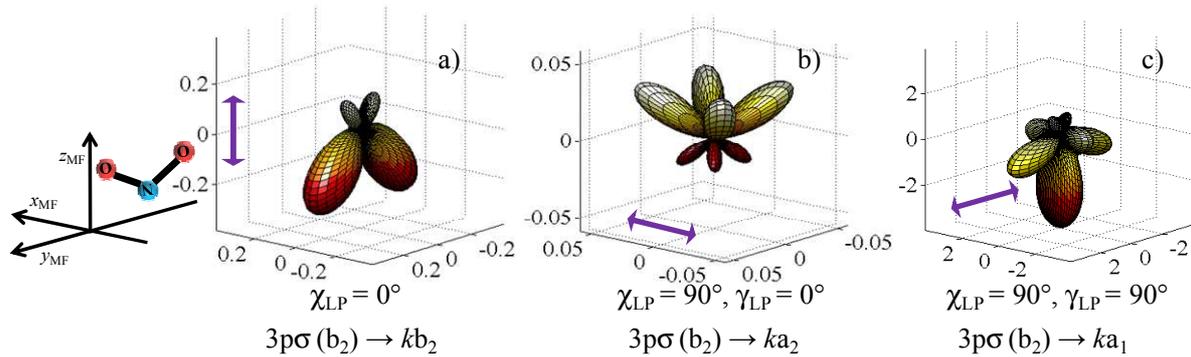


Figure III-12 : MFPADs calculées pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2$  Å et  $\alpha = 134^\circ$ ) pour une lumière polarisée linéairement, pour trois orientations de la direction de la polarisation par rapport à l'axe  $z_{MF}$  définies par  $(\chi_{LP}, \gamma_{LP})$  et une énergie d'électron  $E_e = 0.5$  eV.

Lorsque la polarisation linéaire est parallèle à l'axe  $z_{MF}$ , la MFPAD, présentée sur la Figure III-12 (a), reflète la transition de l'orbitale  $3p\sigma$  de symétrie  $b_2$ , dans le groupe  $C_{2v}$  décrivant la géométrie de la molécule, vers le continuum d'ionisation de symétrie  $kb_2$ . De même, les MFPADs pour les deux orientations perpendiculaires possibles (Figure III-12 (b) et (c)), qui correspondent

au moment de transition situé le long de l'axe  $x_{MF}$ , ou de l'axe  $y_{MF}$ , traduisent les transitions  $3p\sigma (b_2) \rightarrow ka_2$  et  $3p\sigma (b_2) \rightarrow ka_1$ , respectivement. La MFPAD calculée pour la PI induite par rayonnement polarisé parallèlement à l'axe de recul  $z_{RF}$  est représentée sur la Figure III-13.

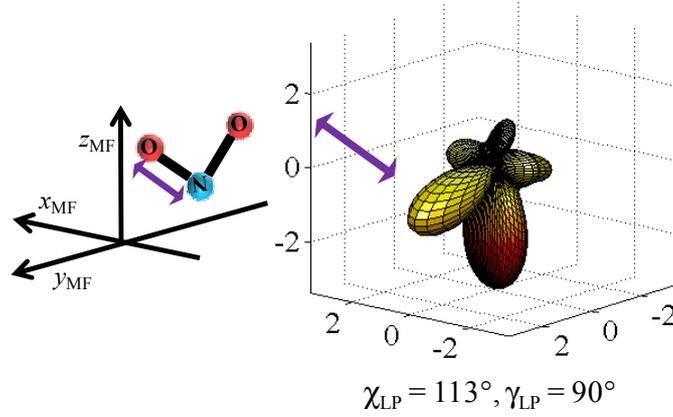


Figure III-13 : MFPAD calculée pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ) pour une lumière polarisée linéairement et une orientation de la direction de l'axe de polarisation parallèle à l'axe de recul de l'ion  $\text{NO}^+$ ,  $z_{RF}$ .

### III.3.1.C Expression générale de la RFPAD pour une molécule non linéaire

Pour une réaction de PID d'une molécule non linéaire, l'émission du photoélectron est mesurée dans le référentiel de recul. La matrice du moment de transition dans ce référentiel n'est plus équivalente à celle dans le référentiel moléculaire. L'application de la rotation décrite par les angles d'Euler ( $\alpha_R, \beta_R, \gamma_R$ ) (voir section §III.1.2) est nécessaire. Pour cela, les fonctions  $G_{L',L,N,\nu}$  (équation (III-34)) sont remplacées par :

$$G_{L',L,N,\nu}^{(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R)} = \sum_{J, N', \nu'} G_{L',L,N',\nu'} \left( \frac{2J+1}{2L'+1} \right) \langle J, L, \nu, N | L', N + \nu \rangle \times \langle J, L, \nu', N' | L', N' + \nu' \rangle \left[ D_{\nu',\nu}^{(J)}(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R) \right]^* \quad (\text{III-40})$$

La matrice de rotation  $\left[ D_{\nu',\nu}^{(J)}(\alpha_R, \beta_R, \gamma_R) \right]$  effectue une rotation des axes par les angles d'Euler  $\alpha_R$  et  $\beta_R$  dont les valeurs sont connues en considérant la géométrie de la molécule. De plus, une moyenne sur l'angle  $\gamma_R$  non déterminé expérimentalement est également réalisée. Cette intégration ne conduit à des termes non nuls que si  $\nu = 0$ .

La RFPAD mesurée peut alors être écrite en termes de fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$  décrites dans le référentiel de recul. La section efficace différentielle devient pour une lumière polarisée linéairement :

$$T_{i,f}^{(\text{LP})}(\theta_e, \phi_e, \chi_{\text{LP}}, \gamma_{\text{LP}}) = \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^N F_{N,0}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi_{\text{LP}}) \times \cos[N(\phi_e - \gamma_{\text{LP}})] \quad (\text{III-41})$$

Nous retrouvons alors dans ce développement uniquement 4 ou 5 fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$  non-nulles correspondant à  $\nu = 0$ , pour une lumière polarisée linéairement ou circulairement, respectivement [7].

La Figure III-14 présente les MFPADs, pour trois orientations de la polarisation, pour la même réaction de photoionisation présentée précédemment (Figure III-12 et Figure III-13)

calculées en effectuant la rotation par les deux angles d'Euler  $\alpha_R$  et  $\beta_R$ , définis dans la section §III.1.2, des axes du référentiel moléculaire vers le référentiel RMF, pour lequel l'axe  $z_{RMF}$  correspond à l'axe de recul. La molécule de  $NO_2$  est considérée dans la géométrie d'équilibre de l'état fondamental, avec :  $\alpha_R = 90^\circ$  et  $\beta_R = 113^\circ$ . La moyenne sur l'angle  $\gamma_R$  n'est pas effectuée, c'est pourquoi elles sont bien notées MFPAD. La forme de la MFPAD calculée, représentée dans le référentiel RMF, pour une direction de la polarisation parallèle à l'axe de recul  $z_{RMF}$  (Figure III-14 (a)) correspond en effet à une rotation de la MFPAD, dans le référentiel moléculaire, représentée sur la Figure III-13. Dans ce référentiel RMF, l'expression de la MFPAD implique bien toutes les valeurs de  $\nu$ .

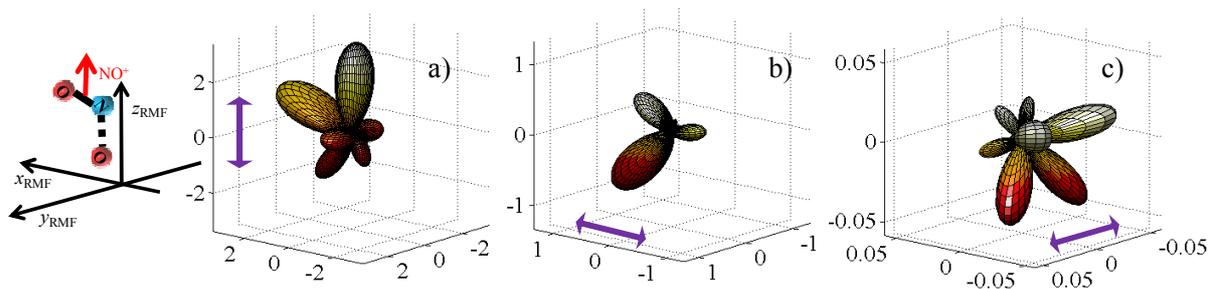


Figure III-14 : MFPAD après rotation des axes du référentiel moléculaire au référentiel MRF par les angles  $\alpha_R = 90^\circ$  et  $\beta_R = 113^\circ$ , pour une orientation de la direction de la polarisation parallèle et perpendiculaire à l'axe de recul  $z_{RF}$  définie par  $(\chi_{LP}, \gamma_{LP})$ .

La Figure III-15 présente les RFPADs correspondantes obtenues par intégration par rapport à  $\gamma_R$  des MFPADs présentées sur la Figure III-14. La photoémission dans le référentiel de recul tenant compte de la moyenne sur  $\gamma_R$  est caractérisée par des formes très différentes de celles observées dans le référentiel moléculaire.

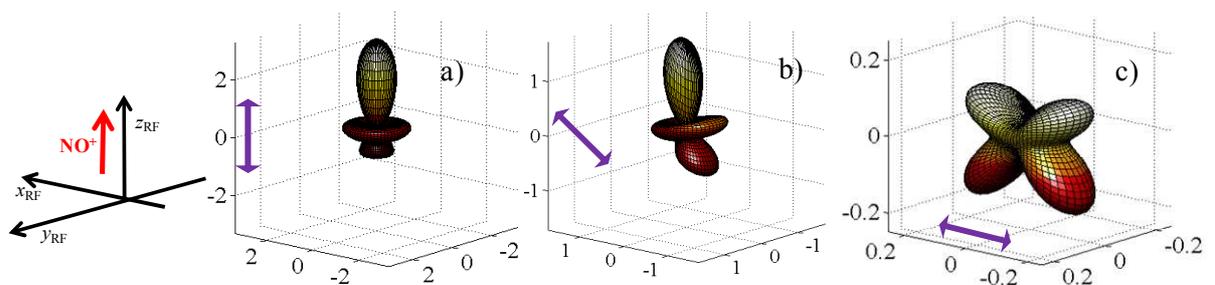


Figure III-15 : RFPADs calculées pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $NO_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ) pour une lumière polarisée linéairement, pour trois orientations de la polarisation par rapport à l'axe  $z_{RF}$  définies par  $\chi_{LP}$  : a)  $\chi_{LP} = 0^\circ$ , b)  $\chi_{LP} = 45^\circ$  et c)  $\chi_{LP} = 90^\circ$ . La polarisation est contenue dans le plan  $(z_{RF}, x_{RF})$  ( $\gamma_{LP} = 0^\circ$ ).

Seuls les termes avec  $\nu = 0$  contribuent à l'expression de la RFPAD. De ce fait, quatre fonctions  $F_{N,0}^{(L)}(\theta_e)$  caractérisent le processus de PI dans le référentiel de recul et sont présentées sur la Figure III-16. Leur détermination expérimentale permet la comparaison la plus complète avec les calculs de photoionisation [7], mais une détermination limitée des éléments de matrice dipolaires.

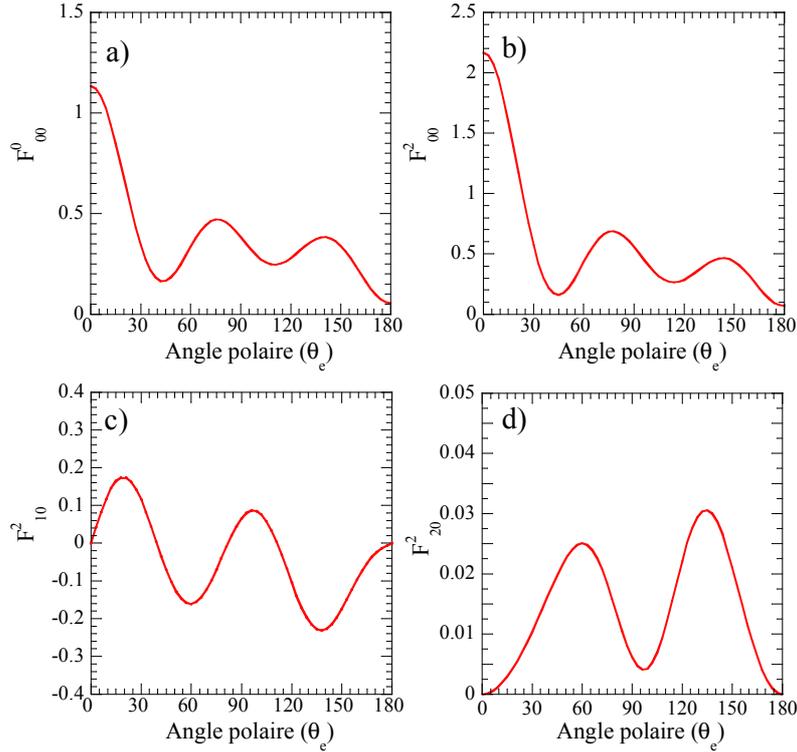


Figure III-16 : Fonctions  $F_{00}^{(0)}$  (a),  $F_{00}^{(2)}$  (b),  $F_{10}^{(2)}$  (c),  $F_{20}^{(2)}$  (d) pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ), correspondant aux RFPADs montrées sur la Figure III-15.

### III.3.2 Excitation multiphotonique

#### III.3.2.A Expression générale de la RFPAD

La section efficace différentielle,  $T_{fi}^{(n)}$  d'une réaction de PID par excitation multiphotonique peut s'écrire :

$$T_{fi}^{(n)} = T_{n-1,i}^{(n-1)} T_{f,n-1} \quad (\text{III-42})$$

$T_{f,n-1}$  représente la section efficace de photoionisation de l'état excité, décrite par la suite, alors que  $T_{n-1,i}^{(n-1)}$  correspond à la section efficace différentielle des  $(n-1)$  transitions entre états excités, considérées comme résonantes ou quasi résonantes. Elle a été décrite en détail dans la section §III.2.2.A et en particulier par les équations (III-21) et (III-23). En effet,  $T_{n-1,i}^{(n-1)}$  peut s'écrire comme :

$$T_{(n-1)i}^{(n-1)}(\gamma - \gamma_R, \chi, \beta) = \sum_{\nu'=-2(n-1)}^{2(n-1)} H_{\nu'}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) \exp[-i\nu'(\gamma - \gamma_R)] \quad (\text{III-43})$$

où  $\nu'$  est relié, comme précédemment, au nombre de photons :  $-2(n-1) \leq \nu' \leq 2(n-1)$ .

$T_{fi}^{(n)}$  peut alors s'écrire dans l'approximation dipolaire comme :

$$T_{f,n-1} = I_{f,n-1} I_{f,n-1}^* = \left| \langle \Psi_{n-1} \left| B \left| \Psi_{f,\vec{k}}^{(-)} \right. \right. \right|^2 \quad (\text{III-44})$$

où  $\Psi_{n-1}$  représente la fonction d'onde de l'état excité avant photoionisation,  $\Psi_{f,\vec{k}}^{(-)}(\vec{r})$  représente l'éjection de l'électron avec un moment  $\vec{k}$ . Nous suivons alors des étapes analogues à la PID à un photon incluant la rotation du référentiel du champ vers le référentiel moléculaire par la matrice  $D_{\mu,-\mu_0}^{(1)}(\gamma, \chi, \beta)$ .

Pour une molécule non chirale, comme  $\text{NO}_2$ , l'axe de recul est contenu dans un plan de réflexion de la molécule, formé par les axes  $\mathcal{J}_{\text{MF}}$  et  $\mathcal{Z}_{\text{MF}}$ , et généralement noté  $\sigma_{\nu}(\gamma_{\mathcal{R}})$ . Cela permet de simplifier l'expression de la MFPAD de la photoionisation de l'état excité qui est maintenant décrite, pour une lumière polarisée linéairement et circulairement (hélicité  $\pm 1$ ) respectivement, par :

$$T_{f,n-1}^{(\text{LPMF})} = \sum_{\nu} \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{\text{LP}}) \cos[N(\phi_k - \gamma_{\text{LP}}) + \nu(\phi_k - \gamma_{\text{R}})]$$

$$T_{f,n-1}^{(\text{CPMF})} = \sum_{\nu} \left[ F_{0,\nu}^{(0)}(\theta_k) \cos[\nu(\phi_k - \gamma_{\text{R}})] \right. \quad (\text{III-45})$$

$$\left. \pm \sum_{N=0}^1 F_{N,\nu}^{(1)}(\theta_k) P_1^N(\cos \chi) \sin[N(\phi_k - \gamma) + \nu(\phi_k - \gamma_{\text{R}})] \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{N=0}^2 F_{N,\nu}^{(2)}(\theta_k) P_2^N(\cos \chi) \cos[N(\phi_k - \gamma) + \nu(\phi_k - \gamma_{\text{R}})] \right]$$

En utilisant les équations (III-23) et (III-45), la MFPAD issue d'une réaction de photoionisation multiphotonique pour une polarisation linéaire peut être décrite par l'expression suivante :

$$T_{fi}^{(n,\text{LPMF})} = T_{n-1,i}^{(n-1,\text{LPMF})} T_{f,n-1}^{(1,\text{LPMF})}$$

$$T_{fi}^{(n,\text{LPMF})} = \sum_{\nu'=-2(n-1)}^{2(n-1)} H_{\nu'}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) \exp[-i\nu'(\gamma - \gamma_{\text{R}})] \quad (\text{III-46})$$

$$\sum_{\nu} \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{\text{LP}}) \cos[N(\phi_k - \gamma_{\text{LP}}) + \nu(\phi_k - \gamma_{\text{R}})]$$

On note que  $H_{\nu}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) = [H_{-\nu}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta)]^*$ , puisque  $T_{n-1,i}^{(n-1)}$  est choisie réelle.

Cependant, la distribution angulaire des photoélectrons est mesurée dans le référentiel de recul, pour cela une rotation par l'ensemble d'angles d'Euler  $(\alpha_{\text{R}}, \beta_{\text{R}}, \gamma_{\text{R}})$  est nécessaire. Elle mène à une moyenne sur  $\gamma_{\text{R}}$ , comme précédemment (équation (III-24)) :

$$T_{fi}^{(n,\text{LPRF})} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} T_{fi}^{(n,\text{LPMF})} d\gamma_{\text{R}} \quad (\text{III-47})$$

L'intégration sur  $\gamma_{\text{R}}$  mène à des termes non nuls uniquement pour  $\nu' = \nu$ .

L'expression générale de la RFPAD est maintenant décrite, pour une lumière polarisée linéairement, en choisissant  $\gamma_{\text{LP}} = 0^\circ$ , et circulairement respectivement, par :

$$T_{fi}^{(n,\text{LPRF})}(\theta_e, \phi_e, \chi_{\text{LP}}) = \sum_{\nu} H_{\nu}^{(n-1,\text{LP})}(\chi_{\text{LP}}) \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi_{\text{LP}}) \cos[(\nu + N)(\phi_e)]$$

$$T_{fi}^{(n,\text{CPRF})}(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma) = \sum_{\nu} H_{\nu}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi) \left[ F_{0,\nu}^{(0)}(\theta_e) \cos[\nu(\phi_e - \gamma)] \right. \quad (\text{III-48})$$

$$\left. \pm \sum_{N=0}^1 F_{N,\nu}^{(1)}(\theta_e) P_1^N(\cos \chi) \sin[(N + \nu)(\phi_e - \gamma)] \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \sum_{N=0}^2 F_{N,\nu}^{(2)}(\theta_e) P_2^N(\cos \chi) \cos[(N + \nu)(\phi_e - \gamma)] \right]$$

Afin d'obtenir des fonctions  $H_v^{(n-1)}(\chi)$  et  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$  réelles, il est nécessaire de choisir le zéro de l'angle azimutal de façon à ce qu'il coïncide avec le plan  $\sigma_v$  ( $y\hat{z}$ ).

De plus, les fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  sont définies comme dans la section §III.3.1.A par l'équation (III-33) et (III-37). Pour  $N = 0$ , nous avons :

$$F_{0,v}^{(L)}(\theta_e) = (-1)^L F_{0,-v}^{(L)}(\theta_e) \quad (\text{III-49})$$

On rappelle que les indices  $L$ ,  $N$  et  $\nu$  sont définis comme dans la section §III.3.1.A :  $L = 0, 2$  ;  $0 \leq N \leq 2$  et  $\nu$  est limité par  $-2(n-1) \leq \nu \leq 2(n-1)$  ou par  $-2l_{\max} \leq (N+\nu) \leq 2l_{\max}$ , suivant le nombre d'ondes partielles impliquées. Cette double limitation sur les valeurs de  $\nu$ , provenant de l'intégration sur  $\gamma_R$ , conduit à une réduction du nombre maximal de fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$ .

Les RFPADs calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule, par excitation à 5 photons sont présentées sur la Figure III-17 pour trois orientations de la polarisation linéaire de la lumière par rapport à la direction de recul de l'ion. Elles sont obtenues à partir des fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  calculées pour l'ionisation de l'état excité ainsi qu'à partir des fonctions  $H_v^{(n-1)}(\chi)$  décrivant le chemin réactionnel supposé. Ici, nous considérons le chemin réactionnel [2222], ce qui correspond à une probabilité de réaction quasi-nulle pour une direction de recul perpendiculaire à la polarisation.

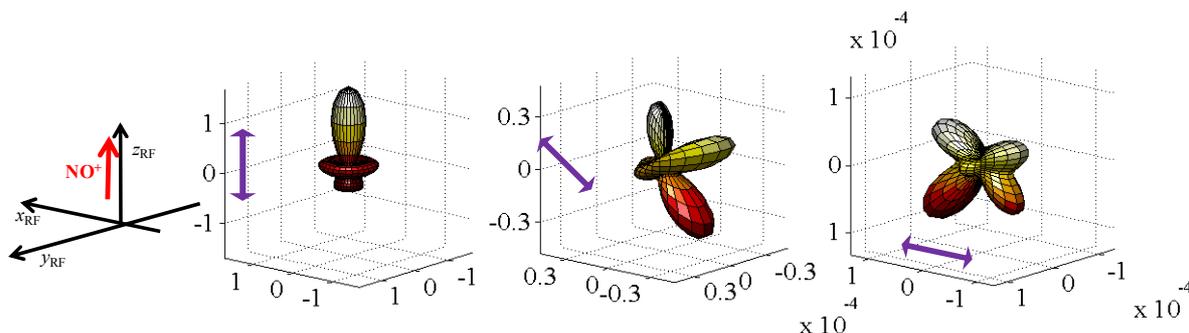


Figure III-17 : RFPADs calculées pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ) par excitation à 5 photons de  $\text{NO}_2$  en supposant un chemin réactionnel [2222] pour une lumière polarisée linéairement et trois orientations de la polarisation définies par  $\chi_{LP}$  : a)  $\chi_{LP} = 0^\circ$ , b)  $\chi_{LP} = 45^\circ$  et c)  $\chi_{LP} = 90^\circ$ . La polarisation est contenue dans le plan ( $\hat{z}_{RF}, \hat{x}_{RF}$ ) ( $\gamma_{LP} = 0^\circ$ ).

Pour une polarisation linéaire et en tenant compte de l'équation (III-49) dans le cas où  $\nu$  est limité par le nombre de photons, il existe  $4(3n - 2)$  fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$ . Pour la PID du dioxyde d'azote par excitation multiphotonique,  $n = 5$  cela correspond à 52 fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  dans le cas où  $l_{\max} > 3$ . Si  $\nu$  est limité par le développement en ondes partielles, le nombre de fonctions peut être réduit : pour  $l_{\max} = 3$  par exemple, on introduit 40 fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$ , ce nombre restant néanmoins élevé. De plus, les fonctions  $H_v^{(n-1)}(\chi)$  ne sont pas linéairement indépendantes et de ce fait les fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  ne peuvent pas être toutes extraites des résultats expérimentaux. Cela conduit à rechercher une méthode d'analyse complémentaire en vue de caractériser la photoionisation de l'état excité.

### III.3.2.B Décomposition en Harmoniques Azimutales

Une nouvelle méthode a été recherchée au cours de ce travail afin d'extraire de la RFPAD mesurée  $I(\theta_e, \phi_e, \chi_{LP})$  pour une réaction de PID multiphotonique d'une molécule polyatomique, décrite par l'équation (III-48), le maximum d'information concernant la photoionisation de l'état excité peuplé par absorption des premiers photons sous forme des éléments de matrice dipolaire et permettant une comparaison la plus quantitative des résultats expérimentaux et théoriques.

La méthode d'analyse développée consiste à décomposer l'expression de la RFPAD en composantes de Fourier azimutales avec une déclinaison en  $\cos[(\nu + N)\phi_e]$ . Chaque harmonique azimutale, nommée HARF, est alors fonction des deux angles : l'angle polaire d'émission du PE dans le référentiel de recul,  $\theta_e$  et l'angle polaire de l'ion fragment par rapport à l'axe de polarisation,  $\chi$ . L'expression générale de l'harmonique azimutale avec  $K = N + \nu$ , pour une polarisation linéaire, s'écrit :

$$R_{K,c}^{(n,LP)}(\chi_{LP}, \theta_e) = \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^{K-N} H_{K-N}^{(n-1,LP)}(\chi_{LP}) F_{N,K-N}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \quad (III-50)$$

La composante d'ordre zéro,  $R_{0,c}(\chi, \theta)$ , est décrite par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} R_{0,c}(\chi, \theta) &= H_0(\chi) F_{0,0}^{(0)}(\theta) + H_0(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,0}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_{-1}(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,-1}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_{-2}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-2}^{(2)}(\theta) \end{aligned} \quad (III-51)$$

On note qu'afin de simplifier l'écriture l'indice  $e$  ou  $i$  pour les angles est omis dans cette partie ( $\chi_p = \chi$  et  $\theta_e = \theta$ ).

De même, l'harmonique azimutale en  $\cos(\phi_e)$ ,  $R_{i,c}(\chi, \theta)$ , s'écrit comme :

$$R_{i,c}(\chi, \theta) = \left[ \begin{aligned} &H_{-1}(\chi) F_{0,-1}^{(0)}(\theta) + H_1(\chi) F_{0,1}^{(0)}(\theta) + H_{-1}(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,-1}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_1(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,1}^{(2)}(\theta) + H_{-2}(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,-2}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_0(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,0}^{(2)}(\theta) + H_{-3}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-3}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_{-1}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-1}^{(2)}(\theta) \end{aligned} \right] \quad (III-52)$$

Comme  $H_{\nu}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) = \left[ H_{-\nu}^{(n-1,\lambda,\delta)}(\chi, \beta) \right]^*$  et  $F_{0,\nu}^{(L)}(\theta_e) = (-1)^L F_{0,-\nu}^{(L)}(\theta_e)$ , cette expression peut s'écrire également comme :

$$R_{i,c}(\chi, \theta) = \left[ \begin{aligned} &2H_1(\chi) F_{0,1}^{(0)}(\theta) + 2H_1(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,1}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_{-2}(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,-2}^{(2)}(\theta) + H_0(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,0}^{(2)}(\theta) \\ &+ H_{-3}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-3}^{(2)}(\theta) + H_{-1}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-1}^{(2)}(\theta) \end{aligned} \right] \quad (III-53)$$

De manière similaire, nous pouvons écrire l'expression décrivant chaque composante azimutale à partir de l'équation générale décrivant la RFPAD (III-48).

Lors de l'analyse d'une mesure expérimentale, les harmoniques azimutales sont construites par transformée de Fourier de la dépendance azimutale dans le référentiel de recul. La somme de toutes les harmoniques mène à la RFPAD mesurée.

### Molécules linéaires

Lorsque nous considérons la PID multiphotonique d'une molécule linéaire,  $v = 0$ , et donc quatre fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$  suffisent alors pour caractériser la réaction. L'expression de la RFPAD, pour une polarisation linéaire devient alors :

$$I(\theta_e, \phi_e, \chi_{LP}, \gamma_{LP}) = H_0^{(n-1, LP)}(\chi_{LP}) [F_{0,0}^0(\theta_e) + F_{0,0}^2(\theta_e) P_2^0 \cos(\chi_{LP}) + F_{1,0}^2(\theta_e) P_2^1 \cos(\chi_{LP}) \cos(\phi_e - \gamma_{LP}) + F_{2,0}^2(\theta_e) P_2^2 \cos(\chi_{LP}) \cos(2(\phi_e - \gamma_{LP}))]$$
 (III-54)

L'expression de  $H_0^{(n-1, LP)}(\chi)$  peut être déduite de la distribution angulaire des fragments dans le référentiel du laboratoire.

Il existe alors uniquement trois harmoniques azimutales :

$$\begin{aligned} R_{0,c}(\chi, \theta) &= H_0(\chi) F_{0,0}^{(0)}(\theta) + H_0(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,0}^{(2)}(\theta) \\ R_{1,c}(\chi, \theta) &= [H_1(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,0}^{(2)}(\theta)] \\ R_{2,c}(\chi, \theta) &= [H_2(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,0}^{(2)}(\theta)] \end{aligned}$$
 (III-55)

A partir de ces trois harmoniques azimutales, les quatre fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$  peuvent alors être facilement extraites. Les éléments de matrice dipolaire caractérisant la réaction de photoionisation de l'état excité sont alors accessibles. De plus, ces fonctions peuvent être utilisées afin d'obtenir les MFPADs correspondantes pour toutes les orientations de la molécule.

### Molécules Polyatomiques

Comme nous l'avons montré, la RFPAD caractérisant l'ionisation dissociative d'une molécule polyatomique par excitation multiphotonique (équation (III-48)) implique a priori un grand nombre de termes. Nous considérons ici, la PID du dioxyde d'azote par excitation à 5 photons pour laquelle 52 fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$  interviennent dans le développement.

Chaque composante azimutale peut être représentée par un histogramme bidimensionnel des événements coïncidents électron-ion associés à un processus donné en fonction des deux angles  $(\chi_p, \theta)$ . La Figure III-18 (a) montre l'histogramme bidimensionnel  $R_{0,c}(\chi_p, \theta)$  (HARF d'ordre zéro) correspondant à la RFPAD calculée pour la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule par excitation à 5 photons pour un chemin réactionnel [2222].

La projection de cet histogramme sur l'axe des abscisses, montrée sur la Figure III-18 (c) correspond à l'intégration de la RFPAD multiphotonique décrite par l'équation (III-48) sur les deux angles polaire et azimutal décrivant l'émission du PE ( $\theta_e$  et  $\phi_e$ ). Elle représente ainsi la distribution angulaire des fragments  $NO^+$  dans le référentiel du laboratoire, définie par l'équation (III-56).

La Figure III-18 (b) représente la projection de l'histogramme sur l'axe des ordonnées. Elle correspond à l'intégration de la RFPAD multiphotonique sur l'angle azimutal  $\phi_e$  et sur l'angle polaire d'émission de l'ion  $\chi_r$ . La forte asymétrie observée dans la dépendance en  $\theta_e$  est

caractéristique de la RFPAD calculée correspondant à la somme des harmoniques azimutales, pour une polarisation parallèle à l'axe de recul, et montrée sur la Figure III-15. Les coupes de cet histogramme pour chaque valeur de  $\chi_i$  correspondent aux distributions angulaires  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  dans le référentiel de recul, intégrée sur  $\phi_e$ .

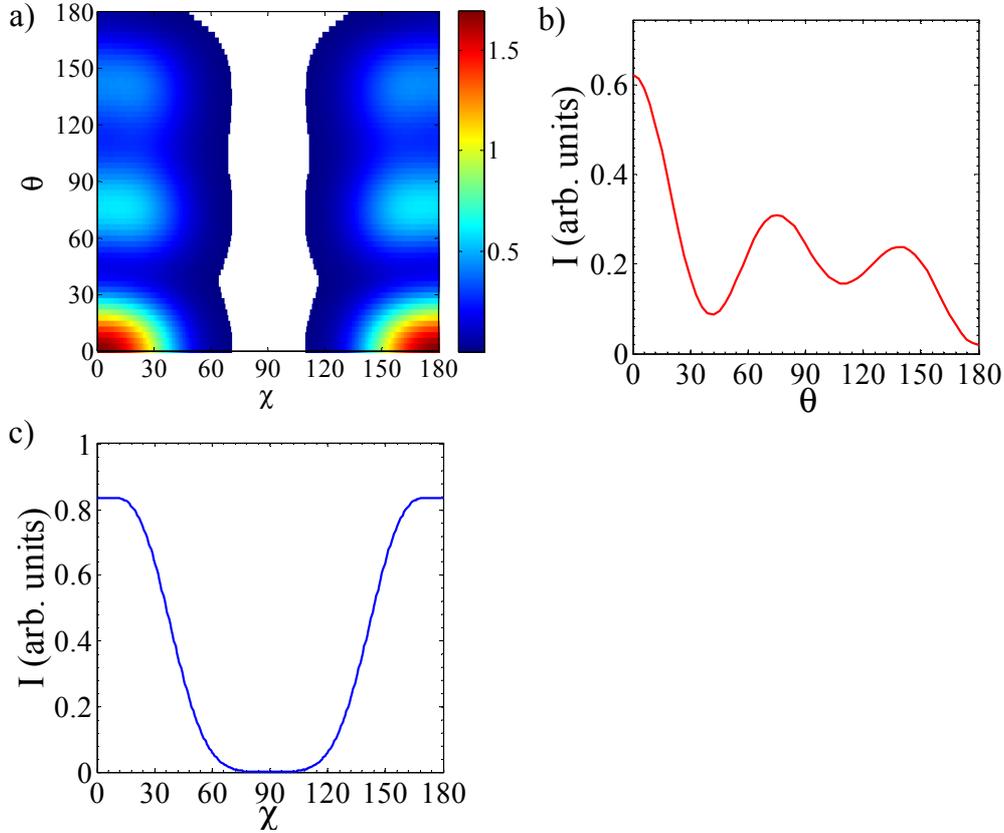


Figure III-18 : a) Histogramme bidimensionnel  $R_{0,e}(\chi, \theta)$  des événements ( $\text{NO}^+$ , e) correspondant à la RFPAD calculée pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ) par excitation à 5 photons de  $\text{NO}_2$ , et pour un chemin réactionnel [2222]. b) Projection de l'histogramme sur l'axe des ordonnées. c) Projection de l'histogramme sur l'axe des abscisses.

### Analyse de la distribution angulaire des ions

Il est intéressant dans un premier temps d'analyser l'effet de la réaction de photoionisation sur la distribution angulaire dans le laboratoire des ions produits par PID. Nous retrouvons l'expression de cette distribution en intégrant la RFPAD multiphotonique décrite par l'équation (III-48) sur les angles  $\theta_e$  et  $\phi_e$ . Pour une polarisation linéaire, dans le résultat de l'intégration, seuls les termes avec  $N + \nu = 0$  sont non nuls, c'est-à-dire uniquement ceux correspondant à l'harmonique azimutale  $R_{0,e}(\chi, \theta)$ . Cette distribution angulaire est alors décrite par :

$$\begin{aligned}
 I(\chi) = & H_0(\chi)P_0^0(\cos \chi) \text{Int}(F_{0,0}^0(\theta_e)) + H_0(\chi)P_2^0(\cos \chi) \text{Int}(F_{0,0}^2(\theta_e)) \\
 & + H_{-1}(\chi)P_2^1(\cos \chi) \text{Int}(F_{1,-1}^2(\theta_e)) + H_{-2}(\chi)P_2^2(\cos \chi) \text{Int}(F_{2,-2}^2(\theta_e))
 \end{aligned}
 \tag{III-56}$$

Où  $\text{Int}(F_{N,\nu}^{(l)}(\theta_e))$  représente l'intégrale sur  $\theta_e$  de la fonction  $F_{N,\nu}^{(l)}(\theta_e)$  correspondante.  $H_0(\chi)$  représente comme précédemment les  $(n-1)$  transitions entre états liés, alors que les autres termes reflètent l'effet de la réaction d'ionisation.

Dans le cas de l'ionisation dissociative multiphotonique de  $\text{NO}_2$  par excitation à 400 nm, 4 transitions entre états liés et une étape d'ionisation à un photon ont lieu. La Figure III-19 présente la distribution angulaire théorique,  $H_0(\chi)$ , correspondant à 4 transitions entre états liés pour un chemin réactionnel [2222] pour deux géométries de la molécule caractérisées par deux angles de pliage différents  $\alpha = 134^\circ$  (angle d'équilibre) (a) et  $\alpha = 175^\circ$  (b). De plus, la distribution angulaire des ions  $\text{NO}^+$  correspondant à la photoionisation de deux états de Rydberg  $3p\sigma$  et  $4s\sigma$  de la série  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$  pour ces deux géométries sont également représentées. Ces distributions ont été construites en utilisant les intégrales des fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$  calculées par R. R. Lucchese et l'équation (III-56). Les paramètres d'asymétrie  $\beta_i$  correspondant sont rapportés sur le Tableau III-1. Le développement en polynômes de Legendre, suivant l'équation (III-18), de la distribution angulaire décrite par l'équation (III-56) montre que les quatre paramètres d'asymétrie  $\beta_2, \beta_4, \beta_6$  et  $\beta_8$  font intervenir les intégrales des quatre fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$ .

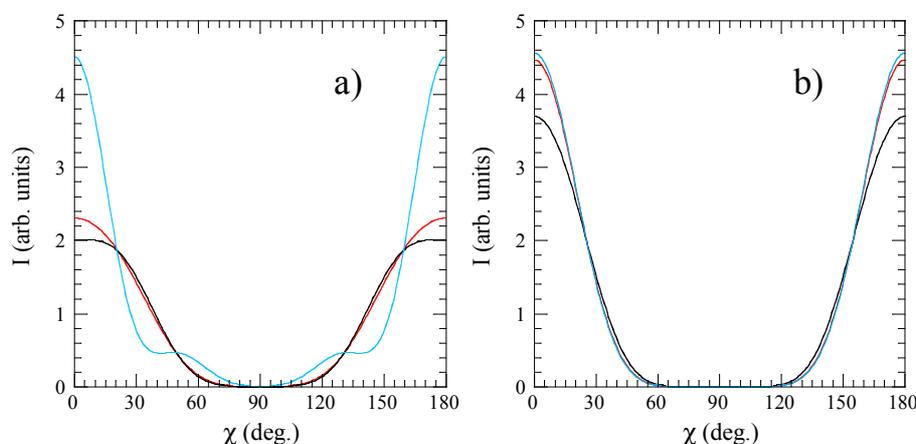


Figure III-19 : Distributions angulaires théoriques normalisées des ions  $\text{NO}^+$   $I(\chi_i)$  issus de la PID par excitation multiphotonique à  $\lambda = 400$  nm pour un chemin réactionnel [2222] (a) de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  (courbe noire) et de l'état  $4s\sigma$  (courbe cyan) dans la géométrie d'équilibre ( $r_{\text{NO}} = 1.2$  Å et  $\alpha = 134^\circ$ ) (b) de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  (courbe noire) et de l'état  $4s\sigma$  (courbe cyan) dans une géométrie quasi linéaire ( $r_{\text{NO}} = 1.2$  Å et  $\alpha = 175^\circ$ ). Ces distributions sont comparées à la distribution angulaire  $H_0(\chi_i)$  en considérant uniquement les  $(n-1)$  transitions entre états liés (courbe rouge).

	$\beta_i$			
	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_8$
[2222], $134^\circ$	2.80	1.01	0.13	-0.07
$3p\sigma$ , $134^\circ$	2.80	0.87	0.42	0.23
$4s\sigma$ , $134^\circ$	2.67	1.93	2.12	1.23
[2222], $175^\circ$	3.63	2.99	1.14	0.17
$3p\sigma$ , $175^\circ$	3.46	2.46	0.58	0.10
$4s\sigma$ , $175^\circ$	3.65	3.06	1.21	0.21

Tableau III-1 : Récapitulatif des paramètres d'asymétrie correspondant aux distributions angulaires théoriques normalisées des ions  $\text{NO}^+$  issus de la PID par excitation multiphotonique à  $\lambda = 400$  nm, représentées sur la Figure III-19, comparés aussi à ceux correspondant uniquement aux  $(n-1)$  transitions entre états liés.

Comme nous pouvons l'observer, la distribution angulaire des ions produits par PID est influencée par l'état excité photoionisé ainsi que par la géométrie de la molécule. Dans les exemples montrés ici, on observe que la distribution angulaire des ions  $\text{NO}^+$  tenant compte de l'étape de photoionisation est proche de la distribution angulaire résultant des transitions entre états liés lorsque l'intégrale de la fonction  $F_{2,-2}^{(2)}(\theta_e)$  est négligeable par rapport à celles des autres trois fonctions.

Nous considérons maintenant les harmoniques azimutales pour  $(\nu + N) \neq 0$  calculées pour le même processus de PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$ , montrées sur la Figure III-20. Comme nous pouvons l'observer, l'intensité diminue fortement lorsque  $(\nu + N)$  augmente. C'est pourquoi, nous considérons ici uniquement les composantes azimutales pour  $(\nu + N) \leq 3$ .

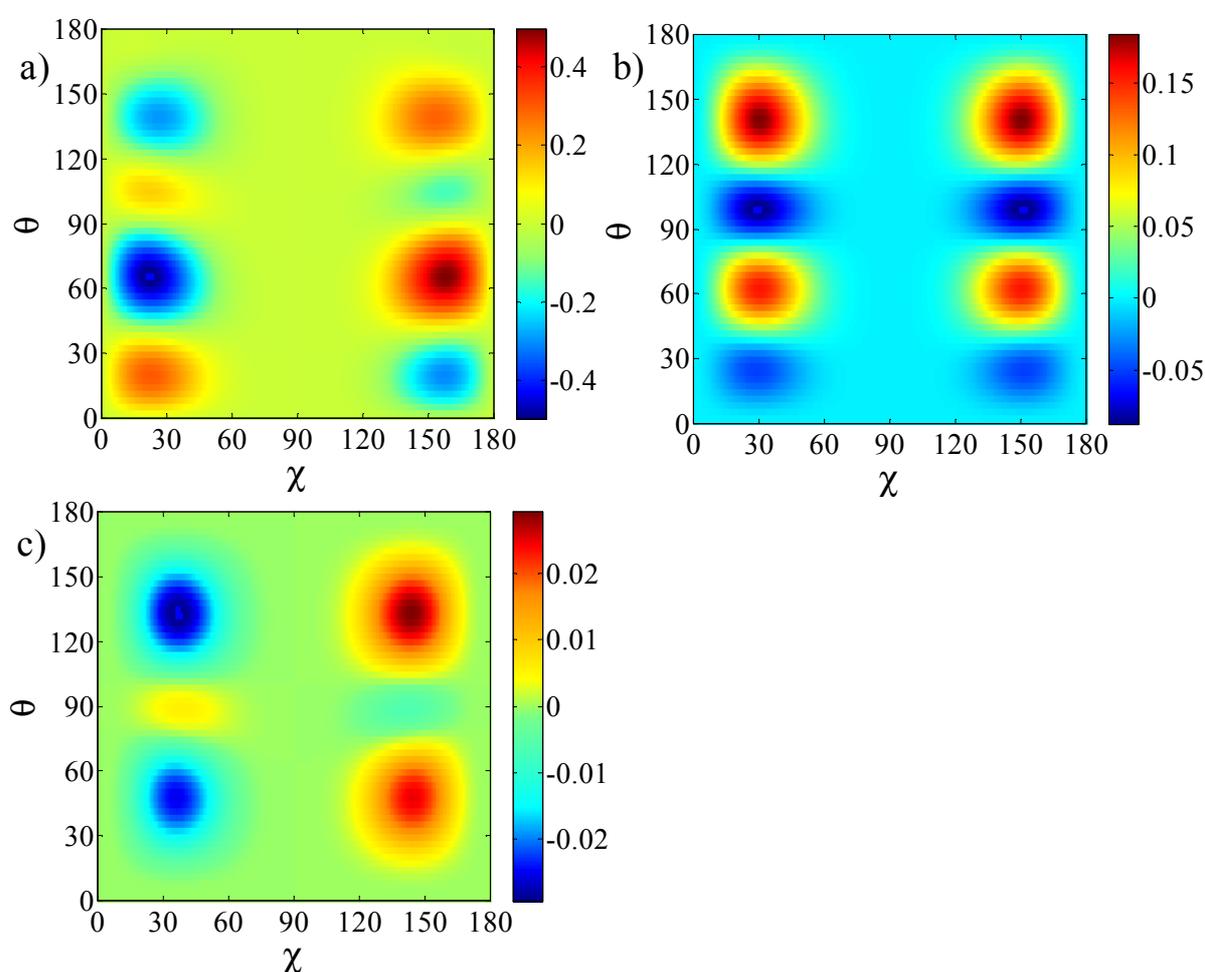


Figure III-20 : Histogrammes bidimensionnels a)  $R_{1,c}(\chi_b, \theta_e)$ , b)  $R_{2,c}(\chi_b, \theta_e)$ , c)  $R_{3,c}(\chi_b, \theta_e)$  des événements ( $\text{NO}^+$ , e) correspondant à la RFPAD calculée pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 134^\circ$ ) par excitation à 5 photons de  $\text{NO}_2$ , et pour un chemin réactionnel [2222].

*Analyse en composantes principales*

Les HARFS peuvent être décrits par un développement en polynômes de Legendre fonction de  $\chi_i$  et  $\theta_e$ :

$$R_{K,c} = \sum_{L''=K}^{2(n-1)+2} \sum_{L'=K}^{2l_{\max}} D_{L'',L'}^{(K)} P_{L''}^K(\cos \chi_i) P_{L'}^K(\cos \theta_e) \quad (\text{III-57})$$

Où  $K$  représente la composante azimutale considérée, c'est-à-dire  $K = (v + N)$ .  $D^{(K)}$  est une matrice contenant l'information associée à chaque harmonique azimutale et dont le nombre de lignes  $L'$  est relié au nombre de photons absorbés et le nombre de colonnes  $L''$  est relié au nombre d'ondes partielles considéré. L'ensemble de matrices  $D^{(K)}$  est la représentation la plus compacte de la RFPAD. Cependant, chaque matrice de taille  $(L' \times L'')$  implique un grand nombre de paramètres. Lors de l'étude de l'excitation à  $n = 5$  photons de  $\text{NO}_2$ , pour la composante azimutale d'ordre zéro dans le développement en  $\phi_e$ , la matrice  $D^{(K)}$  est caractérisée par  $L' = (n + 1) = 6$  et  $L'' = (2l_{\max} + 1)$ , typiquement  $9 \leq L'' \leq 13$ .

Afin de comparer le mieux possible les résultats expérimentaux aux calculs, nous utilisons la méthode d'analyse en composantes principales. Cette méthode d'analyse multivariée permet de réduire le nombre de paramètres et d'obtenir ainsi un nombre réduit de fonctions monodimensionnelles décrivant l'émission de PE dans le référentiel de recul. Typiquement, la taille de la matrice  $D^{(K)}$  est réduite à  $(2 \times 2)$  pour chaque harmonique azimutale.

Pour chaque composante azimutale décrite par une matrice  $D^{(K)}$ , la matrice de covariance  $B^{(K)}$  est calculée :

$$B^{(K)} = \frac{1}{L''-1} D^{(K)T} \times D^{(K)} \quad (\text{III-58})$$

La diagonalisation de cette matrice s'écrit :

$$B^{(K)} \times U^{(K)} = U^{(K)} \times \Lambda^{(K)} \quad (\text{III-59})$$

Où  $U^{(K)}$  est la matrice contenant en colonnes les vecteurs propres associés et  $\Lambda^{(K)}$  la matrice diagonale contenant les valeurs propres associées.

Les vecteurs propres sont classés suivant l'amplitude de leur valeur propre. On ne conservera que les  $M$  valeurs propres les plus importantes (typiquement supérieures à 0.1% de la valeur propre maximum).

D'une part, la dépendance en angle polaire d'émission de l'ion  $\chi$  est décrite par l'ensemble des projections sur les vecteurs propres c'est-à-dire :

$$C^{(K)} = U^{(K)} \times \sqrt{\Lambda^{(K)}} \quad (\text{III-60})$$

Pour chaque valeur propre  $\Lambda_{\lambda\lambda}^{(K)}$  la fonction  $J_{\lambda}^{(K)}(\chi)$  est le développement sur les polynômes de Legendre :

$$J_{\lambda}^{(K)}(\chi) = \sum_{i=0}^{L''} C_{i,\lambda}^{(K)} P_i^K(\cos \chi) \quad (\text{III-61})$$

D'autre part, les vecteurs propres sélectionnés sont utilisés comme une nouvelle base de la matrice  $D^{(K)}$ . Le changement de base s'écrit :

$$T^{(K)} = D^{(K)} \times U^{(K)} \quad (\text{III-62})$$

Pour chaque valeur propre  $\Lambda_{\lambda}$  la fonction  $G_{\lambda}^{(K)}(\theta)$  est le développement sur les polynômes de Legendre :

$$G_{\lambda}^{(K)}(\theta) = \sum_{i=0}^{L'} T_{i,\lambda}^{(K)} P_i^K(\cos \theta) \quad (\text{III-63})$$

Nous pouvons également contrôler l'analyse en composantes principales, et plus particulièrement le poids relatif limite utilisé par la reconstruction des RFPADs à partir des fonctions  $J(\chi)$  et  $G(\theta)$  :

$$T = \sum_K \sum_{\lambda=1}^M J_{\lambda}^{(K)}(\chi) \times G_{\lambda}^{(K)}(\theta) \times \cos(K\phi) \quad (\text{III-64})$$

En pratique, nous commençons par reconstruire chaque composante azimutale HARF en faisant le produit des fonctions  $J(\chi)$  et  $G(\theta)$  correspondantes. Dans une deuxième étape, les RFPAD sont réobtenues à partir de la somme de toutes les composantes azimutales HARFs reconstruites.

La Figure III-21 présente les fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  résultant de l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales (Figure III-18 et Figure III-20) calculées en considérant un chemin réactionnel de type [2222] et l'ionisation à la géométrie d'équilibre de la molécule de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  convergeant vers l'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$ . Cinq fonctions décrivent la dépendance en  $\chi$ , lorsqu'un poids relatif limite est fixé à 0.1%. Cependant, nous observons que la fonction extraite de la composante azimutale  $(v + N) = 3$  est de très faible intensité. On remarque que la première fonction résultant de l'analyse en composante principale (courbe bleue) est proche de la projection de l'histogramme bidimensionnel sur l'axe des abscisses, c'est-à-dire de l'intégrale de l'harmonique azimutale sur l'angle  $\theta$ . Ces fonctions sont comparées à celles obtenues à partir des résultats théoriques calculés pour l'ionisation de l'état de Rydberg  $4s\sigma$  de la même série à la géométrie d'équilibre en supposant le même chemin réactionnel [2222]. Les deux calculs comparés ici ont été choisis parce qu'ils présentent tous les deux une asymétrie « backward-forward » importante dans la RFPAD obtenue pour une direction de la polarisation parallèle à la direction de recul.

On observe que les fonctions  $J(\chi)$  associées aux deux états de Rydberg distincts pour un même chemin réactionnel présentent des similarités imposées par le chemin réactionnel entre états liés (par exemple ici un minimum proche de zéro autour de la direction  $\chi = 90^\circ$  pour [2222]) mais aussi des différences significatives traduisant le rôle de la photoionisation.

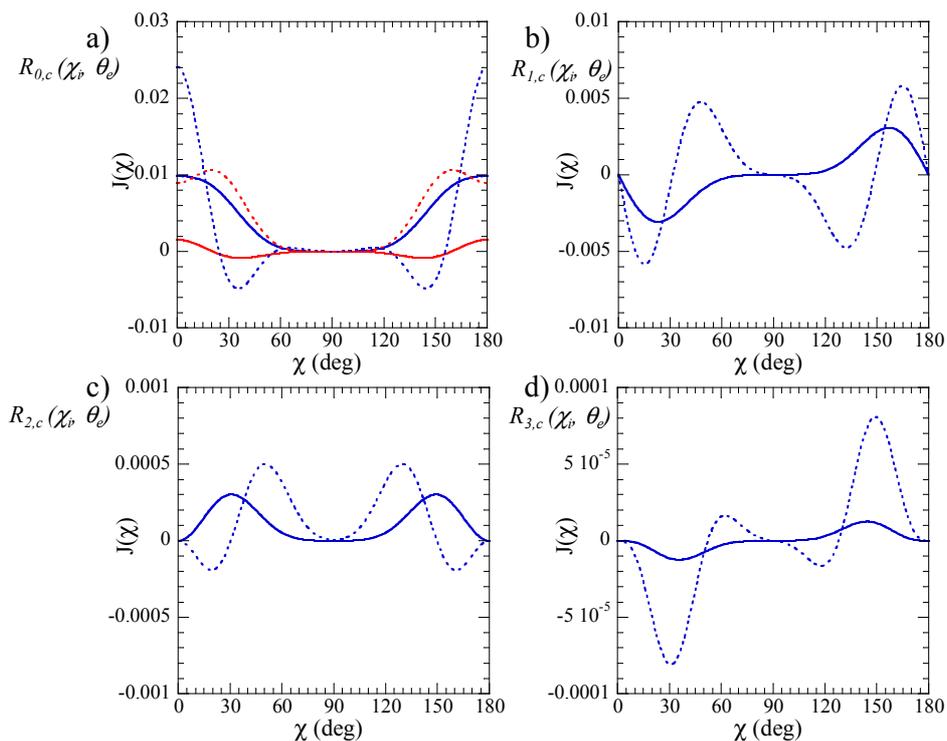


Figure III-21 : Fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  résultant de l'analyse en composantes principales de chaque harmonique azimutale (de 0 à 3, (a) à (d), respectivement), calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  (courbe continue) et  $4s\sigma$  (courbe en pointillés) à la géométrie d'équilibre et pour un chemin réactionnel [2222]. La première composante est représentée par une courbe bleue, la deuxième par une courbe rouge. La section efficace de ces deux calculs est normalisée à l'unité.

Les fonctions  $G(\theta)$  résultant de l'analyse en composantes principales correspondant aux mêmes résultats théoriques que précédemment, pour la Figure III-21, sont représentées sur la Figure III-22. La fonction  $G(\theta)$  correspondant à la composante principale de l'harmonique azimutale d'ordre zéro reflète en particulier l'asymétrie en angle polaire  $\theta_e$  (backward-forward), observée également sur l'histogramme bidimensionnel et sur la RFPAD calculée lorsque la direction de recul est parallèle à direction de la polarisation.

On constate de plus que pour la photoionisation d'un état de Rydberg à une géométrie donnée, pour lequel les fonctions  $J(\chi)$  issues de l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales sont caractéristiques du chemin réactionnel et de la photoionisation, un chemin réactionnel différent donne lieu à des fonctions  $J(\chi)$  différentes. Les fonctions  $G(\theta)$  restant semblables dans ce cas apparaissent bien caractéristiques de la photoionisation pour l'essentiel.

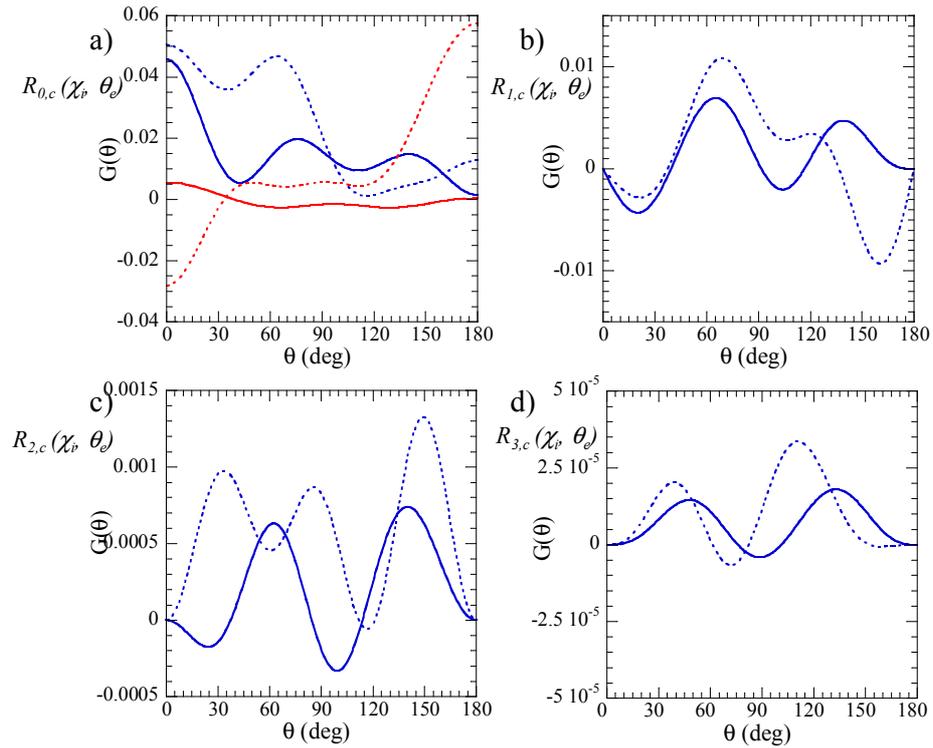


Figure III-22 : Fonctions monodimensionnelles  $G(\theta)$  résultant de l'analyse en composantes principales de chaque harmonique azimutale (de 0 à 3, (a) à (d), respectivement), calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg 3p $\sigma$  (courbe continue) et 4s $\sigma$  (courbe en pointillés) à la géométrie d'équilibre et pour un chemin réactionnel [2222]. La première composante est représentée par une courbe bleue, la deuxième par une courbe rouge. La section efficace de ces deux calculs est normalisée à l'unité.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons considéré une réaction de photoionisation dissociative d'une molécule de symétrie  $C_{2v}$  telle que  $\text{NO}_2$  induite par excitation multiphotonique à  $n$  photons : celle-ci consiste en la photoionisation d'un état électronique excité et aligné par absorption de  $n-1$  photons.

Les étapes du formalisme décrivant l'expression générale de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel de recul (RFPAD) pour une telle réaction, qui constitue l'observable la plus complète, ont été explicitées avec l'objectif d'établir une méthode permettant d'une part de mettre en œuvre une comparaison détaillée des observables mesurées et calculées et d'autre part d'extraire le maximum d'informations concernant la réaction de photoionisation de l'état excité. Ce travail a été réalisé en collaboration étroite avec R. R. Lucchese.

Après un rappel de la forme générale des distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire pour toute particule issue d'une réaction de photofragmentation induite par absorption de un photon ou de plusieurs photons, plusieurs expressions ont été présentées.

L'expression générale de la distribution angulaire des ions fragments associée à une réaction de photodissociation multiphotonique, impliquant une transition entre états liés telle que la formation de paires d'ions étudiée dans ce travail, permet d'identifier le nombre de photons impliqués et la symétrie des états moléculaires intermédiaires mis en jeu dans le chemin réactionnel.

L'expression générale de la RFPAD pour l'ionisation multiphotonique de la molécule  $\text{NO}_2$ , généralisant le formalisme développé précédemment dans l'équipe décrivant analytiquement la MFPAD pour une réaction de simple photoionisation dissociative à un photon pour une molécule linéaire ainsi que la photoémission dans le référentiel de recul dans le cas d'une molécule non linéaire a été établie. Le formalisme tient alors compte des transitions entre états liés ayant lieu avant l'étape de photoionisation et devient beaucoup plus complexe.

La nouvelle méthode, développée au cours de ce travail et présentée dans ce chapitre, est basée sur le développement de la RFPAD multiphotonique en harmoniques azimutales. Les différentes étapes de cette analyse ont été illustrées ici principalement par le résultat théorique de photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  par excitation de la molécule de  $\text{NO}_2$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule.

## Références Bibliographiques

- [1] Reid, K. L., Photoelectron Angular Distributions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 397 (2003).
- [2] Dowek, D., and Lucchese, R. R., Photoionization Dynamics: Photoemission in the Molecular Frame of Small Molecules Ionized by Linearly and Elliptically Polarized Light, in *Dyn. Process. At. Mol. Phys.*, **Chapter 3**, Bentham Science Publishers, (G. Ogurtsov and D. Dowek), pp. 57–95 (2012).
- [3] Reid, K. L., Photoelectron angular distributions: developments in applications to isolated molecular systems, *Mol. Phys.* **110**, 131 (2012).
- [4] Lafosse, A., Ph. D. Thesis, *Correlations vectorielles dans la photoionisation dissociative de molécules diatomiques induite par lumière polarisée*, Laboratoire des collisions atomiques et moléculaires, Université Paris Sud, Orsay, (2000).
- [5] Lafosse, A., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Houver, J. C., Golovin, A. V., Lebech, M., et al., Vector correlations in dissociative photoionization of O-2 in the 20-28 eV range. II. Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution, *J. Chem. Phys.* **117**, 8368 (2002).
- [6] Lucchese, R. R., Lafosse, A., Brenot, J. C., Guyon, P. M., Houver, J. C., Lebech, M., et al., Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distributions of spatially oriented linear molecules, *Phys. Rev. A* **65**, 020702 (2002).
- [7] Toffoli, D., Lucchese, R. R., Lebech, M., Houver, J. C., and Dowek, D., Molecular frame and recoil frame photoelectron angular distributions from dissociative photoionization of NO(2), *J. Chem. Phys.* **126**, (2007).
- [8] Lebech, M., Houver, J. C., Dowek, D., and Lucchese, R. R., Dissociative photolonization of N2O in the region of the N2O+(B (2)Pi) state studied by ion-electron velocity vector correlation, *J. Chem. Phys.* **120**, 8226 (2004).
- [9] Lebech, M., Ph. D. Thesis, *Vector Correlations in dissociative photoionization of small polyatomic molecules*, Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Université Paris Sud, (2003).
- [10] Cooper, J., and Zare, R. N., Angular Distribution of Photoelectrons, *J. Chem. Phys.* **48**, 942 (1968).
- [11] Born, M., and Wolf, E., *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Pergamon, New York, (1979), (n.d.).
- [12] Lebech, M., Houver, J. C., Dowek, D., and Lucchese, R. R., Dissociative photoionization of N2O in the region of the N2O+(C-2 Sigma(+)) state, studied by ion-electron velocity vector correlation, *J. Chem. Phys.* **117**, 9248 (2002).
- [13] Tannor, D. J., *Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective*, (University Science Books), (2007).
- [14] Dixon, R. N., Recoil anisotropy following multiphoton dissociation via near-resonant intermediate-states, *J. Chem. Phys.* **122**, (2005).
- [15] Baklanov, A. V., Janssen, L. M. C., Parker, D. H., Poisson, L., Soep, B., Mestdagh, J.-M., et al., Direct mapping of recoil in the ion-pair dissociation of molecular oxygen by a femtosecond depletion method, *J. Chem. Phys.* **129**, 214306 (2008).

- [16] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [17] Bajic, S. J., Compton, R. N., Tang, X., and Lambropoulos, P., Resonantly enhanced multiphoton-ionization photoelectron spectroscopy of krypton and xenon: Experiment and theory, *Phys. Rev. A* **44**, 2102 (1991).
- [18] Compton, R. N., Stockdale, J. A. D., Cooper, C. D., Tang, X., and Lambropoulos, P., Photoelectron angular distributions from multiphoton ionization of cesium atoms, *Phys. Rev. A* **30**, 1766 (1984).
- [19] Dixit, S. N., and Lambropoulos, P., Theory of photoelectron angular distributions in resonant multiphoton ionization, *Phys. Rev. A* **27**, 861 (1983).
- [20] Lebech, M., Houver, J. C., Lafosse, A., Dowek, D., Alcaraz, C., Nahon, L., et al., Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization, *J. Chem. Phys.* **118**, 9653 (2003).
- [21] Lucchese, R. R., Raseev, G., and McKoy, V., Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).



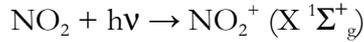
**Chapitre IV. Dynamique de  
l'ionisation multiphotonique de  
la molécule NO<sub>2</sub> et analyse des  
RFPADs**

<b>Chapitre IV. Dynamique de l'ionisation multiphotonique de la molécule NO<sub>2</sub> et analyse des RFPADs.....</b>	<b>117</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.1 Article accepté à Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics .....</b>	<b>120</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>121</b>
<b>2. Experimental method .....</b>	<b>123</b>
<b>3. Multiphoton induced RFPADs: formalism.....</b>	<b>124</b>
3.1. General expression of the RFPAD for multiphoton ionization of a non-linear molecule.....	124
3.2. Recoil Frame Azimuthal Harmonics (RFAH) .....	127
3.3. Principal component analysis.....	128
<b>4. Theoretical method for PI of NO<sub>2</sub> Rydberg states .....</b>	<b>128</b>
<b>5. Experimental results: laboratory frame observables.....</b>	<b>129</b>
5.1. Energetic observables .....	129
5.1.1 Multiphoton ionization induced by femtosecond pulses at $\lambda = 397$ nm .....	129
5.1.2 Single Photon ionization at $h\nu = 15.69$ eV .....	132
5.2 Laboratory frame photoemission for MPI and MPDI processes.....	135
<b>6. Multiphoton induced RFPADs: experimental results compared with model calculations .....</b>	<b>136</b>
6. 1 Recoil Frame Photoelectron Angular Distributions .....	136
6. 2 Principal component analysis of the RFPAD .....	139
<b>7. Relationship between RFPAD and MFPAD: origin of the FW-BW asymmetry.....</b>	<b>140</b>
<b>8. Discussion of possible Reaction Pathways.....</b>	<b>142</b>
<b>9. Conclusion .....</b>	<b>146</b>
References .....	148
<b>IV.2 Discussion complète de la RFPAD multiphotonique .....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>157</b>
Références Bibliographiques.....	159

## Introduction

Ce chapitre présente les premiers résultats d'ionisation multiphotonique de la molécule NO<sub>2</sub> par des impulsions femtosecondes de longueur d'onde autour de 400 nm obtenus principalement auprès de la source laser PLFA.

Les deux réactions principales étudiées sont:



Ces expériences réalisées au cours de la thèse de C. Elkharrat [4] ont aussi mis en évidence la formation remarquable de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O) représentant autour de 15% de l'ensemble des réactions d'ionisation. Les résultats obtenus pour ce processus en termes d'énergies cinétiques des fragments et de distributions angulaires des photofragments dans le référentiel du laboratoire ont été discutés en termes de chemins réactionnels [5] et ont été brièvement présentés dans le Chapitre I. Ces résultats de photoionisation multiphotonique ont également motivé l'étude détaillée de la dynamique induite par excitation à un photon UV autour de 12.4 eV, correspondant à l'énergie d'excitation après l'absorption de 4 photons de 400 nm. Cette étude présentée dans le chapitre V a mis en évidence le rôle d'états de Rydberg [R\*(4b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>] dans la photoionisation et la formation de paires d'ions.

Dans ce chapitre, les principaux résultats des réactions de photoionisation dissociative et non dissociative par excitation multiphotonique de NO<sub>2</sub> pour des longueurs d'onde voisines de 400 nm sont présentés en termes du diagramme de corrélation électron-ion (KECD) pour les événements (NO<sup>+</sup>, e) et de spectre de photoélectrons pour les événements (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e). Ces observables énergétiques sont comparées à celles obtenues par rayonnement synchrotron pour une énergie d'excitation de 15.7 eV, correspondant à l'absorption de 5 photons. Les observables angulaires pour la photoionisation multiphotonique incluent les distributions angulaires de photoélectrons et des ions NO<sup>+</sup> dans le référentiel du laboratoire et les premières mesures de RFPADs.

Une interprétation des résultats expérimentaux est mise en œuvre dans le cadre de ce travail. Un chemin réactionnel, qui prend en compte les résultats de formation de paire d'ions [5] ainsi que les résultats d'ionisation de NO<sub>2</sub> à un photon autour de 12.4 eV [6] (voir chapitre IV) est proposé. Ce chapitre présente ensuite une première analyse des RFPADs s'appuyant sur le formalisme présenté dans le chapitre III et utilisant l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales.

La première partie de ce chapitre est rédigée sous forme d'un article. L'analyse de la photoémission dans le référentiel de recul est aussi décrite de façon complémentaire plus détaillée dans la deuxième partie.

## IV.1 Article accepté à Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics

### Recoil frame photoemission in multiphoton ionization of small polyatomic molecules: photodynamics of NO<sub>2</sub> probed by 400 nm femtosecond pulses.

S. Marggi Poullain<sup>1,5,6</sup>, C. Elkharrat<sup>1</sup>, W. B. Li<sup>1,7</sup>, K. Veyrinas<sup>1</sup>, J.C. Houver<sup>1</sup>, C. Cornaggia<sup>2</sup>, T. N. Rescigno<sup>3</sup>, R. R. Lucchese<sup>4</sup> and D. Dowek<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris-Sud et CNRS, Bat. 210-350, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire Interactions, Dynamique et Lasers, CEA IRAMIS Saclay, Bat. 522, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> Lawrence Berkeley National Laboratory, Chemical Sciences, Berkeley, California 94720, USA

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, 77840, USA

#### Abstract

We report a general method for the complete analysis of the recoil frame photoelectron angular distribution (RFPAD) in  $n$ -photon dissociative ionization of small polyatomic molecules, resulting from  $(n-1)$  bound-to-bound transitions plus one-photon ionization of a neutral excited state of the target. This method relies on the decomposition of the RFPAD in terms of the  $R_K(\chi, \theta_e)$  Recoil Frame Azimuthal Harmonics (RFAHs) which are the components of its Fourier expansion in  $\phi_e$ , where  $\chi$  and  $\theta_e$  are the polar angles referring the polarization axis  $\mathbf{P}$  and the photoelectron momentum  $\mathbf{k}$  relative to the ion fragment recoil direction, respectively, and  $\phi_e$  is the azimuth of  $\mathbf{k}$  relative to  $\mathbf{P}$ . The RFAH expansion method is illustrated by a detailed experimental and theoretical study of one-color multiphoton dissociative and non-dissociative ionization of the NO<sub>2</sub> molecule of C<sub>2v</sub> symmetry induced by 400 nm femtosecond (fs) laser pulses, which involve electronic and nuclear dynamics within the pulse duration of the order of 70 fs. The reaction mechanism proposed to account for five-photon dissociative ionization of NO<sub>2</sub> involves the role of [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] Rydberg states populated by three-photon absorption, subsequently ionized by a fourth photon into the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>, $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) manifold involving autoionization of [R\*(4b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>] Rydberg states, and linear versus bent geometry selective dissociation of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>, $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) by a fifth photon. The reported calculations provide a coherent picture of the experimental findings although all features are not yet well reproduced.

## 1. Introduction

In recent years, the study of molecular frame photoelectron angular distributions (MFPADs) has proven to be a most powerful means to determine the complex dipole matrix elements governing the dynamics of photoionization of molecules, their magnitude and relative phases [1,2]. From the experimental perspective, several strategies are developed to reach this goal which consist of aligning the molecular target in the laboratory frame and recording the photoelectron angular distributions (PADs) in the laboratory frame [3–5], performing rotationally resolved photoionization experiments [6], or taking advantage of dissociative ionization in electron-ion coincidence 3D momentum spectroscopy experiments to achieve molecular frame (MF) angular observables [7–9]. Besides the issue of photoionization dynamics, photoionization is most often used as a probe of the relaxation dynamics of highly excited molecular states, with the same focus to achieve molecular frame photoemission as a complete observable [10,11]. Combining molecular frame photoemission with time resolved studies in the femtosecond or subfemtosecond range, which is the appropriate time scale for characterizing the electronic dynamics and subsequent nuclear dynamics induced in the molecule by photoinduced electronic excitation or ejection of one or multiple electrons in the continuum, is now possible thanks to the advent of light sources delivering femtosecond and/or attosecond pulses in the XUV range such as HHG [12] and FELs [13], and motivates a number of ongoing developments [14].

For one photon single ionization processes induced by valence shell or inner shell excitation, a complete formalism describing the general analytical form of the  $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$  MFPAD, where  $\chi$  is the molecular axis orientation with respect to the light quantization axis and  $(\theta_e, \phi_e)$  are the polar and azimuthal emission angles in the MF, has been proposed for linear molecules [15,16] and extended to the description of recoil frame photoelectron angular distributions (RFPADs) [17] for non-linear molecules. The expansion of  $I(\chi, \theta_e, \phi_e)$ , involving five one-dimensional  $F_{LN}(\theta)$  functions which contain the complete dynamical information about the photoionization process, has proven to be an efficient means to extract MFPADs or RFPADs for any well defined molecular or recoil axis orientation  $\chi$ . This unified formalism is well adapted for the analysis of electron-ion coincidence momentum spectroscopy experiments, in particular when using light sources with kHz repetition rates, since all recorded events for a given process contribute to the statistical quality of the MFPAD for each selected orientation of the molecule.

In this paper we address the question of the relevance of a parallel description of MF or RF photoemission when several photons are involved in the ionization process. We derive a general analytical expression for the multiphoton RFPAD which is expanded in recoil frame azimuthal harmonics (RFAH). We propose a principal component analysis (PCA) of this observable which allows for a convenient comparison between experiment and theoretical models. This method applies to multiphoton ionization (MPI) of molecules at intermediate laser intensities due to non-linear light-matter interaction in the perturbative regime, as well as to pump-and-probe time resolved studies where photoinduced dissociation is probed via ionization of the relaxing molecule, including XUV-pump XUV-probe experimental schemes.

As a prototype reaction for this study we selected one-color multiphoton ionization of the NO<sub>2</sub> molecule, which has C<sub>2v</sub> symmetry, induced by a laser source delivering femtosecond pulses with wavelengths of about 400 nm. Photodynamics of NO<sub>2</sub> is a prototypical model of electron and nuclear coupled dynamics involving vibronic coupling [18] and/or conical intersections

[19,20], for which a number of time-resolved studies have been performed as described in the extensive review of Wilkinson and Whitaker [21]. Although absorption of one or two 400 nm photons is likely to involve resonant excitation of intermediate valence excited states of  $\text{NO}_2$ , in the excitation energy range corresponding to three and four photon absorption lying around 9.2 eV and 12.4 eV, respectively, the valence electronic configuration is strongly mixed with that of Rydberg states converging to the  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  ground state or  $\text{NO}_2^+(\text{a}^3\text{B}_2)$  first excited state.

The pioneering time-resolved PADs in the recoil frame relying on coincident electron-ion momentum spectroscopy, probing photodissociation of  $\text{NO}_2$  induced by absorption of three photons and ionized by absorption of a fourth photon, used 375 nm pulses of 100 fs duration with time delays varying from 350 fs up to few ps [22,23]. They were reported for an orientation of the linear polarization axis parallel to the recoil velocity, demonstrating a strongly forward-backward (FW-BW) asymmetry favoring electron emission in the direction of the  $\text{NO}^+$  recoil with two lobes at  $30^\circ$ , for zero pump-probe time delay. Reflecting the time-dependent separation of the fragments, the FW-BW asymmetry was shown to decrease for larger time delays corresponding to increasing molecular bond lengths. For zero pump-probe time delay, the dissociation and ionization both occur within the duration of a single laser pulse (100 fs) and the asymmetry was assigned to the effect of the nearby O atom on the ionization of the incipient  $\text{NO}(\text{C}^2\Pi)$  state in a dissociating  $\text{NO}_2$  Rydberg state, however no calculations have been performed to our knowledge which support this qualitative interpretation. RFPADs displaying significant FW-BW asymmetry for zero time delays were also reported using 400 nm-266 nm two color femtosecond time-resolved coincidence imaging [24]. Despite the interesting results achieved in the characterization of the reaction pathways leading to ionization and dissociation in such studies, a number of questions remain open concerning in particular the short time electronic and nuclear dynamics.

One goal of this work is therefore to provide a coherent interpretation of the multiphoton excitation scheme of  $\text{NO}_2$  at zero pump-probe time delay and in particular to interpret the photoelectron emission in the recoil frame through the proposed detailed comparison between experimental and theoretical results. The analytical description of the multiphoton RFPAD for polyatomic molecules [2] is here adapted to the  $\text{C}_{2v}$  (or  $\text{C}_s$ ) symmetry of the  $\text{NO}_2$  molecule. Concerning photoexcitation and photoionization of  $\text{NO}_2$ , we refer to two previous papers presenting the concepts and formalism for (i) RFPADs for one photon induced dissociative ionization of  $\text{NO}_2$ , applied to PI into the  $\text{NO}_2^+(\text{b}^3\text{A}_2)$  ionic state [17] (ii)  $\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ - $\text{O}^-(^2\text{P})$  ion pair formation in multiphoton ionization of  $\text{NO}_2$  induced by 400 nm femtosecond laser pulses [25] as well as to a recent report of the role of Rydberg states in photoionization of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$  ion pair formation in the 11-13 eV photon energy range [26].

New experimental results are reported for one color multi-photon ionization (MPI) of the  $\text{NO}_2$  molecule leading to the production of  $\text{NO}_2^+$  and  $\text{NO}^+$  molecular ions induced by the absorption of four or five photons linearly (**P**) polarized light delivered by a femtosecond laser source set in the 400 nm wavelength range [27]. They were obtained using the vector correlation (VC) method previously developed to study one photon PI of molecules induced by VUV [9,28] or soft X ray [29] synchrotron radiation light. These results are compared with detailed calculations of the MFPADs and RFPADs for ionization of  $\text{NO}_2$  from a selection of possible excited states and different geometries.

The paper is organized as follows. In section 2 we give a brief description of the experimental set-up used for the MPI experiments performed at the Saclay Laser-matter Interaction Center (SLIC) facility as well as for a complementary investigation of one photon induced ionization in the 15.5 eV photon excitation energy range, corresponding to the energy of five 400 nm photons, performed at the DESIRS beamline at SOLEIL. In section 3 we present the main steps of the formalism leading to the expression of the multiphoton RFPADs and discuss possible strategies to compare most completely theory and experiments. The theoretical method used in the computation of the dipole matrix elements describing photoionization of super excited Rydberg states of the NO<sub>2</sub> molecule is described in section 4. In section 5 we report the electron-ion kinetic energy correlation diagrams (KECDs) measured for MPDI of the NO<sub>2</sub> molecule and the photoelectron energy spectrum for non-dissociative MPI, at 397 nm wavelength, which are compared with those obtained for single photon dissociative ionization (SPDI) and non-dissociative ionization (SPI) at  $h\nu \approx 15.69$  eV, as well as the first angular observables in terms of electron and ion fragment one-dimensional (1-D) laboratory frame angular distributions reflecting the  $(\mathbf{V}_e, \mathbf{P})$ , and  $(\mathbf{V}_{\text{NO}^+}, \mathbf{P})$  correlations. In section 6, the recoil frame photoelectron angular distributions (RFPADs) for the dominant process measured for MPDI of the NO<sub>2</sub> molecule are reported and their interpretation is discussed in comparison with recent calculations (sect. 7). In section 8 we propose reaction pathways and discuss its compatibility with all the measures observables. Possible implications of the present work are presented in the conclusion.

## 2. Experimental method

The VC electron-ion velocity spectrometer has been described in detail previously [9,28]. It is equipped with two time and position sensitive delay-line detectors (PSDs) [30] and combines time-of-flight-resolved ion-electron coincidence detection with three dimensional imaging. The interaction region is located at the center of the spectrometer and defined as the intersection of the supersonic molecular jet of NO<sub>2</sub> (5% seeded in He) and the light beam. Ions and electrons were extracted from the interaction region by a dc uniform electric field and guided to their respective position sensitive detectors through an intermediate region where two focusing electrostatic lens sets ( $\Lambda_{A^+}$  and  $\Lambda_e$ ) are applied. The electric extraction field was fixed between 20 and 60 V/cm for most of the results presented such that a complete  $4\pi$  collection of both ions and electrons of the DPI processes of interest was ensured. For each  $(A^+, e_{ph})$  coincident event, the three components of the  $\mathbf{V}_{A^+}$  ion and  $\mathbf{V}_e$  photoelectron ejection velocity vectors are derived from the time of flight (TOF) and impact position (x, y) of the particles on their respective PSD.

The multiphoton experiments were performed at the Saclay Laser-matter Interaction Centre (SLIC) for multiphoton ionization (MPI), where two femtosecond laser facilities have been used, SOFOCKLE and PLFA, based on a Titanium-Sapphire (TiS) laser medium run at 1kHz repetition rate with 30 fs typical pulse duration as described in [25]. After frequency doubling these laser sources deliver 70-80 femtosecond (fs) pulses around 400 nm, and the laser peak intensity was kept in the  $10^{10}$ - $10^{11}$  Watt/cm<sup>2</sup> range. A limited tunability for wavelengths near 400 nm (395-405 nm) was achieved on PLFA. The results presented here were performed using linearly polarized light, measurements using circularly polarized light were also carried out and will be reported in a future publication. The complementary investigation on single photon

ionization (SPI) was achieved on the VUV DESIRS beamline at SOLEIL using circularly polarized light. The VC spectrometer was installed either in the SAPHIRS set-up [31] producing a molecular supersonic expansion, or mounted onto the CIEL2 ultra-high-vacuum (UHV) chamber, equipped with a double skimmer supersonic expansion, working at a standing pressure of  $10^{-9}$  mbar [25,32]. In both cases the nozzle could be heated at 120°C which enabled us to control the suppression of the  $N_2O_4$  dimer component formed in the molecular expansion.

When electron-ion coincidence experiments are performed combined with lasers sources at kHz repetition rate, it is necessary to control the signal rate and to keep  $\bar{n}$  the mean number of electron-ion coincidence events small,  $\bar{n} \ll 1$ , in order to avoid false coincidences between an ion and an electron from different events. The experiments were performed at a maximum acquisition rate of 50 coincidences per second (0.05 events/pulse) in order to ensure a true coincidence acquisition mode.

### 3. Multiphoton induced RFPADs: formalism

#### 3.1. General expression of the RFPAD for multiphoton ionization of a non-linear molecule

In order to derive the general expression of the RFPAD for photoionization of a non-linear molecule induced by multiphoton absorption, we consider successive steps. Starting from the general form of the MFPAD for a one photon ionization process which is written as [2]:

$$T_{fi}^{(LP)} = \sum_{\nu} \sum_{L=0,2} \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \cos[N(\phi_k - \gamma_{LP}) + \nu \phi_k] \quad (1)$$

for linearly polarized light, where  $(\theta_k, \phi_k)$  and  $(\chi_{LP}, \gamma_{LP})$  represent the polar and azimuthal angles defining the photoelectron emission direction and the light polarization axis orientation in the molecular frame (MF), respectively, and  $P_L^N(\cos \chi_{LP})$  are the associated Legendre polynomials. The dipole matrix elements take part in the  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  one dimensional real functions [2,15] partial-wave expanded in  $P_L^{N+\nu}(\cos \theta_k)$  Legendre polynomials.  $L$  derives from the expansion of the square of the electric light field and is equal to 0 or 2 for linearly polarized light, with  $N$   $0 \leq N \leq L$ . Finally the index  $\nu$  depends on the maximum orbital angular momentum in the partial wave expansion:  $-2l_{max} \leq (N + \nu) \leq 2l_{max}$ , where  $l_{max}$  is characteristic of the size of the molecule and the kinetic energy of the photoelectron. The general expressions for circularly polarized light are reported in ref. [2].

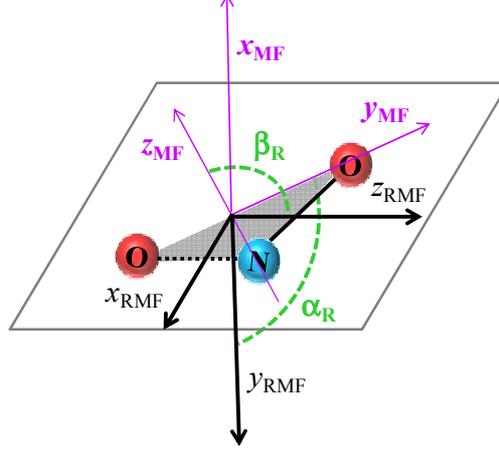


Figure 1 : Schematic of the molecular frame (MF) for the NO<sub>2</sub> molecule where  $\hat{z}_{MF}$  is the  $C_{2v}$  symmetry axis and of the recoil molecular frame (RMF) where the  $\hat{z}_{RMF}$  axis is along the fragment ion recoil axis. The rotation from MF to RMF is described by the  $(\alpha_R, \beta_R)$  Euler angles as shown. The molecular plane (gray) is featured by the parallelogram.

For a molecule of  $C_{2v}$  geometry such as NO<sub>2</sub>, the existence of the  $\sigma_h$  ( $x\hat{z}$ ) and  $\sigma_v$  ( $y\hat{z}$ ) reflection planes requires that only  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  functions with even values of  $\nu$  are non-zero.

$$T_{fi}^{(LP)}(\theta_k, \phi_k, \chi_{LP}, \gamma_{LP}) = \sum_{\nu=-4,-2,0,2,4,\dots} \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \times \cos[N(\phi_k - \gamma_{LP}) + \nu\phi_k] \quad (2)$$

If we consider e.g., a maximal orbital angular momentum of the partial wave expansion of  $l_{max} = 6$ , 39  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_k)$  functions are involved in the expression of the MFPAD.

In a second step, we introduce another frame intrinsic to the molecule, called recoil-molecular frame (RMF), where the  $\hat{z}_{RMF}$  axis is parallel to the ion recoil direction. It is derived from the MF by two rotations described by the  $(\alpha_R, \beta_R)$  Euler angles:  $(\hat{z}_{MF}, \alpha_R = 90^\circ)$  and  $(\hat{y}_{RMF}, \beta_R)$  (see Figure 1), where the  $\beta_R$  angle is related to the  $\alpha$  bending angle of the molecule by:

$$\beta_R = \pi - \frac{\alpha}{2} \quad (3)$$

For the NO<sub>2</sub> molecule in the ground state equilibrium geometry,  $\alpha = 134^\circ$  and  $\beta_R = 113^\circ$ . The R-MFPAD is then described in the RMF by an expression similar to Eq. (1) with no restriction on the values of  $\nu$ .

Since the orientation of the plane of the molecule is not determined experimentally for a single PI process, the one photon RFPAD corresponds to the average of the R-MFPAD over the azimuthal angle  $\gamma_R$  between the  $x_{RMF}$  and  $x_{RF}$  axes [17]:

$$T_{fi}^{(LP\ RF)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} T_{fi}^{(LP\ RMF)} d\gamma_R \quad (4)$$

resulting in non-zero terms only for  $\nu = 0$ : four  $F_{N,0}^{(L)}(\theta_e)$  functions describe the RFPAD in this case [17] where the electron emission direction in the RF is described by the  $(\theta_e, \phi_e)$  polar and azimuthal angles.

Turning to multiphoton ionization of a non-linear molecule, assuming that the ionization occurs from a single excited state, the R-MFPAD can be written as a single product of the

$T_{n-1,i}^{(n-1,LP)}$  differential cross section describing the  $(n-1)$  bound-to-bound transitions between resonant or near resonant excited states and the  $T_{f(n-1)}^{(1,LP)}$  R-MFPAD for the one photon ionization of the excited state populated by absorption of the  $(n-1)$  photons:

$$T_{fi}^{(n,LP\ RMF)} = T_{(n-1)i}^{(n-1,LP)} T_{f(n-1)}^{(1,LP)} \quad (5)$$

Following our previous study on ion pair formation induced by multiphoton excitation of the  $\text{NO}_2$  molecule [25],  $T_{(n-1)i}^{(n-1,LP)}$  corresponds to the product of the one photon excitation probabilities associated to each transition and can be expanded in terms of its azimuthal dependence on the orientation of the plane of the molecule ( $\gamma_{LP} - \gamma_R$ ):

$$T_{(n-1)i}^{(n-1,LP)}(\chi_{LP}, \gamma_{LP} - \gamma_R) = \sum_{v'=-2(n-1)}^{2(n-1)} H_{v'}^{(n-1,LP)}(\chi_{LP}) \exp[-iv'(\gamma_{LP} - \gamma_R)] \quad (6)$$

The multiphoton R-MFPAD can then be expressed as:

$$T_{fi}^{(n,LP\ RMF)}(\theta_e, \phi_e, \chi_{LP}, \gamma_{LP} - \gamma_R) = \text{Re} \left\{ \sum_{v'=-2(n-1)}^{2(n-1)} H_{v'}^{(n-1,LP)}(\chi_{LP}) \exp[-iv'(\gamma_{LP} - \gamma_R)] \right. \\ \left. \times \sum_v \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,v}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \exp[iN(\phi_e - \gamma_{LP}) + iv(\phi_e - \gamma_R)] \right\} \quad (7)$$

As for the one photon case, the measured multiphoton RFPAD results from the average of the R-MFPAD over  $\gamma_R$  (Eq. (4)) leading here to non zero terms only for  $v = v'$ . The RFPAD for PI by multiphoton excitation of a non-chiral molecule such as  $\text{NO}_2$ , using linearly polarized light is written as:

$$T_{fi}^{(n,LP\ RPF)}(\theta_e, \phi_e, \chi_{LP}, \gamma_{LP}) = \sum_v H_v^{(n-1,LP)}(\chi_{LP}) \times \\ \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^L F_{N,v}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi_{LP}) \cos[(v+N)(\phi_e - \gamma_{LP})] \quad (8)$$

In the following we fix  $\gamma_{LP} = 0^\circ$ , such that the light polarization axis lies in the  $x_{\text{RF}}-z_{\text{RF}}$  plane and we drop the LP index for convenience.

In the general expression obtained in Eq. (8), the  $v$  index of the summation is now limited by one of the two conditions  $-2l_{\text{max}} \leq (N + v) \leq 2l_{\text{max}}$  or  $-2(n-1) \leq v \leq 2(n-1)$ . For large partial wave expansions, it is limited by the number of photons, with  $4(3n-2)$   $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  functions being involved in the multiphoton RFPAD. This shows that increasing the number of photons taking part in the excitation process of a given molecular state prior to ionization by the  $n^{\text{th}}$  photon increases the maximal number of  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  functions in the expression of the RFPAD (Eq. (8)), i.e., the accessible information about photoionization of the excited state, the upper limit being the number of  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  involved in the description of the one photon R-MFPAD for a given  $l_{\text{max}}$  (Eq. (1)). This results from the alignment of the molecule induced by the absorption of  $(n-1)$  photons. In particular, we note that a more extended knowledge about the photoionization of the excited state produced by absorption of the  $(n-1)$  photons can be extracted from the multiphoton RFPAD than from a virtual experiment where one photon ionization of randomly oriented excited molecules would be studied via the RFPAD, leading to four  $F_{N,0}^{(L)}(\theta_e)$  functions.

For 5 photon excitation of  $\text{NO}_2$ , this leads to 52  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  functions if the maximum partial wave is  $l_{\text{max}} > 3$ . For  $l_{\text{max}} = 3$ , 40  $F_{N,v}^{(L)}(\theta_e)$  functions are still involved. Moreover, depending on the bound-to-bound reaction pathways, the  $H_v^{(n-1)}(\chi)$  functions may not be linearly

independent so that the  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$  functions cannot be readily extracted from the experimental results.

Therefore, an alternative analysis method has been developed in order to allow for the most tractable comparison between theoretical and experimental results and further to extract the dynamical information on the photoionization process in terms of dipole matrix elements.

### 3.2. Recoil Frame Azimuthal Harmonics (RFAH)

The analysis method relies on the decomposition of the RFPAD in terms of the  $R_K^{(n,\text{RF})}(\chi, \theta_e)$  Recoil Frame Azimuthal Harmonic (RFAH) functions equal to the azimuthal Fourier components in the  $\cos[(\nu + N)(\phi_e)]$  expansion, where  $K = (N + \nu)$  and  $K_{\text{max}} = 2(n-1) + 2 = 2n$

The RFPAD for linearly polarized light can be expanded in the RFAH functions as:

$$T_{fi}^{(n,\text{RF})}(\theta_e, \phi_e, \chi) = \sum_{K=0}^{2n} R_K^{(n,\text{RF})}(\chi, \theta_e) \cos(K\phi_e) \quad (9)$$

with:

$$R_K^{(n,\text{RF})}(\chi, \theta_e) = \sum_{L=0,2}^L \sum_{N=0}^{L-K} H_{K-N}^{(n-1)}(\chi) F_{N,K-N}^{(L)}(\theta_e) P_L^N(\cos \chi) \quad (10)$$

The first term independent of the azimuthal angle  $\phi_e$  (zero order in  $\phi_e$ ) is written as:

$$\begin{aligned} R_0(\chi, \theta_e) = & H_0(\chi) F_{0,0}^{(0)}(\theta_e) + H_0(\chi) P_2^0(\cos \chi) F_{0,0}^{(2)}(\theta_e) \\ & + H_{-1}(\chi) P_2^1(\cos \chi) F_{1,-1}^{(2)}(\theta_e) \\ & + H_{-2}(\chi) P_2^2(\cos \chi) F_{2,-2}^{(2)}(\theta_e) \end{aligned} \quad (11)$$

The corresponding expressions describing the other azimuthal harmonics are obtained similarly. We note that the RFAH bidimensional histograms  $R_K(\chi, \theta_e)$  of even order  $K$  are symmetric with respect to the plane  $\chi = 90^\circ$  while those of odd order are antisymmetric.

Each RFAH can then be expanded in terms of products of Legendre polynomials in  $\chi$  and  $\theta_e$ :

$$R_K(\chi, \theta_e) = \sum_{L'=K}^{2n} \sum_{L''=K}^{2l_{\text{max}}} D_{L',L''}^{(K)} P_{L'}^K(\cos \chi) P_{L''}^K(\cos \theta_e) \quad (12)$$

where the  $L'$  and  $L''$  row and column indexes of the  $D^{(K)}$  matrix are associated to the developments in  $\theta_e$  (limited by  $2l_{\text{max}}$ ) and in  $\chi$  (limited by  $2n$ ), respectively. The (n,RF) superscript in the RFAH label is omitted for simplicity.

The  $D^{(K)}$  matrices provide a complete representation of the multiphoton RFPAD which contains all the dynamical information on the photoionization process. They constitute the building blocks for the extraction of the measured RFAH histograms and subsequent RFPADs for each orientation of the recoil axis with respect to the polarization axis as illustrated in sect. 6. However, in the perspective of a quantitative comparison with theory, a large number of parameters are still involved. For the azimuthal harmonic of zero-order in the development in  $\phi_e$ , the number of non-zero matrix elements in the  $D^{(K)}$  matrix is  $(n+1)(2l_{\text{max}} + 1)$ . For example, for the  $n = 5$  photon excitation of NO<sub>2</sub> and  $l_{\text{max}} = 4$  this leads to 54 terms.

### 3.3. Principal component analysis

In order to reduce the number of relevant parameters in the comparison between theory and experiment, we use a principal component analysis method. This multivariate analysis permits the reduction of the number of parameters of each  $D^{(K)}$  matrix.

In a first step, the covariance matrix B derived from the  $D^{(K)}$  matrix is calculated:

$$B_{L',L}^{(K)} = \sum_{L''} D_{L',L''}^{(K)} D_{L'',L}^{(K)} \quad (13)$$

where the order of the matrix for a given value of K is  $2n+1-K$ . This matrix is then diagonalized by a unitary matrix  $U_{L',\lambda}^{(K)}$  with eigenvectors ordered according to the corresponding  $\Lambda_\lambda$  eigenvalues. The principal components are selected by the magnitude of the eigenvalues relative to the maximum eigenvalue; typically we include  $M$  eigenvectors whose eigenvalues are larger than 0.1% of that corresponding to the main component, where  $M < N$ .

The dependences on the polar angles  $\chi$  and  $\theta_e$  can both be written as expansions on Legendre polynomials, for  $\lambda = 1, 2, \dots, M$ , according to:

$$J_\lambda^{(K)}(\chi) = \sum_{L''} U_{L'',\lambda}^{(K)} P_{L''}^K(\cos \chi) \quad (14)$$

$$G_\lambda^{(K)}(\theta_e) = \sum_{L'',L'} U_{L'',\lambda}^{(K)} D_{L'',L}^{(K)} P_{L'}^K(\cos \theta_e) \quad (15)$$

The RFPAD can then be reconstructed using the  $J_\lambda^{(K)}(\chi)$  and  $G_\lambda^{(K)}(\theta_e)$  functions giving

$$T_{fi}^{(n,\text{RF})}(\theta_e, \phi_e, \chi) = \sum_K \sum_{\lambda=1}^M J_\lambda^{(K)}(\chi) G_\lambda^{(K)}(\theta_e) \cos(K\phi_e) \quad (16)$$

This method is applied for the RFPAD analysis in section 6.

## 4. Theoretical method for PI of NO<sub>2</sub> Rydberg states

The photoionization transition matrix elements were computed using two levels of calculation. First was a method that was very similar to that used in [17], where the calculations were performed using single-channel, single-configuration representations of the photoionized state, in the spirit of the frozen-core Hartree-Fock method [33]. The matrix elements were computed using the ePolyScat code [34,35]. The one-electron molecular orbitals were expanded by using an augmented correlation-consistent polarized valence triple zeta aug-cc-pVTZ basis set [36,37] augmented by diffuse functions to represent the Rydberg orbitals used in the calculations. The additional functions had Gaussians with exponents (angular momentum) of 0.0594 (*d*), 0.147 (*f*) on the O atoms, and 0.01141 (*s*), 0.00589 (*s*), 0.00209 (*s*), 0.001016 (*s*), 0.000387 (*s*), 0.0167 (*p*), 0.00813 (*p*), 0.00273 (*p*), 0.00106 (*p*), 0.00031 (*p*), 0.0419 (*d*), 0.0289 (*d*), 0.00846 (*d*), 0.107 (*f*), 0.0315 (*f*), 0.00926 (*f*) on the central N atom, for a total of 277 basis functions. In all calculations the bond length was held constant at  $R(\text{N-O})=1.19455 \text{ \AA}$ . The fixed-nuclei (FN) photoionization calculations used a single-center expansion up to  $l_{\text{max}}=60$ . A set of orbitals were first computed using a restricted HF calculation on the ground state of NO<sub>2</sub>. Then the Rydberg orbitals were computed in the field of the ionic ground state where the orbitals were frozen as the original HF orbitals. Given the observed photoelectron energy of 0.5 eV, we considered mainly states which had an IP of  $\sim 2.6$  eV. From our computed energies, which are similar to those found in [38] we selected the  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$  states  $3p\sigma$ ,  $4s\sigma$ ,  $3p\pi(a_1)$  and  $3p\pi(b_1)$ . Computed RFPADs were obtained for these states at  $\angle \text{ONO}$  of  $134^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $165^\circ$ , and  $175^\circ$ .

The second set of calculations used correlated target wave functions and included two coupled electronic channels. These calculations were performed using the complex Kohn method [39,40]. The one-electron basis set was the same as in the single-configuration calculations discussed above. The orbitals used to represent the bound molecular orbitals were obtained from a state-averaged complete active space self-consistent field (SA-CASSCF) calculation [41] which included the ground state of NO<sub>2</sub> (X <sup>2</sup>A<sub>1</sub>), the ground state of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>A<sub>1</sub>), and the first excited state of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a <sup>3</sup>B<sub>2</sub>). The first six orbitals (1a<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>, 2a<sub>1</sub>, 2b<sub>2</sub>, 3a<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub>) were doubly occupied in all configurations and there were 11 active electrons for the neutral state or 10 active electrons in the ion state in eight orbitals (5a<sub>1</sub>, 6a<sub>1</sub>, 7a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub>, 1a<sub>2</sub>, 2b<sub>1</sub>, 3b<sub>2</sub>, 4b<sub>2</sub>). An additional 5b<sub>2</sub> orbital, used in the construction of the 3pσ initial Rydberg state, was computed by adding the 5b<sub>2</sub> orbital to the active set, adding a <sup>2</sup>B<sub>2</sub> state to the state average, but freezing the 14 orbitals obtained in the first SA-CASSCF calculation. In the scattering calculations, the X <sup>1</sup>A<sub>1</sub> and a <sup>3</sup>B<sub>2</sub> ion states were included. As in the single channel calculations, the photoelectron was taken to have 0.5 eV kinetic energy in the channel leading to the X <sup>1</sup>A<sub>1</sub> state of NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. The initial state in the photoionization process was the <sup>1</sup>B<sub>2</sub> state which had a single electron in the 5b<sub>2</sub> orbital in its main configuration. When using correlated target states in the scattering calculation, one must choose carefully the penetration terms included in the wave function in order to avoid the appearance of pseudo-resonances. In the present calculation we have used the multiconfiguration-close-coupling approach [42,43] where the penetration terms are taken as the direct product of the weakly occupied orbitals with the linear combination of configuration state functions that define the target states.

## 5. Experimental results: laboratory frame observables

In this section, we first report the measured energetic observables in terms of the electron-ion kinetic energy correlation diagrams (KECDs) for dissociative ionization processes and photoelectron energy spectra for non-dissociative ionization, for both multiphoton ionization induced by femtosecond pulses at  $\lambda = 397$  nm and one-photon ionization at  $h\nu = 15.69$  eV corresponding to a five photon excitation energy. The angular distributions of the emitted photoelectrons and photoions with respect to the light polarization axis in the laboratory frame are also reported for the dominant processes identified in both photon excitation modes.

### 5.1. Energetic observables

#### 5.1.1 Multiphoton ionization induced by femtosecond pulses at $\lambda = 397$ nm

The bidimensional histogram of the (NO<sup>+</sup>, e) coincident events following DPI in the form of the electron-ion kinetic energy correlation diagram (KECD) is presented in Figure 2 at  $\lambda = 397$  nm linearly polarized light. The applied extraction field of 30V/cm ensured a  $4\pi$  collection of electrons and ion fragments up to a kinetic energy of 2.5 eV. The abscissa axis represents the kinetic energy release (KER) of the heavy fragments, where

$$KER = E_{NO^+} + E_O = \left(1 + \frac{m_{NO^+}}{m_{O^-}}\right) E_{NO^+} \quad (17)$$

and the ordinate axis is the photoelectron energy ( $E_e$ ). Within the assumption that  $n$  photons are absorbed, the diagonal lines in the KECD represent the opened dissociation limits characterized by  $E_D$ , the potential energy of the fragments choosing as a reference the  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) neutral ground state at the equilibrium geometry, and  $\nu$  the  $\text{NO}^+$  fragment vibrational level. These quantities obey the following equations:

$$nh\nu - E_D = KER + E_e, \text{ with } E_D = E_{elec} + E_{int} \quad (18)$$

where  $E_e$  is the electron kinetic energy,  $E_{elec}$  is the electronic potential energy of the fragments and  $E_{int}$  the internal ro-vibrational energy of the  $\text{NO}^+$  fragment. The  $E_D$  values for the lowest dissociation limits of  $\text{NO}_2^+$  are reported in Table 1.

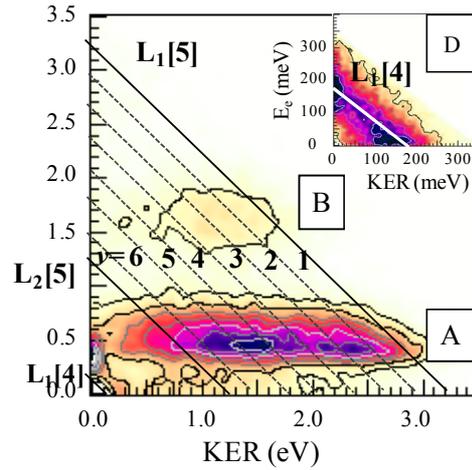


Figure 2: Electron-Ion Kinetic Energy Correlation Diagram for  $(\text{NO}^+, e)$  events from MPI of  $\text{NO}_2$  at  $\lambda = 397$  nm using a 30 V/cm extraction field. The  $L_1[5]$ ,  $L_2[5]$  and  $L_1[4]$  continuous lines represent the ground state (index 1) and first excited state (index 2) dissociation limits, assuming absorption of 5 or 4 photons, respectively (see text). The dashed lines feature the position of these limits when vibrational excitation of the  $\text{NO}^+$  fragment occurs, as labeled by  $\nu$ . The insert represents a zoom of the corner of the KECD corresponding to low KER and  $E_e$ , as measured at  $\lambda = 395$  nm with a low extraction field of 5 V/cm.

We label  $L_1[5]$  and  $L_2[5]$  the straight lines corresponding to the population of the  $\{\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu = 0) + \text{O} (^3P)\}$  and  $\{\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu = 0) + \text{O} (^1D)\}$  first and second dissociation limits lying at 12.38 eV and 14.35 eV (Table 1), respectively, assuming absorption of  $n = 5$  photons. The  $L_1[4]$  line features the ground state dissociation limit at 12.38 eV for the absorption of  $n = 4$  photons which lies in the corner of the KECD corresponding to low KER and  $E_e$  values, as shown in the insert of Figure 2.

Limit	Products	$E_D$ (eV)
$L_1$	$\text{O} (^3P) + \text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu=0)$	12.38
	$\text{O} (^3P) + \text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu=1)$	12.67
	$\text{O} (^3P) + \text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu=2)$	12.96
$L_2$	$\text{O} (^1D) + \text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu=0)$	14.35

Table 1 : Lowest dissociation limits of the  $\text{NO}_2^+$  ion and corresponding potential energy of the fragments.

Most of the structures observed in the KECD (Figure 2) require the absorption of five photons. The dominant MPDI process, labeled process A, is characterized by a maximum electron energy  $E_e \approx 0.45$  eV and an extended KER distribution of the  $\text{NO}^+$  fragments localized

between the L<sub>2</sub>[5] and L<sub>1</sub>[5] limits, demonstrating a remarkable ro-vibrational excitation of the ion fragment. Two sub-structures are resolved and assigned to the population of two series of ro-vibrational states of the NO<sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, *v*) molecular fragment: *v* = 0,1,2 with a maximum for *v* = 1 (KER ≈ 2.6 eV; E<sub>e</sub> ≈ 0.4 eV), and *v* = 3-6 with a maximum for *v* = 3-4 (KER ≈ 1.6 eV; E<sub>e</sub> ≈ 0.46 eV), labeled A,1 and A,3-6 in Table 2. The ion-fragment energy resolution does not allow for resolution of the ro-vibrational states.

Besides the composite process A, a weaker and more localized structure B is observed characterized by the (KER ≈ 1.2 eV; E<sub>e</sub> = 1.6 eV) correlated energies, centered about the {NO<sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, *v* ≈ 1) + O (<sup>3</sup>P)} dissociation limit.

The ridge D, elongated along the L<sub>1</sub>[4] {NO<sup>+</sup>(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>, *v* = 0) + O(<sup>3</sup>P)} ground state dissociation limit at low E<sub>e</sub> and KER, can be attributed to a four-photon reaction. The insert of Figure 2 corresponds to the KECD zoomed on this process measured at λ = 395 nm with a low extraction field of 5 V/cm.

Comparing the KECDs measured in the 397-405 nm wavelength range explored, the main characteristics of processes A and B are quite similar, however the electron-ion energy sharing of the additional photon excitation energy depends on the MPDI process. Although the total excitation energy of five photons increases by 0.31 eV when varying the wavelength from 405 to 397 nm, the E<sub>e</sub> electron energy at the maximum of peaks A and B varies by about 0.1 eV, i.e. close to the energy shift of one (or two) photon, while the KER distribution is shifted by about one vibrational level of the NO<sup>+</sup> fragment, the 0.2 eV excess energy being released into internal energy of the NO<sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) molecular fragment. The observation is different for process (D) where the E<sub>e</sub> electron energy varies exactly as the four-photon total excitation energy in the explored 400 nm-395 nm wavelength range, where it is observable.

Figure 3 displays the associated 1D photoelectron energy spectra, both for the (NO<sup>+</sup>, e) DPI events discussed in the KECD and the (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) coincident events for non-dissociative MPI reactions at the same excitation wavelength. We use the symbols A, B and D to label the peaks in the (NO<sup>+</sup>, e) 1D photoelectron spectrum consistent with the assignments in the KECD, and δ (E<sub>e</sub> ≈ 0.15 eV), α (E<sub>e</sub> ≈ 0.45 eV), γ (E<sub>e</sub> ≈ 0.65 eV), and β (E<sub>e</sub> ≈ 1.6 eV) the peaks in the (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) PE spectrum found at very similar positions.

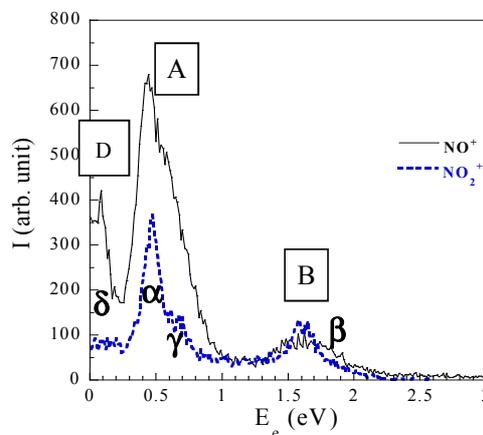


Figure 3: Photoelectron spectrum for MPDI (black full line) and MPI (blue dotted line) measured for excitation at λ = 397 nm, using a 30 V/cm extraction field, reflecting relative intensities for dissociative and non-dissociative ionization.

As observed for MPDI processes A and B ( $\text{NO}^+$ , e), the energy shift of the four peaks  $\alpha$ - $\gamma$ , when the wavelength varies from  $\lambda = 405$  nm to  $\lambda = 397$  nm is of the order of 0.1 eV, i.e. an energy shift corresponding to that of one photon, the excess energy being transferred into internal energy of the ionic state. Table 2 displays the relative BRs for the peaks assigned in Figure 3. The relative probability of MPDI at 397 nm is about 70% of the PI events leading to dissociation into ( $\text{NO}^+ + \text{O}$ ).

The dominant peak at  $E_e \approx 0.45$  eV in the MPDI photoelectron spectrum is broader than the one seen for non-dissociative MPI: its asymmetric shape results from the superposition of the peak associated with the 2-2.6 eV KER region with a maximum at 0.4 eV (A,1) and the broader component associated with the 1-2 eV KERs (A,3-6) with a maximum at 0.46 eV and a secondary bump at 0.65 eV, quasi resonant with peak  $\gamma$  in the MPI PE spectrum, as extrapolated from the KECD. The two main structures at 0.4 and 0.45 eV observed in the PE spectrum for MPDI can be attributed to the vibrational excitation of  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  in the bending mode while the secondary bump at 0.65 eV, can be assigned to the stretching vibrational mode. The secondary peak at  $E_e \approx 1.55$  eV is also narrower for MPI than for MPDI.

Process	(KER, $E_e$ ) $\pm 0.05\text{eV}$	Dissociation limit ( $v_{\text{NO}^+}$ )	BR ( $\pm 1\%$ ) 397 nm	$\beta_e (\pm 0.1)$			$\beta_i (\pm 0.1)$		
				$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$
A, 1	(1.2, 0.4) <sup>(1)</sup>	$L_1[5], v=1$	14	0.9	0	0	2.9	1.4	0
A, 3-6	(2.4, 0.45) <sup>(1)</sup>	$L_1[5], v=3-6$	30	0.9	0	0	2.6	1.0	0
B	(1.1, 1.5) <sup>(1)</sup>	$L_1[5], v=1$	10	1.0	0	0	2.6	1.0	0.2
$\delta$	(0, 0.1) <sup>(1)</sup>	ND	3	--	--	--	--	--	--
$\alpha$	(0, 0.45) <sup>(1)</sup>	ND	11	0.3	0.1	0	--	--	--
$\gamma$	(0, 0.65) <sup>(1)</sup>	ND	5	--	--	--	--	--	--
$\beta$	(0, 1.55) <sup>(1)</sup>	ND	7	1.4	0.8	0.5	--	--	--

Table 2: Dissociation limits, branching ratios and asymmetry parameters characterizing the angular distribution in the laboratory frame for electrons and ions, for the main MPDI processes (A and B) and MPI processes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) at  $\lambda = 397$  nm.

If the dissociation limits are well identified for the MPDI processes, as well as the number of absorbed photons, the photoelectron energies corresponding to the main peaks, as well as their energy width, do not point to photoionization processes into known excited states of the  $\text{NO}_2^+$  ion according to vertical transitions in the Franck Condon region associated to the  $\text{NO}_2(\text{X}^2\text{A}_1)$  ground state geometry. These results demonstrate that significant nuclear dynamics takes place during the 70 fs pulse duration. Since ionization into the  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  ground state is the only open channel after 4 photon absorption (excitation energy of 12.49 eV), one expects that the peaks in the photoelectron spectrum for MPI pertain to this process.

### 5.1.2 Single Photon ionization at $h\nu = 15.69$ eV

The KECD associated to ( $\text{NO}^+$ , e) events for single-photon ionization at  $h\nu \approx 15.69$  eV presented in Figure 4 is drastically different from the one measured for multiphoton ionization for a same total photon excitation energy. Five structures are resolved and labeled in Roman numerals (I-V), processes I and II being dominant.

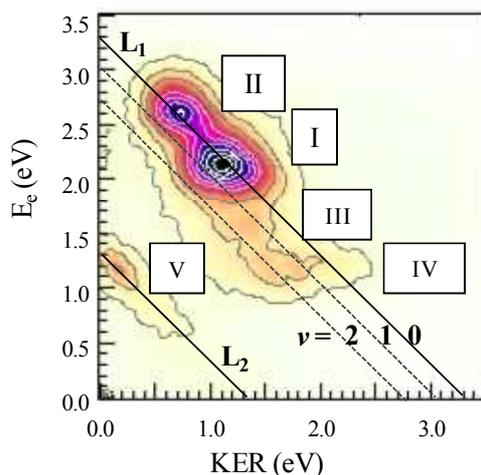


Figure 4: Electron-Ion Kinetic Energy Correlation Diagram for (NO<sup>+</sup>, e) events from single photon excitation of NO<sub>2</sub> at  $h\nu = 15.69$  eV using a 60 V/cm extraction field.

Diagonal lines identifying the open dissociation limits are positioned onto the KECD according to Eq. (18). The two opened dissociation limits  $\{\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(\text{}^3\text{P})\}$  ( $L_1$ ) and  $\{\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{O}(\text{}^1\text{D})\}$  ( $L_2$ ) are populated, the ground state limit being preferred. It is remarkable that SPDI under such conditions produces the molecular fragment mainly in the  $\nu = 0$  lowest vibrational level, meaning that no energy transfer into the internal degrees of the molecular fragments is observed contrary to the multiphoton excitation MPDI (Figure 2).

The  $E_e$  electron energy positions for the peaks observed fit very well those assigned in high resolution photoelectron spectroscopy of NO<sub>2</sub><sup>+</sup> and they allow an unambiguous identification of the populated molecular ionic states [44]. Figure 5 displays the  $E_e$  electron energy distribution corresponding to the (NO<sup>+</sup>, e) SPDI events at  $h\nu \approx 15.69$  eV, which is the projection of the KECD onto the  $E_e$  axis. The peaks resolved for the one-photon SPDI reactions correspond to the population of the ( $B^1B_2$ ,  $A^1A_2$ ,  $b^3A_2$ ,  $a^3B_2$ ) NO<sub>2</sub><sup>+</sup> electronic states, as shown, based on the previous assignments [44,45].

Table 3 displays the five identified SPDI processes I-V, characterized by the ( $KER$ ,  $E_e$ ) values at the maximum of each peak in the KECD, as well as their relative branching ratios. The relevant RFPADs for the SPDI processes at 15.69 eV will be discussed elsewhere: those characterizing the dominant process I leading to the NO<sub>2</sub><sup>+</sup>( $b^3A_2$ ) ionic state have been reported earlier for  $h\nu = 14.4$  eV [17]. Figure 5 also includes the photoelectron spectrum measured for non-dissociative photoionization induced by single photon excitation at  $h\nu \approx 15.69$  eV. The peaks resolved for the non-dissociative SPI channels characterize the population of the  $a^3B_2$  and  $X^1\Sigma_g^+$  NO<sub>2</sub><sup>+</sup> electronic states, and to a minor extent the NO<sub>2</sub><sup>+</sup>( $A^1A_2$ ) state, consistent with the FC factors [44]: the relative branching ratios and photoelectron asymmetry parameters for these two processes are displayed in Table 3.

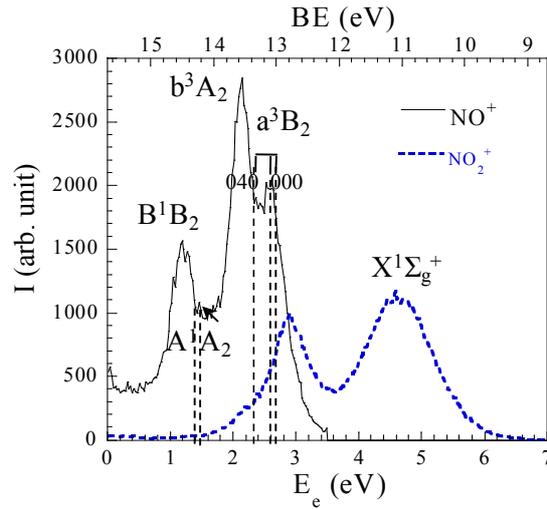


Figure 5 : Photoelectron spectrum for non dissociative SPI events (blue dotted line) and SPDI events (black full line) for single photon excitation of  $\text{NO}_2$  at  $h\nu = 15.69$  eV using a 60 V/cm extraction field. The corresponding binding energy (BE) is also indicated.

Process	(KER, $E_e$ ) (eV)	$\text{NO}_2^+$ state	Dissociation	BR	$\beta_e$	$\beta_{\text{NO}^+}$
	$\pm 0.05$	( $v_1, v_2, v_3$ )	limit ( $v_{\text{NO}^+}$ )	( $\pm 1\%$ )	$\pm 0.1$	$\pm 0.1$
II	(0.7, 2.6)	$a^3B_2$ (040)	$L_1, v=0$	12	-0.6	0.1
I	(1.1, 2.1)	$b^3A_2$ (000)	$L_1, v=0$	21	-0.3	0.0
III	(1.4, 1.6)	$A^1A_2$ (010)	$L_1, v=1, 2$	5	-0.2	0.1
IV	(2.15, 1.2)	$B^1B_2$ (010)	$L_1, v=0, 1, 2$	9	-0.2	0.3
V	(0.2, 1.2)	$B^1B_2$ (010)	$L_2, v=0$	6	-0.2	-0.2
NDPI	(0, 4.60)	$X^1\Sigma_g^+$	ND	25	+0.3	--
NDPI	(0, 2.90)	$a^3B_2$ (000)	ND	11	-0.3	--
NDPI	(0, 1.7)	$A^1A_2$ (000)	ND	1	--	--

Table 3 : Dissociation limit, branching ratio and asymmetry parameters characterizing the angular distribution in the laboratory frame for electrons and ions, for SPDI and SPI processes at  $h\nu = 15.69$  eV using a 60 V/cm extraction field.

These single photon results confirm that the deviation of the photoionization processes observed in multiphoton excitation of the  $\text{NO}_2$  molecule from the prediction of vertical transitions at the ground state equilibrium geometry is not due to the presence of a resonant state at the 15.69 eV total photon excitation energy. Even for the processes B in MPDI and  $\beta$  in MPI which might be tentatively attributed to the population of the  $\text{NO}_2^+(A^1A_2)$  ionic state in the FC region after absorption of 5 photons, by analogy with the SPI observations, the  $E_e$  variation when varying the laser wavelength does not support the interpretation of this peak as due to a direct photoionization reaction. One has then to invoke reaction pathways which imply a significant change of the  $\text{NO}_2$  geometry from the equilibrium initial state, taking place during the 70 fs duration of the light pulse at lower photon excitation energies than that corresponding to the total photon excitation energy.

### 5.2 Laboratory frame photoemission for MPI and MPDI processes

For multiphoton ionization involving  $n$  absorbed photons, the angular distribution of emitted photoelectrons or ion fragments with respect to the light polarization axis, characterized by  $\beta_{2k}$  asymmetry parameters, expands in terms of Legendre polynomials a priori up to order  $2n$ , as:

$$H(\chi) \propto 1 + \sum_{k=1}^n \beta_{2k} P_{2k}(\cos \chi) \quad (19)$$

The  $\beta_{\text{NO}^+}$  asymmetry parameters according to Eq. (19) characterizing processes A and B (MPDI) as well as the  $\beta_e$  asymmetry parameters for processes A, B (MPDI) and  $\alpha$  and  $\beta$  (MPI) are displayed in Table 2. The PE angular distributions for processes characterized by comparable  $E_e$  energies in MPDI and non-dissociative MPI are markedly different. The PE angular distributions for peak A in MPDI and peak  $\alpha$  in MPI are characterized by a single  $\beta_e$  asymmetry parameter, however the absolute values amount to  $\beta_e \approx 1$  (A) and  $\beta_e \approx 0.3$  ( $\alpha$ ), respectively. On the other hand, the PE angular distribution for peak B in MPDI described by a single  $\beta_e \approx 1$  parameter contrasts with that of peak  $\beta$  in MPI described by a set of three parameters  $\beta_2 \approx 1.4$ ,  $\beta_4 \approx 0.8$ ,  $\beta_6 \approx 0.5$ .

For MPDI A and B processes, the ion angular distribution strongly aligned along the light polarization axis involves two or three  $\beta_{\text{NO}^+}$  asymmetry parameters, consistent with the absorption of at least three photons prior to dissociation. Photodissociation induced by multiphoton excitation of the NO<sub>2</sub> C<sub>2v</sub> molecule, involving one-photon transitions via near-resonant intermediate states, have been modeled in the previously reported study of (NO<sup>+</sup>, O) ion pair formation [25] at 400 nm. Four types of bound-to-bound transitions have been considered: type-1 corresponding to a transition moment in the molecular frame perpendicular to the plane of the NO<sub>2</sub> molecule ( $\mathbf{t}_1$ ), type-2 where the transition moment lies parallel to the O-O axis ( $\mathbf{t}_2$ ), type-3 associated with a transition moment parallel to the C<sub>2v</sub> principal symmetry axis ( $\mathbf{t}_3$ ) and finally type-4, corresponds to a transition parallel to the recoil axis, which is possible when the asymmetric stretching mode of the molecule is excited ( $\mathbf{t}_4$ ). The reaction pathway labeled [2,2,2,2] corresponds to four bound-to-bound parallel transitions ( $\mathbf{t}_2$ ) between states of A<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> symmetry, where the molecule remains in a C<sub>2v</sub> bent geometry.

For a MPDI process, the angular distribution of the NO<sup>+</sup> ions results from the  $(n-1)$  bound-to-bound transitions between valence states plus the photoionization reaction from an excited state. In Figure 6 the measured NO<sup>+</sup> ion fragment angular distribution for the dominant MPDI process A is compared to two model angular distributions labeled [2,2,2,2]-2 and [2,2,2,2]-3, which involve a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway at the equilibrium geometry and a PI reaction described by a type-2 or a type-3 transition. We observe a quite good agreement with the [2,2,2,2]-2 model distribution, very close to the [2,2,2,2] bound-to-bound angular profile.

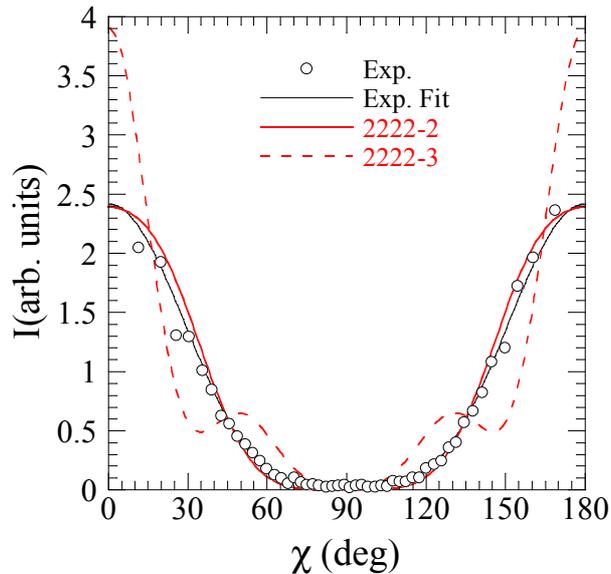


Figure 6 : Ion fragment angular distributions for MPDI process A at 397 nm: experimental data (dots and fit black line) compared to model angular distributions for selected five-photon excitation pathways labeled [2,2,2,2]-2 (red full line) and [2,2,2,2]-3 (red dotted line) at the ground state equilibrium geometry (see text).

Despite the lower angular resolution achieved when the measured distribution relies on the detection of a single ion fragment, instead of two in the ion pair process [25], the asymmetry parameters characterizing processes A and B are found to be very similar to those measured in ion pair formation induced by 4 photon excitation at the same wavelength (not shown here), suggesting a similar reaction pathway for the bound-to-bound part of the reaction, as well as a PI reaction close to a type-2 “parallel” transition. The deviations observed between the two distributions can then be attributed to the photoionization reaction, which weakly contributes to the ion fragment anisotropy in this case. We note that, as described in [25], the  $H(\chi)$  distribution characterizing a [2,2,2,2] angular profile is very close to that corresponding e.g. to a transition noted [2,2,2p-5] involving two type-2 one photon transitions and one two-photon transition between the  $\text{NO}_2(A^2B_2)$  first excited state of  $\text{NO}_2$  and the  $5A'$  excited state strongly mixed with the  $3p\sigma(B_2)$  member of the  $R^*[(6a_1)^{-1}]$  Rydberg series converging to the  $\text{NO}_2^+(XA_1)$  ionic ground state (see sect. 8).

## 6. Multiphoton induced RFPADs: experimental results compared with model calculations

### 6.1 Recoil Frame Photoelectron Angular Distributions

This section is devoted to the analysis of the measured RFPADs according to the different steps of the method proposed in sect. 3 based on the expansion of the RFPAD in terms of the  $R_K^{(n,LPRF)}(\chi_{LP}, \theta_e)$  recoil frame azimuthal harmonics (RFAH) (Eq.[9]). These results are compared with computed observables based on the one-channel and two-channel calculations performed for photoionization of the  $R^*[(6a_1)^{-1}]$  Rydberg states converging to the ground state of the ion, as described in sect. 4. In order to facilitate this comparison, the experimental and theoretical data are normalized to the total PI cross section in the one-channel calculation. For the two-channel calculation, whose absolute cross sections were smaller than those obtained in

the one-channel calculation, this implies that the cross sections were multiplied by a factor of 15.5 in the figures presented here. For a 5 photon process and  $l_{\max} > 3$  the RFPAD can be expanded in terms of up to 10 RFAHs functions. For sake of simplicity, we restrict here the presentation of the data to the discussion of the two RFAH histograms corresponding to the zero and first orders in  $\cos[(\nu + N)(\phi_e)]$  and we note that the contribution of RFAHs of higher order significantly decreases with increasing  $K$ .

Figure 7 (a, b, c) represent the bidimensional histograms corresponding to the  $R_0(\chi, \theta)$  zero-order azimuthal harmonic measured for the MPDI process A by excitation at 397 nm wavelength compared to that deduced from the computed RFPAD for photoionization of the  $3p\sigma$  Rydberg state, for a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway keeping the NO<sub>2</sub> molecule at the equilibrium geometry, for the one-channel and the two-channel calculations. This state was selected among the computed Rydberg states for this comparison because of its  $b_2$  symmetry character fitting well with the considered pathway. The three diagrams, symmetric with respect to the  $\chi \sim 90^\circ$  axis (see sect. 3.2), show intensity maxima for an ion recoil direction parallel to the polarization axis ( $\chi \sim 0^\circ$  and  $180^\circ$ ). The projection of the histogram onto the abscissa axis corresponding to the integration of the multiphoton RFPAD over  $(\theta_e, \phi_e)$  polar and azimuthal PE angles represents the angular distribution of the ion fragments in the laboratory frame displayed in Figure 6. As discussed in sect. 5.2, it is well described by a [2,2,2,2]-2 reaction involving a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway which induces alignment of the excited molecules and a PI reaction also described by a type-2 parallel transition. We note that the computed ion fragment angular distribution for a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway followed by photoionization of the  $3p\sigma$  Rydberg state is rather close to the [2,2,2,2]-2 angular profile.

A strong FW-BW asymmetry reflecting the favored photoelectron emission in the direction of the recoil ion ( $\theta_e \sim 0^\circ$ ) is observed experimentally. This anisotropy is well predicted by the calculation, being more pronounced in the one-channel case. However, the corresponding computed RFAH presents two other intensity maxima at  $\theta_e \sim 70^\circ$  and  $\theta_e \sim 140^\circ$ , which are not observed experimentally: the smooth behavior of the two-channel calculation is in better agreement with the experiment in this  $\theta_e$  range.

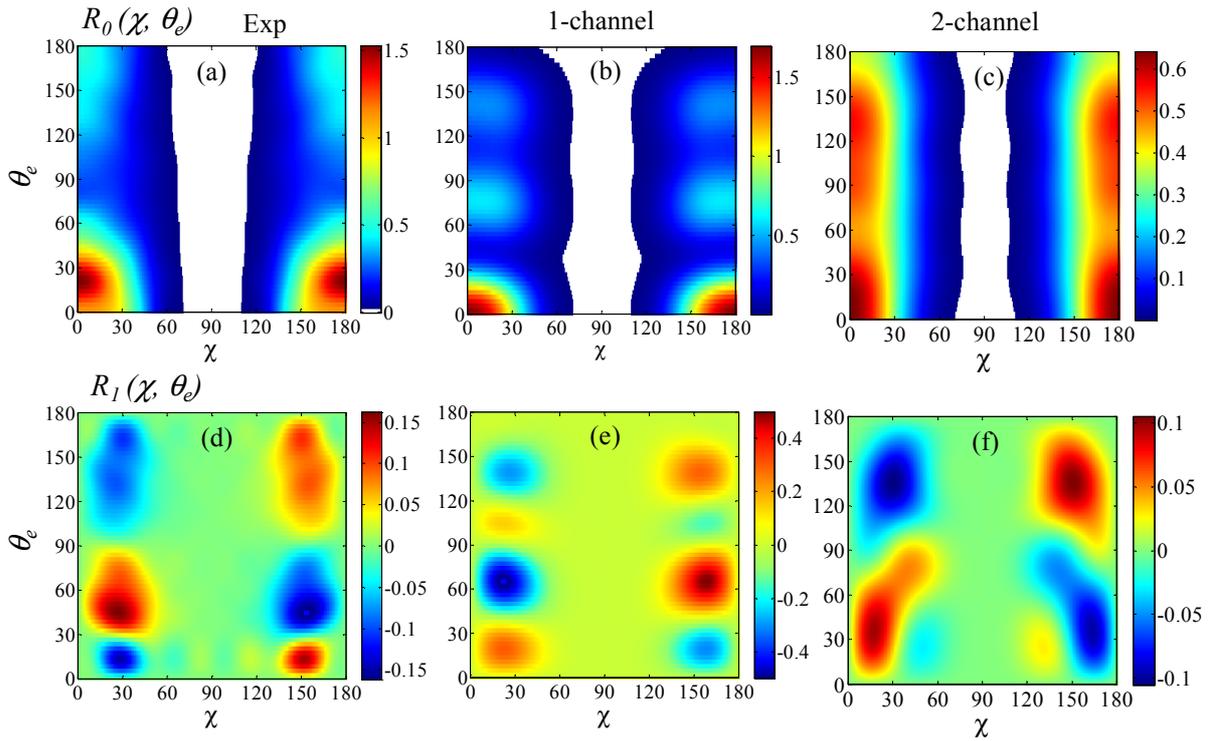


Figure 7 : RFAH functions  $R_0(\chi, \theta_e)$  ((a), (b) and (c)) and  $R_1(\chi, \theta_e)$  ((d), (e) and (f)) measured for the MPDI process A at  $\lambda = 397$  nm ((a) and (d)) and computed for photoionization of the  $3p\sigma$  Rydberg state converging to the  $\text{NO}_2^+$  ground state, at the  $\text{NO}_2$  equilibrium geometry for a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway for the one-channel ((b) and (e)) and the two-channel ((c) and (f)) calculations.

The  $R_1(\chi, \theta_e)$  first order RFAHs reported in Figure 7 (d, e, f), antisymmetric with respect to the  $\chi \sim 90^\circ$  axis (see sect. 3.2), display clear oscillatory structures. Comparing the measured and computed histograms shows that the two-channel calculation is in better agreement with the experiment.

Based on the development of the multiphoton RFPAD in terms of RFAH functions (Eq.[9]), measured and computed RFPADs for selected orientations  $\chi$  of the  $\text{NO}^+$  recoil axis with respect to the polarization direction, e.g.,  $\chi = 0^\circ$ ,  $\chi = 20^\circ$  and  $\chi = 45^\circ$ , are reported in Figure 8. Cuts of these RFPADs shown in Figure 9 for  $\chi = 0^\circ$  and  $\chi = 45^\circ$ ,  $\phi_e = 0^\circ/180^\circ$  and  $\phi_e = 90^\circ/270^\circ$  illustrate further the main characteristics of the emission patterns. Consistent with the  $R_0(\chi, \theta_e)$  RFAHs, the  $\chi = 0^\circ$  measured RFPAD displays a significant FW-BW asymmetry with electron emission favored in the direction of the recoil ion, quite similar to that reported for multiphoton ionization of  $\text{NO}_2$  induced at different wavelength [23,24]. The FW-BW asymmetry is well predicted by the one-channel calculation and to a lesser extent by the two-channel calculation, however the two lobes with maxima close to  $\theta_e \sim 30^\circ$  observed in the experiment are not found in the calculation. We note that only two  $F_{N,v}^{(l)}(\theta_e)$  functions are required to describe the  $\chi_i = 0^\circ$  RFPAD (Figure 8 (a,d,g), since its expression reduces to  $I_\chi(\theta_e) = H_0(\chi)(F_{0,0}^{(0)}(\theta_e) + F_{0,0}^{(2)}(\theta_e))$ . Additional differences between measured and computed RFPADs are observed especially at  $\chi = 20^\circ$  and  $\chi = 45^\circ$  where the one-channel computed RFPAD predicts three about equally favored photoemission directions for  $\theta_e \sim 10^\circ$ ,  $\phi_e = 0^\circ$   $\theta_e \sim 60^\circ$ ,  $\phi_e = 180^\circ$  and  $\theta_e \sim 135^\circ$ ,  $\phi_e = 180^\circ$ , the latter two being absent in the measured RFPAD, consistent with the differences observed in the first order RFAH functions.

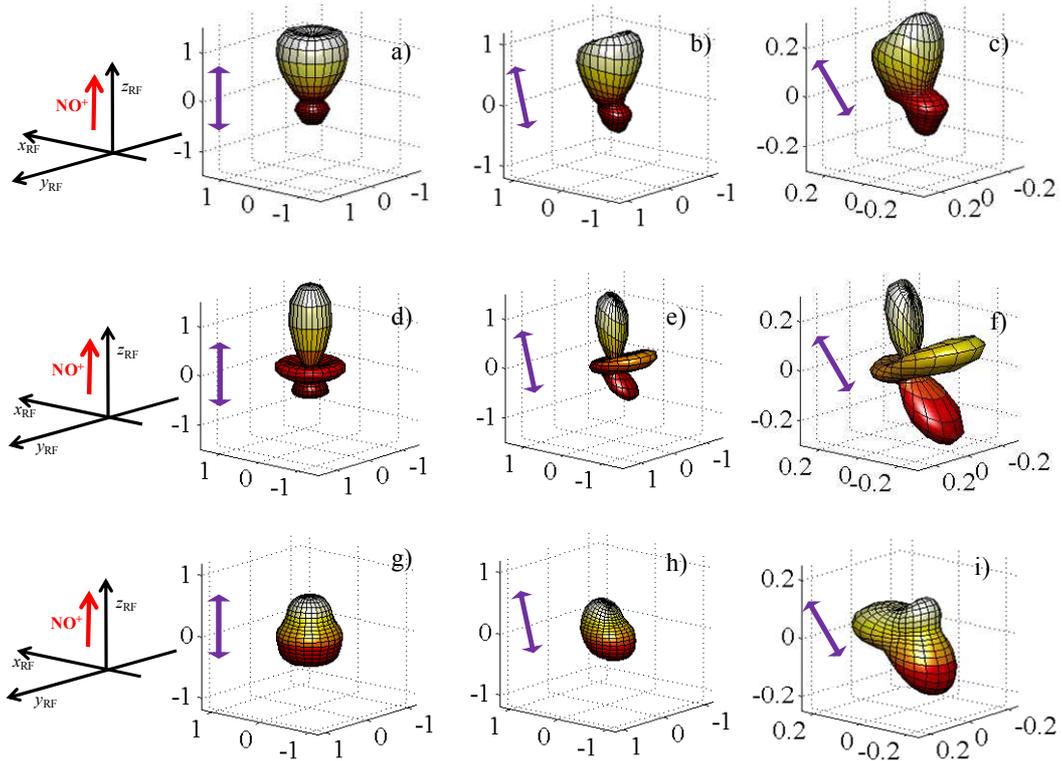


Figure 8 : RFPADs measured (a-c) for the MPDI process A induced by 5 photon absorption at  $\lambda = 397$  nm using linearly polarized light; computed for the  $3p\sigma$  Rydberg state PI at the equilibrium geometry of the molecule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2$  Å and  $\alpha = 134^\circ$ ) using the one-channel (d-f) or the two-channel (g-i) calculation for a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway; for different orientations of the  $\text{NO}^+$  recoil axis with respect to the polarization direction defined by  $\chi$ :  $\chi = 0^\circ$  (a,d,g),  $\chi = 20^\circ$  (b,e,h) and  $\chi = 45^\circ$  (c,f,i). The polarization axis is contained in the  $(z_{\text{RF}}, x_{\text{RF}})$  plan ( $\chi_P = 0^\circ$ ).

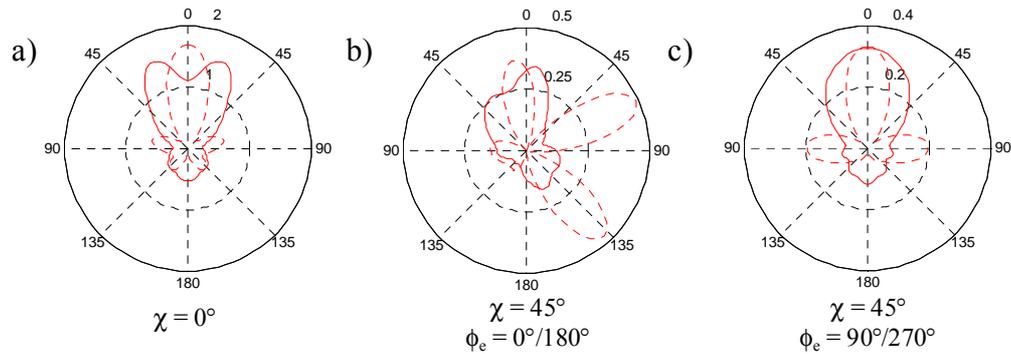


Figure 9 : Measured (red solid line) and computed using the one-channel calculation (red dotted line)  $I(\theta)$  cuts of the RFPADs shown in Figure 8 (a-d) for selected values of  $\chi$ , and  $\phi_e$ .

## 6. 2 Principal component analysis of the RFPAD

The principal component analysis allows for an efficient quantitative comparison between experimental and theoretical results. Figure 10 presents the  $J(\chi)$  and  $G(\theta)$  principal components which account for the essential information extracted from the measured and computed  $R_o(\chi, \theta)$  and  $R_l(\chi, \theta)$ . The very good agreement observed between theoretical and experimental  $J(\chi)$

functions supports the proposed description of the MPDI process, in particular the role of a [2,2,2,2] (or [2,2,2p-5]) bound-to-bound reaction pathway. The measured and computed  $G_0^I(\theta_e)$  and  $G_0^{II}(\theta_e)$  principal components associated with  $R_o(\chi, \theta_e)$  present a similar shape: the measured FW-BW asymmetry of electron emission in the RF is better described in the one-channel calculation while its smooth character is closer to the two-channel calculation. The  $G_1^I(\theta_e)$  principal component obtained from the measured  $R_l(\chi, \theta_e)$  is rather consistent with the result of the two-channel calculation.

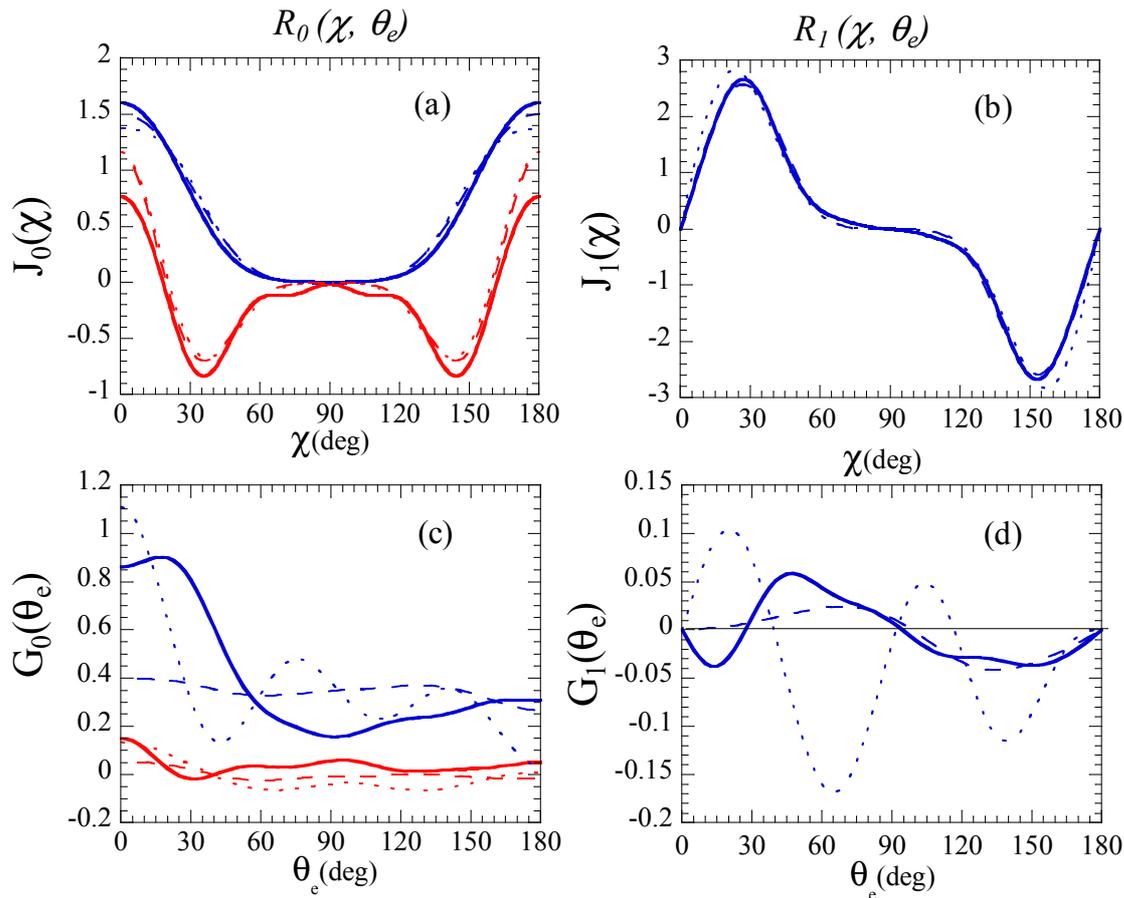


Figure 10 : Principal components  $J_0^I(\chi)$  and  $J_0^{II}(\chi)$  (a),  $J_1^I(\chi)$  (b),  $G_0^I(\theta_e)$  and  $G_0^{II}(\theta_e)$  (c),  $G_1^I(\theta_e)$  (d), resulting from the analysis of the  $R_o(\chi, \theta_e)$  (a,b,c) and  $R_l(\chi, \theta_e)$  (d,e,f) RFAHs corresponding to experimental results (full line) and to the one-channel (dotted line) and two-channel calculations (dashed line) shown in Figure 7. The first components (I) are represented by a blue line, the second ones (II) by a red line. The computed data were obtained at a bond angle of  $134^\circ$ .

## 7. Relationship between RFPAD and MFPAD: origin of the FW-BW asymmetry

In order to elucidate the possible origin of the observed FW-BW asymmetry in the RFPAD, the relationship between the one photon MFPAD corresponding to the excited state PI and the RFPAD is illustrated here using the one-channel calculation performed for the  $3p\sigma$  Rydberg state PI at the equilibrium geometry of the molecule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2 \text{ \AA}$  and  $\alpha = 134^\circ$ ) induced by one photon excitation using linearly polarized light. Figure 11 presents the MFPAD computed

for the four orientations of the polarization axis with respect to the symmetry axis  $\hat{z}_{MF}$  most relevant for the present discussion.

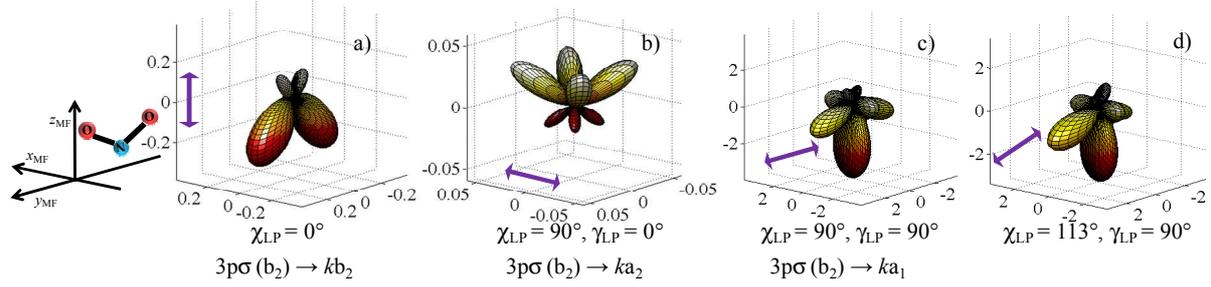


Figure 11 : MFPADs computed for the  $3p\sigma$  Rydberg state one photon ionization at the equilibrium geometry of the molecule for linearly polarized light for four orientations of the polarization axis with respect to the symmetry axis  $\hat{z}_{MF}$  direction defined by  $(\chi_{LP}, \gamma_{LP})$  corresponding to type-3 (a), type-1 (b), type-2 (c) and type-4 (d) transition moment.

For a polarization axis parallel to the symmetry axis  $\hat{z}_{MF}$  (Figure 11 (a)), the MFPAD corresponds to a type-3 transition moment from the  $3p\sigma(b_2)$  molecular orbital, into the ionization continua of  $k b_2$  symmetry. Likewise, for a transition moment parallel to the  $x_{MF}$  and  $y_{MF}$  axis (type-1 and type-2, respectively), the MFPADs correspond to the transitions:  $3p\sigma(b_2) \rightarrow k a_2$  and  $3p\sigma(b_2) \rightarrow k a_1$ , respectively (Figure 11 (b) and Figure 11 (c)). The calculation shows that for PI of the  $3p\sigma$  Rydberg state the type-2 transition is by far the most probable. Finally, Figure 11 (d) shows the MFPAD for a polarization axis parallel to the NO bond (type-4) which corresponds to the recoil ion direction  $\hat{z}_{RF}$  in the axial recoil approximation, when dissociative ionization occurs. At the equilibrium geometry, and even more strongly for NO<sub>2</sub> geometries characterized by larger bending angles, the type-4 transition is close to the dominant  $3p\sigma(b_2) \rightarrow k a_1$  transition.

Figure 12 (a) shows the corresponding R-MFPAD (as defined in sect.3) resulting from the rotation of the MFPAD shown in Figure 11 (d), into the RMF using the Euler angles  $\alpha_R = 90^\circ$  and  $\beta_R = 113^\circ$ . The result of the integration over the  $\gamma_R$  Euler angle (Eq. (4)), reflecting the average over the orientation of the plane of the molecule corresponds to the RFPAD shown in Figure 12 (b). The corresponding multiphoton RFPAD for a considered [2,2,2,2] reaction pathway is shown in Figure 8 (d) in sect. 6.1. The FW-BW asymmetry is therefore attributed to the lobe aligned quasi parallel to the  $y_{MF}$  axis in the MFPAD corresponding to a type-2 or a type-4 transition.

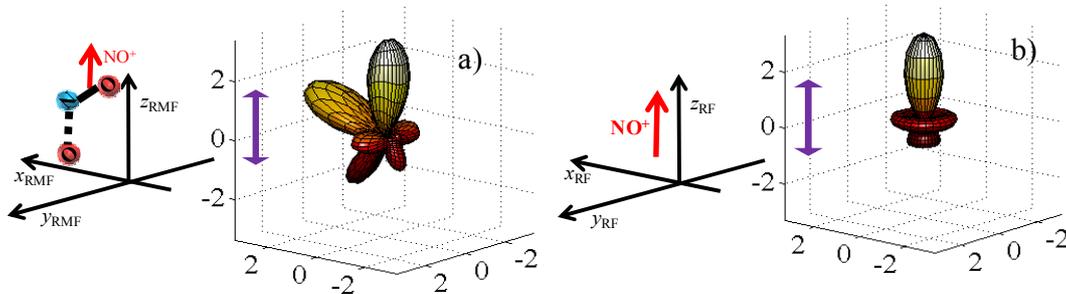


Figure 12 : (a) R-MFPAD computed for a polarization axis parallel to the recoil axis as displayed in Figure 11 (d) plotted in the RMF frame deduced from the molecular frame through Euler rotation ( $\hat{z}_{MF}$ ,  $\alpha_R = 90^\circ$ ) and ( $\hat{y}_{RMF}$ ,  $\beta_R$ ); (b) RFPAD obtained after integration of the R-MFPAD over the  $\gamma_R$  angle about the recoil axis direction.

As described in sect. 4, the fixed-nuclei photoionization calculations reported here for PI of the  $R[(6a_1)^{-1}]$  Rydberg series used a single-center expansion involving a number of partial waves up to  $l_{\max}=60$ . In order to identify the contribution responsible for the essential characteristics of the measured RFPAD in terms of dipole matrix elements, the calculations have been performed with a strongly reduced number of partial waves. This investigation shows that the main features of the RFPADs computed for the  $3p\sigma$  Rydberg state, as illustrated in Figure 8 (d-e-f), are well described when the dipole matrix elements for  $l=2$  and  $l=3$  are included in the calculation, reflecting the role of  $nd\sigma, \delta(a_1)$  and  $nf\pi(a_1)$  partial waves in the production of the FW-BW asymmetry.

## 8. Discussion of possible Reaction Pathways

In this section we discuss possible reaction pathways for MPDI and MPI reactions induced by 397 nm femtosecond pulses, accounting for most of the experimental results presented above, as well as the comparison between experimental and theoretical results. Based on the similarity observed between the PES spectra measured for both MPDI and non dissociative MPI we consider here the assumption of a reaction pathway in two steps, namely photoionization into the  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  ground state induced after four photon absorption, followed by one photon induced dissociation of one part of the  $\text{NO}_2^+$  ionized population leading to MPDI, as schematized in Figure 13. Moreover, the similarity observed between the reported MPDI ion fragment angular distributions and that of ion pair formation [25] supports a common bound-to-bound reaction pathway for these two processes. Accordingly, the transition may consist of a [2,2,2] or a [2,2p-5] three 400 nm photon absorption from the  $\text{NO}_2(\text{X}^2\text{A}_1)$  ground state, bringing the molecule into a region where valence states are strongly mixed with Rydberg series  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  converging to the ground state of the  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  ion [25,38,46], such as the  $5\text{A}'$  excited state lying at a total excitation energy of about 9.3 eV strongly mixed with the  $3p\sigma$  Rydberg state. Single photon absorption would then ionize such Rydberg states into the  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  state vibrationally excited leading to the resolved peaks observed in the PES, through direct ionization or resonant autoionization involving  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  Rydberg states.

The dominant processes A (MPDI) and  $\alpha$  (MPI) characterized by a PE energy of  $\sim 0.45$  eV can be assigned to a selective ionization process into  $\text{NO}_2^+(\text{X}^1\Sigma_g^+, \nu)$  highly vibrational states lying at binding energies  $E_b$  about 12 eV. Vibrationally selective resonances in PES spectra have been previously observed in femtosecond multiphoton excitation of polyatomic molecules and identified as fingerprints of the role of Rydberg states, firstly by Weber and coworkers in phenol [47,48], then e.g., by Blanchet *et al* in azulene [49] or Hemberger *et al* in cyclopropenylydene [50]. The mechanism proposed by Weber *et al* [47] consists of a multiphoton absorption leading the molecule into an excited valence state. A set of vibrationally excited molecular Rydberg states is then populated by ultrafast internal conversion and ionized by a single photon excitation. Potential surfaces of the Rydberg states closely resemble that of the molecular ion to which they converge, implying that vibration quantum numbers are conserved during ionization: resolved peaks observed by PES are therefore assigned to the different Rydberg series. This scheme is consistent with the PE energy of A or  $\alpha$  peaks (Figure 3), since the  $E_c \sim 0.45$  eV measured values are very close to the difference between the one photon energy  $h\nu \sim 3.1$  eV and the

energy gap between the vibrationless (000) origins of the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) ionic (9.586 eV) and 3pσ Rydberg (6.9 eV) states [51–53]. Considering an effective quantum number  $n^* = (n - \delta)$ , where  $n$  and  $\delta$  are the principal quantum number and quantum defect characterizing a Rydberg state, associated to each PE energy as proposed by Weber *et al*, a similar 3pσ (or 3sσ) assignment is obtained for  $E_e \approx 0.45$  eV, with  $n^* \sim 2.28$  and  $\delta \sim 0.71$  according to the equation:

$$h\nu - E_e = \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (20)$$

where R represents the Rydberg constant. According to this analysis, the secondary peak at  $E_e \approx 1.65$  eV with a quantum defect of  $\delta \sim 0.1$  could be tentatively assigned to a 3dσ state.

The ionization continuum around 12.4 eV is structured by [R\*(4b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>] autoionizing Rydberg states, converging to the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a<sup>3</sup>B<sub>2</sub>) first excited state [26]. Resonantly excited after absorption of the fourth 400 nm photon, these Rydberg states can themselves be coupled to the vibrationally excited [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] Rydberg states [26]. Such complex vibronic couplings are likely to induce autoionization into the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) molecular states with vibrational probability distributions corresponding to different geometries, e.g., linear and bent, involving population of stretching and bending vibrational levels which are known to be closely spaced in the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) state [44].

Absorption of a fifth 397 nm photon by the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) ground state raises the system into an upper excited state such as the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) state which dissociates into both the L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub> limits with a dominant probability for the L<sub>1</sub> ground state limit as observed in Figure 3 and reported earlier [45], which may account for the observed MPDI. We note that the correlation between the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) state and the L<sub>1</sub> dissociation limit involves a spin-orbit coupling. The extensive vibrational excitation of the NO<sup>+</sup> fragments can be partly attributed to the energy release associated with the lengthening of the NO bond. In the NO<sup>+</sup> molecule, the energy difference between a bond length of 1.19455 Å, which is the equilibrium value in NO<sub>2</sub>, and 1.06322 Å, which is the equilibrium bond length for NO<sup>+</sup>, is 1.34 eV, which corresponds to an excitation of  $\nu = 4$ .

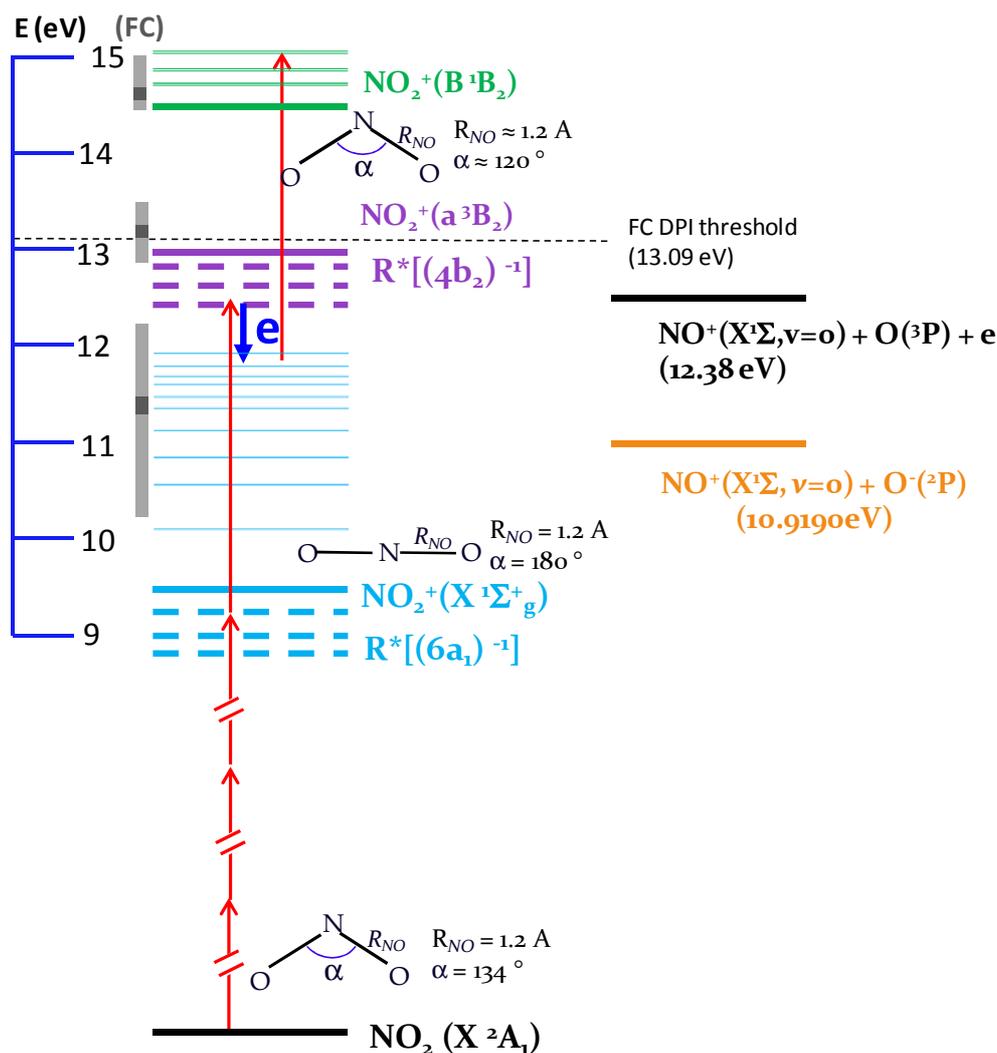


Figure 13 : Energy levels of  $\text{NO}_2$  ground state and  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), ( $a^3B_2$ ) and ( $B^1B_2$ ).  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  and  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  Rydberg series converging to  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) and  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) states, respectively are represented. The reaction mechanism proposed in sect. 8 is schematized here: red arrows represent 397 nm photon absorption and the blue arrow represent the photoelectron emission. The first ( $\text{NO}^+ + \text{O}$ ) and ( $\text{NO}^+ + \text{O}^-$ ) dissociation limits, as well as the Franck-Condon regions (FC) associated to the ground state of the molecule  $\text{NO}_2$  ( $^2A_1$ ) (grey rectangles) are also represented.

Regarding the photoelectron angular distributions, processes A and  $\alpha$  are described by a single asymmetry parameter,  $\beta_e \sim 0.9$  (MPDI) and 0.3 (MPI), respectively. The difference between the  $\beta_e$  asymmetry parameters measured for A and  $\alpha$  can then be attributed to the selectivity of the dissociation process based on the FC factors between the  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) and ( $B^1B_2$ ) bent states, as discussed below.

In our previous study of the role of  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  Rydberg states in one photon ionization of  $\text{NO}_2$  in an excitation region around 12.4 eV, we highlighted the dependence of the  $\beta_e$  asymmetry parameter values, typically between 0.3 and 1, as a function of the PE energy, associated with different geometries of the molecule characterized by the bending angle [26]. In such a scheme, taking into account the bent geometry of  $\text{NO}_2^+$  excited states, such as  $\text{NO}_2^+$  ( $B^1B_2$ ), photodissociation would be favored for the  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) state population at bent geometries. This proposed reaction pathway is supported by the observed peaks in the PE spectrum measured for MPI events, assigned to symmetric stretching vibrational levels, and by

the additional contribution of bending vibrational levels observed in the PE spectrum for MPDI events. It is noteworthy that  $\beta_e$  asymmetry parameters obtained in the one-channel and two-channel calculations are very different, and vary in opposite direction as a function of the bending angle as shown in Table 4.

Bond angle (deg)	$\beta_{e2}$ (1-ch)	$\beta_{e4}$ (1-ch)	$\beta_{e2}$ (2-ch)	$\beta_{e4}$ (2-ch)
134	0.0426	0.6614	1.028	0.1606
150	0.1418	0.3793	0.5203	0.0372
160			-0.235	0.0857
165	1.1421	0.3378		
170			-0.502	0.0691
175	1.3515	0.3625		

Table 4 : Computed electron asymmetry parameters of second and fourth order for PI of the 3p $\sigma$  Rydberg state assuming a PE energy  $E_e = 0.5$  eV and a [2,2,2,2] bound-to-bound reaction pathway, as a function of the bond angle of the NO<sub>2</sub> molecule, obtained in the one-channel and two-channel calculations.

The two-channel calculation which predicts an asymmetry parameter governed by the  $\beta_{e2}$  term is found to be in better agreement with the measured values than the one-channel calculation leading to dominant  $\beta_{e4}$  values for bent geometries. Furthermore the larger value of  $\beta_{e2}$  ( $\sim 1$ ) obtained for the more bent geometries is consistent both with the  $\beta_e \sim 0.9$  value observed for the MPDI process, and the proposed pathway which invokes dissociation of the more bent component of the NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X<sup>1</sup> $\Sigma^+_{g,\nu_1,\nu_2,\nu_3}$ ) population. Larger bond angles are associated to lower  $\beta_{e2}$  values which compare well with the  $\beta_e \sim 0.3$  measured for non-dissociative MPI. This conclusion is consistent with that of sect. 6, where the measured RFPADs were found better described by the two-channel calculation, although the major FW-BW emission asymmetry which is a fingerprint of these results is not predicted in this calculation.

Finally we note that multiphoton ionization processes displaying similarities with those reported here, including a comparable significant FW-BW asymmetry in the RFPADs, have been attributed to different reactions. Vredenberg *et al* and Form *et al* [24,54] in two-color pump-probe studies with 100 fs pulses at 400 nm and 266 nm assigned a MPDI process corresponding to a similar photoelectron energy  $E_e \sim 0.5$  eV and asymmetry parameter  $\beta_e \sim 0.9$  to a (3 x 400 nm + 1 x 266 nm) ionization process into the NO<sub>2</sub><sup>++</sup>(<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) dissociative ionic state, for a zero time delay. A related non dissociative MPI process with  $\beta_e \sim 0.3$  was attributed to a (1 x 400 nm + 2 x 266 nm) reaction pathway, involving PI of a 3p $\pi$  state of the [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] Rydberg series excited by two photon absorption and ionized into the NO<sub>2</sub><sup>++</sup>(X<sup>1</sup> $\Sigma_g$ ) ionic state by one 266 nm photon. Using 100 fs pulses at 375 nm, Davies *et al* [23] assigned the zero time delay process in their time-resolved study to a three-photon excitation of the NO<sub>2</sub> molecule to a repulsive potential surface leading to the {NO (C<sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$ ) + O (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>)} dissociation limit lying at 9.61 eV, and a subsequent ionization of the NO fragment. A similar reaction pathway might also be assumed here, involving a four-photon excitation of such a repulsive state, ultrafast dissociation producing vibrationally excited states of the NO (C<sup>2</sup> $\Pi$ ,  $\nu$ ) fragment, and one photon ionization of NO (C<sup>2</sup> $\Pi_{1/2}$ ,  $\nu$ ) into NO<sup>+</sup> (X<sup>1</sup> $\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) at fixed vibrational quantum number. Assuming a prompt dissociation, this process would produce fragments with a maximum recoil energy of about 2.87

eV and an electron energy of  $E_e \approx 0.32$  eV, corresponding to the difference between the photon energy and the energy gap between the  $\nu = 0$  origins of the  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) ionic (9.26 eV) and  $\text{NO}$  ( $C^2\Pi$ ) Rydberg (6.46 eV) states [55]. In such a scheme, the RFPAD would result from MF electron emission from the incipient  $\text{NO}$  ( $C^2\Pi$ ) molecule [56] remaining space fixed after prompt dissociation from the four-photon aligned  $\text{NO}_2$  molecule, influenced by the presence of the nearby O atom [23]. However, the rather complex vibrational structure of peak A in the MPDI PE energy spectrum indicating the excitation of bending and stretching modes and the comparable MPDI and MPI PE spectra favors the proposed interpretation of ionization into the  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma^+_{g,\nu_1,\nu_2,\nu_3}$ ) state, followed by one-photon induced geometry selective dissociation. On the other hand the RFPAD analysis supports the interpretation in terms of photoionization of  $\text{NO}_2$  excited states.

## 9. Conclusion

In this paper we have reported a general analytical expression for the recoil frame photoelectron angular distribution (RFPAD) for multiphoton ionization of a small polyatomic molecule, where the  $n$  photon reaction results from  $(n-1)$  photon bound-to-bound transitions plus photoionization of a molecular excited state. Taking advantage of the measured  $\phi_e$  azimuthal dependence of the RFPAD, the expression is expanded in recoil frame azimuthal harmonics (RFAH). The  $R_K^{(n,\text{RF})}(\chi, \theta_e)$  RFAH bidimensional histograms allow for a sensitive comparison of experimental and theoretical observables and therefore a sensitive probe of the bound-to-bound reaction pathway and the dipole matrix elements characterizing photoionization of the excited state. A more quantitative comparison relying on the  $J(\chi)$  and  $G(\theta)$  one dimensional functions is provided by the principal component analysis (PCA) of the RFAHs.

One-color multiphoton ionization of the  $\text{NO}_2$  molecule of  $C_{2v}$  (or  $C_s$ ) symmetry induced by 400 nm femtosecond laser pulses has been selected as a prototype reaction for this study. The motivation is to take advantage of the advanced modelization of the RFPADs as well as of recent calculations including electronic correlations and autoionizing states to elucidate some aspects of the photodynamics of  $\text{NO}_2$ , such as the role of Rydberg states in electron and nuclear coupled dynamics involving vibronic coupling and/or conical intersections. Analyzing all steps from MFPADs in the molecular frame built on the symmetry axes of the molecule, up to the 5-photon RFPADs, enables us to trace and tentatively interpret the origin of significant emission anisotropies in the recoil frame. The proposed reaction mechanisms provide a coherent picture of the experimental findings. Although all features are not yet well reproduced by the reported calculations, reasonable predictions are achieved: future calculations at different geometries and involving additional coupled channels will be performed soon. As for experiments, excitation energies have been extended recently in the 430 nm-375 nm wavelength range [57]: these results will be reported in a forthcoming publication. Finally, it would be of interest to perform time resolved experiments within the 100 fs time window corresponding to the typical duration of the lasers used in this generation of experiments, using e.g., a few fs pump pulse in the UV range exciting one of the  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$  or  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}]$  Rydberg series and a probe pulse delayed by few fs, in order to probe the dynamics involving both the linear and bent geometries.

## Aknowledgements

The authors gratefully acknowledge P. Billaud and Y. J. Picard for their contribution to experiments, S. Damoy, C. Lacan and E. Bouisset from ISMO for their technical support, O. Gobert, J.F. Hergott and the SPAM Laser team members for operating the PLFA laser platform and B. Carré and P. Breger for helpful discussions. We are very grateful to L. Nahon, DESIRS beamline director, and G. Garcia, DESIRS beamline scientist, for a fruitful cooperation, J. F. Gil for technical support and the SOLEIL general staff for operating smoothly the facility.

The support of the PICS (Programme International de Coopération Scientifique CNRS No. 2008-046T) and the Triangle de la Physique (High Rep Image No. 2010-078T, MOF-MPI No. 2013-0569T) is gratefully acknowledged. The SOFOCKLE femtosecond laser is supported by ANR (Agence Nationale de la Recherche, projet Image Femto, N°. ANR-07-BLAN-0162-01). The research leading to these results performed at PLFA laser platform has received funding from LASERLAB-EUROPE (grant agreement n° 284464, EC's Seventh Framework Programme).

We acknowledge the support of the Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, Office of Science, US Department of Energy and of the R. A. Welch Foundation (Houston, TX) under grant A-1020. Work at LBNL was performed under the auspices of the US DOE under Contract DE-AC02-05CH11231. This work was also supported by the Texas A&M University Supercomputing Facility.

## References

- [1] Reid K L 2012 Photoelectron angular distributions: developments in applications to isolated molecular systems *Mol. Phys.* **110** 131–47
- [2] Doweck D and Lucchese R R 2012 Photoionization Dynamics: Photoemission in the Molecular Frame of Small Molecules Ionized by Linearly and Elliptically Polarized Light *DYNAMICAL PROCESSES IN ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS* vol Chapter 3 (G. Ogurtsov and D. Doweck) pp 57–95
- [3] Hansen J L, Stapelfeldt H, Dimitrovski D, Abu-samha Mahmoud, Martiny C P J and Madsen L B 2011 Time-Resolved Photoelectron Angular Distributions from Strong-Field Ionization of Rotating Naphthalene Molecules *Phys. Rev. Lett.* **106** 073001
- [4] Rouzée A, Kelkensberg F, Siu W K, Gademann G, Lucchese R R and Vrakking M J 2012 Photoelectron kinetic and angular distributions for the ionization of aligned molecules using a HHG source *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45** 074016
- [5] Suzuki Y-I, Tang Y and Suzuki T 2012 Time–energy mapping of photoelectron angular distribution: application to photoionization stereodynamics of nitric oxide *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 7309–20
- [6] Hockett P, Staniforth M, Reid K L and Townsend D 2009 Rotationally Resolved Photoelectron Angular Distributions from a Nonlinear Polyatomic Molecule *Phys. Rev. Lett.* **102** 253002
- [7] Saito N, Fanis A D, Kubozuka K, Machida M, Takahashi M, Yoshida H, Suzuki I H, Cassimi A, Czasch A, Schmidt L, Dörner R, Wang K, Zimmermann B, McKoy V, Koyano I and Ueda K 2003 Carbon K-shell photoelectron angular distribution from fixed-in-space CO<sub>2</sub> molecules *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36** L25
- [8] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L P H and Schmidt-Böcking H 2003 Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [9] Lafosse A, Lebech M, Brenot J C, Guyon P M, Jagutzki O, Spielberger L, Vervloet M, Houver J C and Doweck D 2000 Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the VUV range: Strong anisotropies in electron emission from spatially oriented NO molecules *Phys. Rev. Lett.* **84** 5987–90
- [10] Bisgaard C Z, Clarkin O J, Wu G, Lee A M, Geßner O, Hayden C C and Stolow A 2009 Time-resolved molecular frame dynamics of fixed-in-space CS<sub>2</sub> molecules *Science* **323** 1464–8
- [11] Hockett P, Bisgaard C Z, Clarkin O J and Stolow A 2011 Time-resolved imaging of purely valence-electron dynamics during a chemical reaction *Nat. Phys.* **7** 612–5
- [12] Fischer A, Sperl A, Cörlin P, Schönwald M, Rietz H, Palacios A, González-Castrillo A, Martín F, Pfeifer T, Ullrich J, Senftleben A and Moshhammer R 2013 Electron Localization Involving Doubly Excited States in Broadband Extreme Ultraviolet Ionization of H<sub>2</sub> *Phys. Rev. Lett.* **110** 213002
- [13] Cryan J P, Glowonia J M, Andreasson J, Belkacem A, Berrah N, Blaga C I, Bostedt C, Bozek J, Buth C, DiMauro L F, Fang L, Gessner O, Guehr M, Hajdu J, Hertlein M P, Hoener M, Kornilov O, Marangos J P, March A M, McFarland B K, Merdji H, Petrović V S, Raman C, Ray D, Reis D, Tarantelli F, Trigo M, White J L, White W, Young L, Bucksbaum P H and Coffee R N 2010 Auger Electron Angular Distribution of Double Core-Hole States in the Molecular Reference Frame *Phys. Rev. Lett.* **105** 083004
- [14] Neidel C, Klei J, Yang C-H, Rouzée A, Vrakking M J J, Klünder K, Miranda M, Arnold C L, Fordell T, L’Huillier A, Gisselbrecht M, Johnsson P, Dinh M P, Suraud E, Reinhard P-G, Despré V, Marques M A L and Lépine F 2013 Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale *Phys. Rev. Lett.* **111** 033001
- [15] Lucchese R R, Lafosse A, Brenot J C, Guyon P M, Houver J C, Lebech M, Raseev G and Doweck D 2002 Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distributions of spatially oriented linear molecules *Phys. Rev. A* **65** 020702
- [16] Lebech M, Houver J C, Lafosse A, Doweck D, Alcaraz C, Nahon L and Lucchese R R 2003 Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization *J. Chem. Phys.* **118** 9653–63

- [17] Toffoli D, Lucchese R R, Lebech M, Houver J C and Doweck D 2007 Molecular frame and recoil frame photoelectron angular distributions from dissociative photoionization of NO<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **126**
- [18] Ruf H, Handschin C, Ferre A, Thire N, Bertrand J B, Bonnet L, Cireasa R, Constant E, Corkum P B, Descamps D, Fabre B, Larregaray P, Mevel E, Petit S, Pons B, Staedter D, Woerner H J, Villeneuve D M, Mairesse Y, Halvick P and Blanchet V 2012 High-harmonic transient grating spectroscopy of NO<sub>2</sub> electronic relaxation *J. Chem. Phys.* **137**
- [19] Arasaki Y, Takatsuka K, Wang K and McKoy V 2010 Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **132**
- [20] Woerner H J, Bertrand J B, Fabre B, Higuët J, Ruf H, Dubrouil A, Patchkovskii S, Spanner M, Mairesse Y, Blanchet V, Mevel E, Constant E, Corkum P B and Villeneuve D M 2011 Conical Intersection Dynamics in NO<sub>2</sub> Probed by Homodyne High-Harmonic Spectroscopy *Science* **334** 208–12
- [21] Wilkinson I and Whitaker B J 2010 Some remarks on the photodynamics of NO<sub>2</sub> *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **106** 274–304
- [22] Davies J A, LeClaire J E, Continetti R E and Hayden C C 1999 Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics *J. Chem. Phys.* **111** 1–4
- [23] Davies J A, Continetti R E, Chandler D W and Hayden C C 2000 Femtosecond time-resolved photoelectron angular distributions probed during photodissociation of NO<sub>2</sub> *Phys. Rev. Lett.* **84** 5983–6
- [24] Vredenburg A, Roeterdink W G and Janssen M H M 2008 Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging of multiphoton multichannel photodynamics in NO<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **128**
- [25] Elkharrat C, Picard Y J, Billaud P, Cornaggia C, Garzella D, Perdrix M, Houver J C, Lucchese R R and Doweck D 2010 Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO<sub>2</sub> Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy *J. Phys. Chem. A* **114** 13288–13288
- [26] Marggi Poullain S, Veyrinas K, Billaud P, Lebech M, Picard Y J, Lucchese R R and Doweck D 2013 The role of Rydberg states in photoionization of NO<sub>2</sub> and (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) ion pair formation induced by one VUV photon *J. Chem. Phys.* **139** 044311
- [27] Elkharrat C 2010 *Dynamique de photoionisation et de photofragmentation de petites molécules non linéaires* (Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud)
- [28] Lebech M, Houver J C and Doweck D 2002 Ion-electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses *Rev. Sci. Instrum.* **73** 1866–74
- [29] Li W B, Montuoro R, Houver J C, Journal L, Haouas A, Simon M, Lucchese R R and Doweck D 2007 Photoemission in the NO molecular frame induced by soft-x-ray elliptically polarized light above the N(1s)(-1) and O(1s)(-1) ionization thresholds *Phys. Rev. A* **75**
- [30] Jagutzki O, Mergel V S, Ullmann-Pfleger K, Spielberger L, Meyer U, Dörner R and Schmidt-Böcking H 1998 Fast Position and Time Resolved Read-Out of Micro-Channelplates with Delay-Line Technique for Single Particle and Photon Detection *Imaging Spectrosc. IV Proc. Int. Symp. Opt. Sci. Eng. Instrum. Proc. SPIE* **3438** 322–34  
RoentDek Handels GmbH
- [31] Richard-Viard M, Delboulbé A and Vervloet M 1996 Experimental study of the dissociation of selected internal energy ions produced in low quantities: application to N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ions in the Franck-Condon gap and to small ionic water clusters *Chem. Phys.* **209** 159–67
- [32] Guyétand O, Gisselbrecht M, Huetz A, Agostini P, Carré B, Breger P, Gobert O, Garzella D, Hergott J-F, Tcherbakoff O, Merdji H, Bougeard M, Rottke H, Böttcher M, Ansari Z, Antoine P and DiMauro L F 2008 Complete momentum analysis of multi-photon photo-double ionization of xenon by XUV and infrared photons *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41** 065601
- [33] Lucchese R R, Raseev G and McKoy V 1982 Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen *Phys. Rev. A* **25** 2572–87
- [34] Gianturco F, Lucchese R and Sanna N 1994 Calculation of Low-Energy Elastic Cross-Sections for Electron-Cf<sub>4</sub> Scattering *J. Chem. Phys.* **100** 6464–71
- [35] Natalense A P P and Lucchese R R 1999 Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF<sub>6</sub> *J. Chem. Phys.* **111** 5344–8

- [36] Dunning Jr T H 1989 Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [37] Kendall R A, Dunning Jr T H and Harrison R J 1992 Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- [38] Petsalakis I D, Theodorakopoulos G and Child M S 2001 The Rydberg states of NO<sub>2</sub>: Vibrational autoionization of the nd sigma states *J. Chem. Phys.* **115** 10394–403
- [39] Rescigno T N and Orel A E 1991 Continuum basis functions in the complex Kohn variational method *Phys. Rev. A* **43** 1625
- [40] Rescigno T N, Lengsfeld III B H and McCurdy C W 1995 The Incorporation of Modern Electronic Structure Methods in Electron-Molecule Collision Problems: Variational Calculations Using the Complex Kohn Method *Modern Electronic Structure Theory Part I* vol Chapter 9 (World Scientific) pp 501–89
- [41] Werner H-J, Knowles P J, Knizia G, Manby F R, Schütz M, Celani P, Korona and Manby 2003 *Molpro: a package of ab-initio programs* (version 2009.1)
- [42] Lengsfeld III B H and Rescigno T N 1991 Electron-molecule close coupling with correlated target wave functions: Application to impact dissociation of F 2 *Phys. Rev. A* **44** 2913
- [43] Rescigno T N and Orel A E 2013 Theoretical study of excitation of the low-lying electronic states of water by electron impact *Phys. Rev. A* **88** 012703
- [44] Baltzer P, Karlsson L, Wannberg B, Holland D M P, MacDonald M A, Hayes M A and Eland J H D 1998 An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of the NO<sub>2</sub> molecule *Chem. Phys.* **237** 451–70
- [45] Eland J H D and Karlsson L 1998 Dissociative photoionisation of NO<sub>2</sub> up to 26 eV *Chem. Phys.* **237** 139–48
- [46] Irimia D, Petsalakis I D, Theodorakopoulos G and Janssen M H M 2010 Coherent Oscillatory Femtosecond Dynamics in Multichannel Photodynamics of NO<sub>2</sub> Studied by Spatially Masked Electron Imaging *J. Phys. Chem. A* **114** 3157–66
- [47] Schick C P and Weber P M 2001 Ultrafast dynamics in superexcited states of phenol *J. Phys. Chem. A* **105** 3725–34
- [48] Gosselin J L and Weber P M 2005 Rydberg fingerprint spectroscopy: a new spectroscopic tool with local and global structural sensitivity *J. Phys. Chem. A* **109** 4899–904
- [49] Blanchet V, Raffael K, Turri G, Chatel B, Girard B, Garcia I A, Wilkinson I and Whitaker B J 2008 Time-dependent photoionization of azulene: Competition between ionization and relaxation in highly excited states *J. Chem. Phys.* **128** 164318
- [50] Hemberger P, Köhler J, Fischer I, Piani G, Poisson L and Mestdagh J-M 2012 Femtosecond dynamics of cyclopropenylidene, c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 6173–8
- [51] Bigio L, Tapper R and Grant E 1984 The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation *J. Phys. Chem.* **88** 1271–3
- [52] Tapper R, Whetten R, Ezra G and Grant E 1984 The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation *J. Phys. Chem.* **88** 1273–5
- [53] Knickelbein M, Haber K, Bigio L and Grant E 1986 High-Resolution 2-Photon Spectroscopy of the NO<sub>2</sub> 3p-Sigma-2-Sigma+u(000) Rydberg State *Chem. Phys. Lett.* **131** 51–5
- [54] Form N T, Whitaker B J, Poisson L and Soep B 2006 Time-resolved photoion and photoelectron imaging of NO<sub>2</sub> *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2925–32
- [55] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure Volumen IV. Constants of diatomic molecules* (Springer US)
- [56] Wang K, Mckoy V and Rudolph H 1994 Rotationally Resolved Photoelectron-Spectra in (2+1) Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization of NO Via the C 2Pi Rydberg State *Chem. Phys. Lett.* **217** 490–6
- [57] Marggi Poullain S 2014 *Rôle des états de Rydberg dans la dynamique de photoionisation et de formation de paires d'ions (NO+, O-) de la molécule NO<sub>2</sub>: Photoémission induite par rayonnement synchrotron et impulsions lasers femtosecondes* (Orsay, France: Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud)

## IV.2 Discussion complète de la RFPAD multiphotonique

Dans cette partie, nous allons reprendre de façon détaillée la discussion sur la RFPAD multiphotonique. Pour cela, nous allons comparer les résultats expérimentaux aux résultats des calculs « one-channel » de PI d'états de Rydberg. Les calculs « two-channel » décrits dans l'article ne seront pas repris ici.

La Figure IV-1 présente l'harmonique azimutale  $R_{0,c}(\chi, \theta)$  d'ordre zéro du développement en  $\phi_e$ , mesurée pour le processus A de PID par excitation à 5 photons de  $\lambda = 397$  nm, comparée à l'histogramme bidimensionnel  $R_{0,c}(\chi, \theta)$  calculé en considérant la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), à la géométrie d'équilibre de la molécule dans l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ), et pour un chemin réactionnel [2222]. Ces diagrammes permettent de suivre l'évolution de la distribution angulaire des PE dans le référentiel de recul  $I(\theta)$ , en fonction de  $\chi_i$  la direction de la polarisation par rapport à la direction de recul, pour la RFPAD intégrée en  $\phi_e$ . On note que la section efficace des résultats expérimentaux est normalisée à la théorie.

Les deux harmoniques azimutales présentent des maxima d'intensité pour une direction de la polarisation parallèle à l'axe de recul ( $\chi_i \sim 0^\circ$  et  $180^\circ$ ). Cela est également observé sur la projection de ces histogrammes sur l'axe des abscisses, montrée sur la Figure IV-2 (a), et rend compte d'un chemin réactionnel de type [2222] qui mène à un alignement des molécules excitées. La projection sur l'axe des abscisses correspond en effet à l'intégration de la RFPAD multiphotonique sur  $(\theta_e, \phi_e)$  les deux angles polaires et azimutaux d'émission du photoélectron et correspond ainsi à la distribution angulaire de l'ion dans le référentiel du laboratoire. Celle-ci dépend du type de transitions entre états liés ayant lieu ainsi que de l'étape de photoionisation de l'état excité, comme cela a été discuté dans le chapitre III. Les différences observées sur la Figure IV-2 (a) entre le résultat expérimental et le calcul peuvent ainsi être attribuées à l'étape de photoionisation.

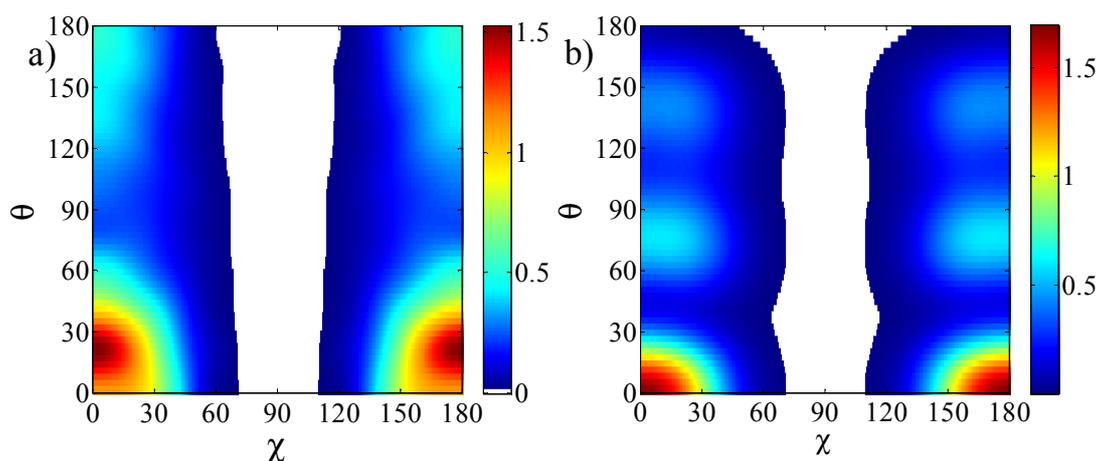


Figure IV-1 : Harmonique azimutale  $R_{0,c}(\chi, \theta)$  indépendante de  $\phi_e$  a) expérimentale issue des événements ( $\text{NO}^+$ , e) correspondant au processus A de PID par excitation à 5 photons à  $\lambda = 397$  nm, b) calculée pour la PID de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), à la géométrie d'équilibre de la molécule, en supposant un chemin réactionnel [2222].

Une forte asymétrie, observée sur les deux histogrammes bidimensionnels, reflète l'émission favorisée du photoélectron dans la direction d'émission de l'ion ( $\theta_e \sim 0^\circ$ ). L'harmonique azimutale calculée présente en plus deux autres maxima d'intensité autour de  $\theta_e \sim 70^\circ$  et  $\theta_e \sim 140^\circ$  qui ne sont pas observés expérimentalement. La Figure IV-2 (b) montre une comparaison des distributions  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  correspondant à la coupe de ces deux histogrammes pour une direction d'émission de l'ion parallèle à la direction de recul ( $\chi_i = 0^\circ$ ), obtenues à partir du résultat expérimental et théorique. Elles sont également montrées sous forme de représentation polaire sur la Figure IV-2 (d). La distribution  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  expérimentale montre deux lobes d'émission de PE autour de  $\theta_e \sim 30^\circ$ , alors que la photoionisation de l'état  $3p\sigma$  calculée est caractérisée par une émission de PE parallèle à direction d'émission de l'ion ( $\theta_e \sim 0^\circ$ ). Les deux maxima à  $\theta_e \sim 70^\circ$  et  $\theta_e \sim 140^\circ$  sont également observés.

Cette distribution  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  pour  $\chi_i = 0^\circ$  correspond à la RFPAD mesurée pour  $\phi_e = 0^\circ$ . Elle peut alors s'écrire en termes de deux fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta)$  :

$$I_{\chi_i}(\theta_e) = H_0(\chi_i) \left( F_{0,0}^{(0)}(\theta_e) + F_{0,0}^{(2)}(\theta_e) \right) \quad (\text{IV-1})$$

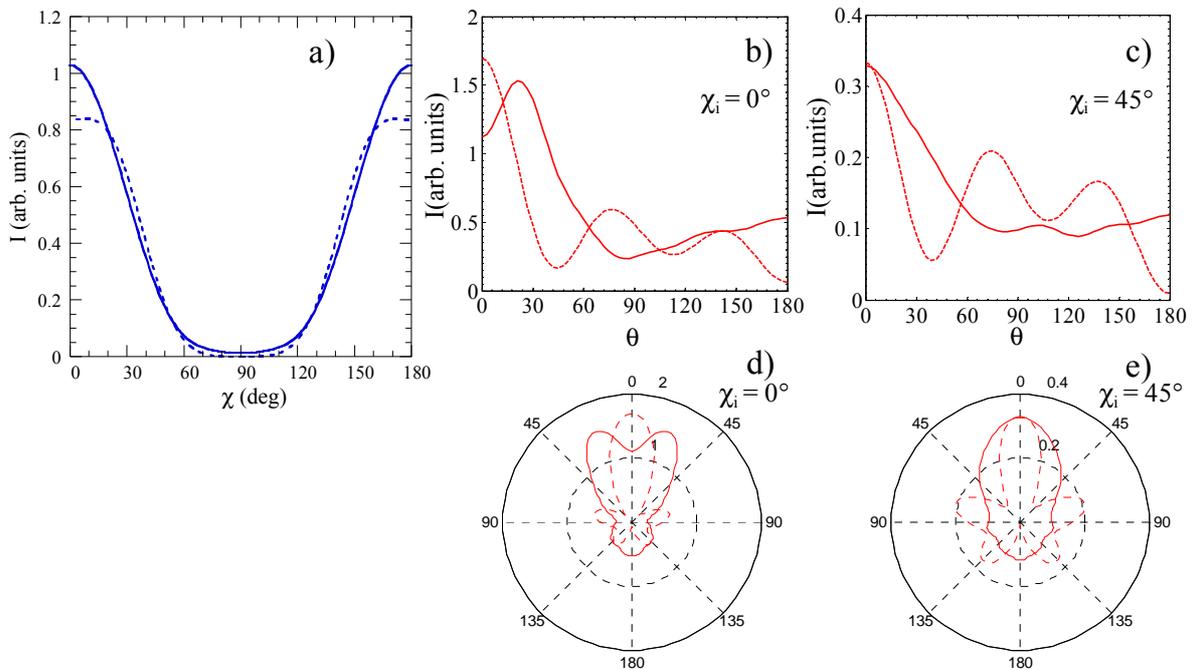


Figure IV-2 : (a) : Projections des histogrammes bidimensionnels  $R_{0,c}(\chi_p, \theta_e)$  montrés sur la Figure IV-1 sur l'axe des abscisses, correspondant au résultat expérimental (courbe bleue continue, Figure IV-1 (a)) et au résultat théorique (courbe bleue en pointillés, Figure IV-1 (b)) ; (b)-(d) : Coupes  $I_{\chi_i}(\theta_e)$ , de ces histogrammes  $R_{0,c}(\chi_p, \theta_e)$  à différentes valeurs de  $\chi_p$  sous forme de représentation 1D ((b) et (c)) et de représentation polaire ((d) et (e)) pour  $\chi_i = 0^\circ$  ((b) et (d)) et  $\chi_i = 45^\circ$  ((c) et (e)) ; pour le résultat expérimental (courbe rouge continue, Figure IV-1 (a)) et pour le résultat théorique (courbe rouge en pointillés, Figure IV-1 (b)).

Malgré l'alignement des molécules induit par les 4 transitions entre états liés, nous pouvons tracer les coupes  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  pour les directions d'émission de l'ion par rapport à la direction de polarisation de la lumière inférieures à  $\chi_i \leq 50^\circ$ . La Figure IV-2 (c) et (e) présente ainsi les distributions  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  pour  $\chi_i = 45^\circ$ . L'asymétrie « backward-forward » caractéristique du

processus est bien observée sur le résultat expérimental et théorique. Cependant, la distribution  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  mesurée expérimentalement présente une direction d'émission de PE favorisée dans la direction de recul de l'ion alors que la photoionisation de l'état  $3p\sigma$  calculée est caractérisée également par deux autres maxima à  $\theta_e \sim 70^\circ$  et  $\theta_e \sim 140^\circ$  qui sont maintenant plus intenses.

Les coupes en  $\chi_i$  de l'histogramme  $R_{0,c}(\chi_p, \theta_e)$  représentent la RFPAD intégrée sur  $\phi_e$ . Quatre fonctions  $F_{N,v}^{(L)}(\theta)$  interviennent, la distribution  $I_{\chi_i}(\theta_e)$  peut en effet s'écrire comme :

$$\begin{aligned}
 I_{\chi_i}(\theta_e) = & H_0(\chi_i)F_{0,0}^{(0)}(\theta_e) + H_0(\chi)P_2^0(\cos\chi_i)F_{0,0}^{(2)}(\theta_e) \\
 & + H_{-1}(\chi_i)P_2^1(\cos\chi_i)F_{1,-1}^{(2)}(\theta_e) \\
 & + H_{-2}(\chi_i)P_2^2(\cos\chi_i)F_{2,-2}^{(2)}(\theta_e)
 \end{aligned} \tag{IV-2}$$

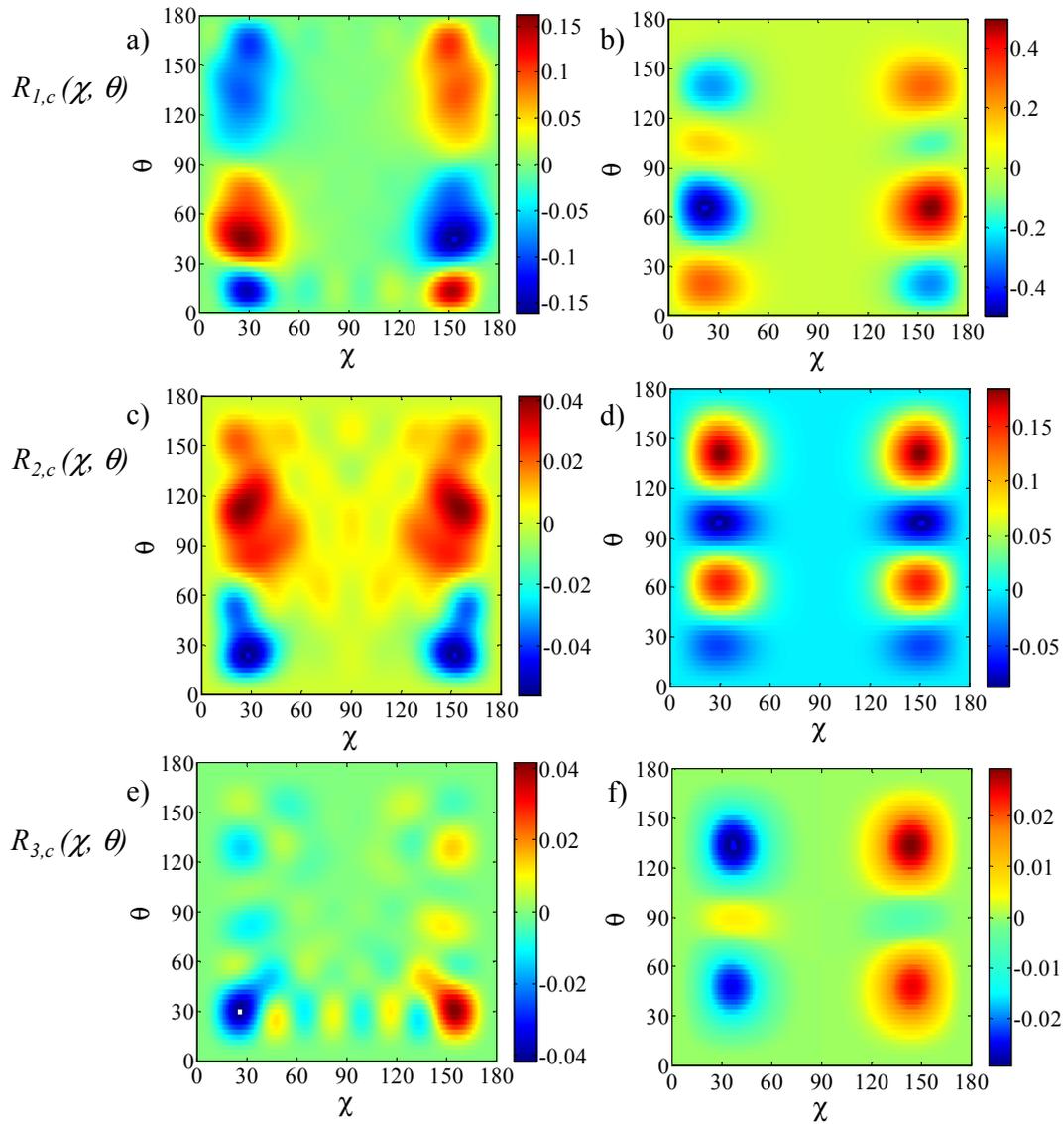


Figure IV-3 : Histogrammes bidimensionnels a-b)  $R_{1,c}(\chi_p, \theta_e)$ , c-d)  $R_{2,c}(\chi_p, \theta_e)$ , e-f)  $R_{3,c}(\chi_p, \theta_e)$ , des événements (NO<sup>+</sup>, e) : a, c, e) correspondant au processus A de PID mesuré par excitation à 5 photons à  $\lambda = 397$  nm et b, d, f) correspondant à la RFPAD calculée pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule (NO<sub>2</sub> ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2$  Å et  $\alpha = 134^\circ$ ) par excitation à 5 photons de NO<sub>2</sub>, et pour un chemin réactionnel [2222].

Les harmoniques azimutales pour  $(\nu + N) \leq 3$  sont présentées sur la Figure IV-3 mesurée pour le même processus A de PID à  $\lambda = 397$  nm, et comparées aux histogrammes calculés pour le même l'état de Rydberg  $3p\sigma$ .

On rappelle que les harmoniques azimutales d'ordre pair dans le développement en  $\phi_e$  sont symétriques par rapport au plan  $\chi_i = 90^\circ$  alors que celles d'ordre impair sont antisymétriques par rapport à ce plan. Comme nous pouvons l'observer, il existe d'importantes différences entre les harmoniques azimutales mesurées expérimentalement et celles obtenues par le calcul. Les harmoniques obtenues expérimentalement présentent une intensité maximale nettement inférieure aux harmoniques théoriques. Celles-ci sont également caractérisées par un nombre de lobes plus important. Ainsi, l'harmonique  $R_{l,c}(\chi_i, \theta)$  présente deux minima et deux maxima d'intensité pour la partie  $\chi_i \leq 90^\circ$  et pour  $\chi_i \geq 90^\circ$  alors que deux minima et un maxima sont uniquement observés sur l'harmonique expérimentale correspondante.

Nous pouvons également obtenir la RFPAD du processus multiphotonique pour différentes orientations de la direction de recul de l'ion par rapport à la polarisation de la lumière, par la somme des harmoniques azimutales. En effet, nous avons :

$$T_{fi}^{(n, \text{LPRF})}(\theta_e, \phi_e, \chi_{\text{LP}}) = \sum_{K=0}^{2(n-1)+2} R_{K,c}(\chi_{\text{LP}}, \theta_e) \cos[K(\phi_e)] \quad (\text{IV-3})$$

Avec  $K = N + \nu$  et  $\chi_i = \chi_{\text{LP}}$ , par définition.

La Figure IV-4 présente les distributions angulaires des PE dans le référentiel de recul,  $I_{\chi}(\theta_e, \phi_e)$ , pour trois orientations de la direction de la polarisation par rapport à la direction de recul de l'ion ( $\chi_i = 0^\circ$ ,  $\chi_i = 20^\circ$  et  $\chi_i = 45^\circ$ ).

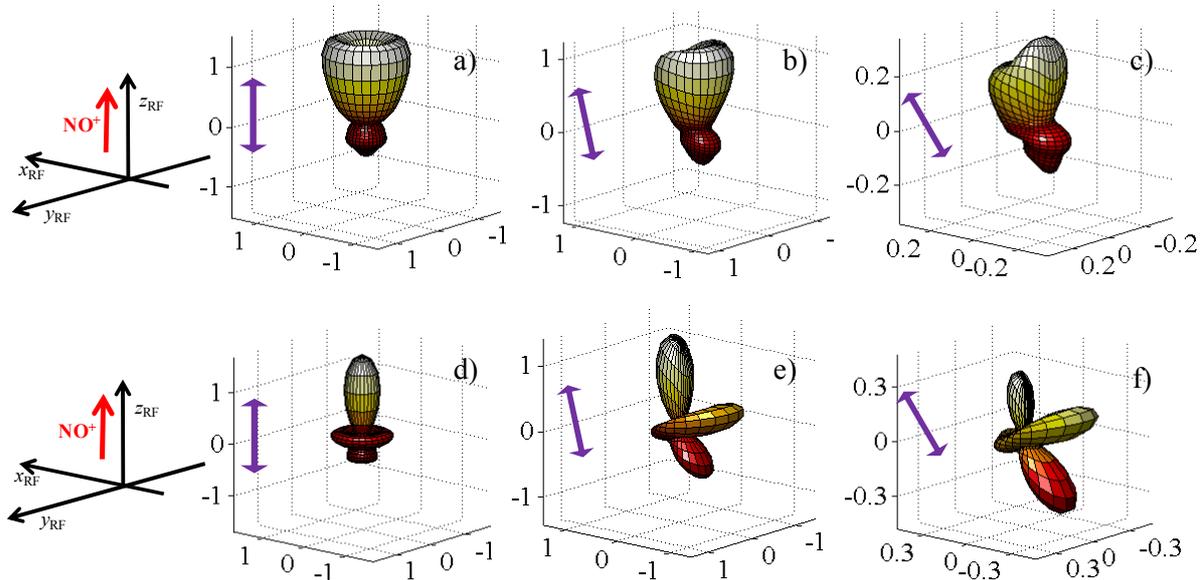


Figure IV-4 : RFPADs (a)-(c) : mesurées pour le processus A de PID mesuré par excitation à 5 photons à  $\lambda = 397$  nm ; (d)-(f) : calculées pour la PI de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dans la géométrie d'équilibre de la molécule ( $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $r = 1.2$  Å et  $\alpha = 134^\circ$ ) par excitation à 5 photons de  $\text{NO}_2$  en supposant un chemin réactionnel [2222] pour une lumière polarisée linéairement ; pour trois orientations de la polarisation définies par  $\chi_{\text{LP}}$  : a) et d)  $\chi_{\text{LP}} = 0^\circ$ , b) et e)  $\chi_{\text{LP}} = 20^\circ$  et c) et f)  $\chi_{\text{LP}} = 45^\circ$ . La polarisation est contenue dans le plan  $(z_{\text{RF}}, x_{\text{RF}})$  ( $\gamma_{\text{LP}} = 0^\circ$ ).

Comme nous pouvons l'observer, les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les calculs effectués pour la photoionisation de l'état 3pσ. L'asymétrie « backward-forward » est observée sur les RFPAD mesurées pour les trois orientations choisies de la polarisation par rapport à la direction de recul de l'ion alors que les résultats théoriques montrent une émission favorisée à des angles  $\theta_e \sim 60^\circ$  et  $\theta_e \sim 135^\circ$ , en particulier pour  $\chi_i = 45^\circ$ .

L'analyse des harmoniques azimutales en composantes principales est également réalisée, comme décrit dans le chapitre III, section II.3.2.B, permettant ainsi de réduire le nombre de paramètres décrivant l'information sur la réaction de PI contenue dans chaque harmonique. Nous obtenons les fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  et  $G(\theta)$  associées à chaque harmonique azimutale.

La Figure IV-5 présente les fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  résultant de l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales (Figure IV-1 Figure IV-3) correspondant au processus A de PID de NO<sub>2</sub> à 5 photons à 400 nm. Cinq fonctions décrivent la dépendance en  $\chi$ , lorsque le poids relatif limite est fixé à 0.1%. Cependant, nous observons que les deux fonctions extraites des composantes azimutales  $(\nu + N) = 2$  ou 3 sont de faible intensité. On rappelle que la première fonction résultant de l'analyse en composante principale (courbe bleue) correspond en fait à la projection de l'histogramme bidimensionnel sur l'axe des abscisses, c'est-à-dire à l'intégrale de l'harmonique azimutale considérée sur l'angle  $\theta_e$ .

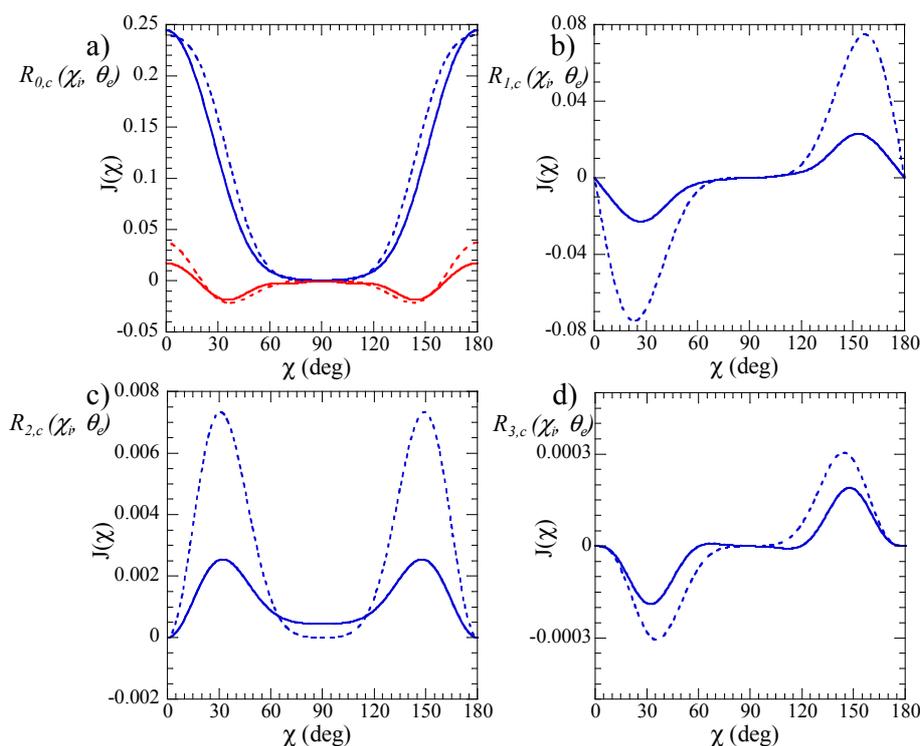


Figure IV-5 : Fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  résultant de l'analyse en composantes principales de chaque harmonique azimutale (pour  $K = (N+\nu) = 0$  à 3, (a) à (d), respectivement), mesurées pour la PID de NO<sub>2</sub> à 5 photons à 400 nm (processus A) (courbes continues) et calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg 3pσ à la géométrie d'équilibre et pour un chemin réactionnel [2222] (courbes en pointillés). La première composante est représentée par une courbe bleue, la deuxième par une courbe rouge.

Les fonctions  $J(\chi)$  issues des harmoniques azimutales correspondant aux résultats expérimentaux sont comparées aux fonctions  $J(\chi)$  correspondant au calcul effectué d'ionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  pour le chemin réactionnel de type [2222], dont les harmoniques azimutales sont montrées sur les Figure IV-1 Figure IV-3. Le très bon accord observé confirme que la PID multiphotonique de  $\text{NO}_2$  a bien lieu via un chemin réactionnel de type [2222] impliquant quatre transitions de type 2 entre états liés.

Les fonctions  $G(\theta)$  résultant de l'analyse en composantes principales correspondant aux mêmes résultats expérimentaux et théoriques, sont présentées sur la Figure IV-6. Les fonctions  $G(\theta)$  de la composante azimutale d'ordre zéro dans le développement en  $\phi_e$  présentent de grandes similitudes et reflètent en particulier l'asymétrie en angle polaire  $\theta_e$  (backward-forward), observée sur l'histogramme bidimensionnel et sur la RFPAD mesurée lorsque la direction de recul est parallèle à la polarisation. Cependant, des différences plus importantes sont observées pour les autres harmoniques azimutales.

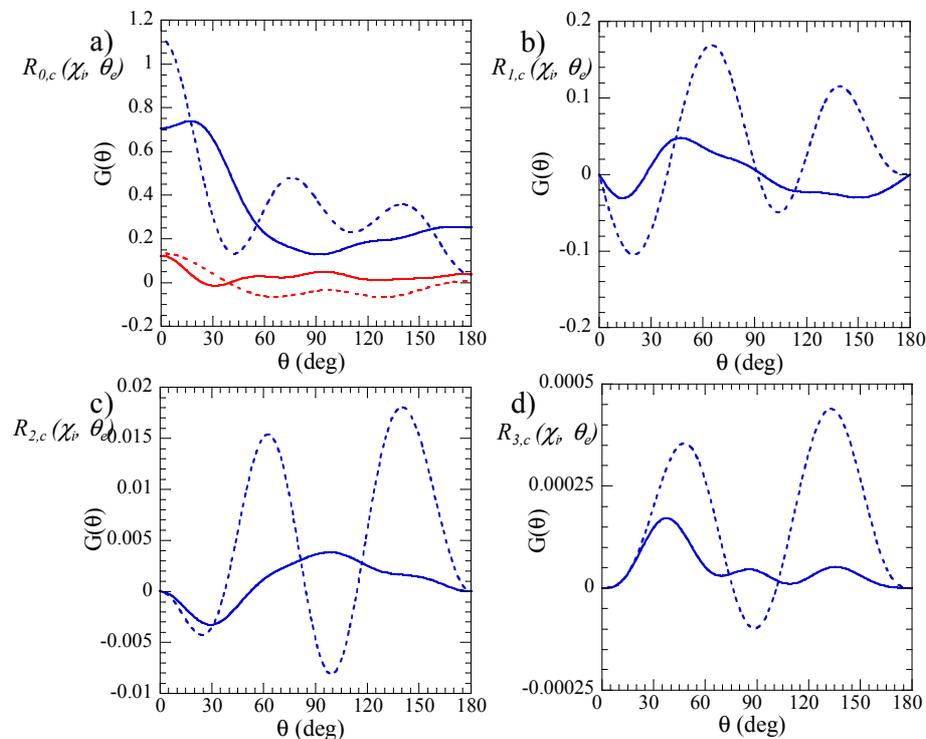


Figure IV-6 : Fonctions monodimensionnelles  $G(\theta)$  résultant de l'analyse en composantes principales de chaque harmonique azimutale (pour  $K = (N+v) = 0$  à 3, (a) à (d), respectivement), mesurées pour la PID de  $\text{NO}_2$  à 5 photons à 400 nm (processus A) (courbes continues) et calculées pour la photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  à la géométrie d'équilibre et pour un chemin réactionnel [2222] (courbes en pointillés). La première composante est représentée par une courbe bleue, la deuxième par une courbe rouge.

## Conclusion

La molécule de NO<sub>2</sub> a été choisie comme prototype dans l'étude de la dynamique électronique et nucléaire couplée ayant lieu lors de l'excitation en couche de valence d'une molécule non linéaire. Nous avons présenté dans ce chapitre une première interprétation des résultats portant sur l'ionisation multiphotonique à une couleur par impulsions lasers femtosecondes de longueur d'onde voisine de  $\lambda = 400$  nm, étudiée sur le plan expérimental dans le cadre de la thèse de C. Elkharrat [4]. Cette interprétation s'appuie aussi sur les résultats précédents de formation de paires d'ions [5], sur les expériences discutées dans le chapitre IV d'ionisation et de formation de paires d'ions par rayonnement synchrotron [6] ainsi que sur le formalisme développé dans le chapitre III pour la description des distributions angulaires de photoélectrons dans le référentiel de recul de l'ion, RFPADs.

L'analyse des observables énergétiques et angulaires mesurées suggère un chemin réactionnel similaire menant à la photoionisation dissociative et non dissociative et commun pour une part à la PID et à la formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O). Celui-ci peut être décrit comme l'absorption de trois photons qui porte la molécule dans un état excité fortement couplé aux états de Rydberg [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] convergeant vers l'état fondamental de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), suivie de l'ionisation à un photon de ces états. En utilisant le modèle proposé par le groupe de Weber [7], le spectre en PE mesuré pour les deux réactions de PID et PIND pourrait être attribué alors aux états de Rydberg 3sσ ou 3pσ ainsi que 3dσ.

L'absorption du quatrième photon porte la molécule excitée dans le continuum d'ionisation, (autour de 12.49 eV) mettant en jeu l'excitation résonante d'états de Rydberg autoionisants [R\*(4b<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>] (chap. IV), convergeant vers le premier état excité de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (a<sup>3</sup>B<sub>2</sub>), pouvant eux-mêmes se coupler aux états de Rydberg [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] vibrationnellement excités (chap. V). Ces couplages vibroniques complexes sont susceptibles de mettre en jeu l'autoionisation de la molécule NO<sub>2</sub> vers l'ion moléculaire NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) dans deux géométries principales, linéaire et pliée, impliquant la population d'états vibrationnels d'élongation et de pliage. La structure vibrationnelle de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) présente elle-même des couplages significatifs entre les différents modes d'excitation vibrationnelle [8]. Par ailleurs, les résultats obtenus dans la PI à un photon de l'état fondamental NO<sub>2</sub> (X<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) (chapitre V) ont mis en évidence une dépendance du paramètre d'asymétrie β<sub>e</sub> variant typiquement entre 0.3 et 1 en fonction de l'énergie de PE, associée à la géométrie de la molécule en termes de l'angle de pliage α. Cette dépendance est fonction de l'état initial photoionisé et reflète une évolution du caractère de l'orbitale de Rydberg. La PID peut alors être attribuée à la photodissociation d'une composante de la population de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) par absorption du cinquième photon conduisant par exemple à l'excitation de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>1</sup>B<sub>2</sub>) dont l'énergie de liaison E<sub>B</sub> est ~15 eV. Cet état se dissocie vers les deux limites L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> de façon privilégiée vers L<sub>1</sub> [9]. Dans ce schéma, du fait de la géométrie pliée des états excités de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> considérés, la photodissociation serait favorisée pour la composante de la population de l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub>, ν<sub>3</sub>) impliquant des géométries pliées. Ce schéma réactionnel proposé est aussi cohérent avec l'observation de niveaux d'élongation symétrique dans le spectre de PE correspondant aux événements (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) et à la contribution supplémentaire de niveaux de pliage dans le spectre de PE des événements de PID.

La deuxième partie de ce chapitre dédiée à l'analyse de la photoémission dans le référentiel de recul pour le processus A de PID a été réalisée en utilisant le formalisme présenté dans le Chapitre III. Elle illustre la méthode proposée mettant en jeu la décomposition en harmoniques azimutales de la RFPAD,  $I_{\chi_i}(\theta_i, \phi_i)$ , en vue d'en extraire les caractéristiques principales, ainsi que les distributions angulaires de PE,  $I_{\chi_i}(\theta_i)$ , moyennées en  $\phi_i$  pour différentes orientations de l'axe de recul. Une comparaison détaillée entre les résultats expérimentaux et les calculs de photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$  à la géométrie d'équilibre et pour un chemin réactionnel [2222], effectués par R. R. Lucchese, est présentée pour illustrer l'analyse en composantes principales introduite dans le chapitre III.

### *Références Bibliographiques*

- [1] Wayne, R. P. (ed), Chemistry of atmospheres, 2nd edition, (1993).
- [2] Rowland, F. S., and Molina, M. J., Chlorofluoromethanes in the environment, *Rev. Geophys.* **13**, 1 (1975).
- [3] Wilkinson, I., and Whitaker, B. J., Some remarks on the photodynamics of NO<sub>2</sub>, *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **106**, 274 (2010).
- [4] Elkharrat, C., Ph. D. Thesis, *Dynamique de photoionisation et de photofragmentation de petites molécules non linéaires*, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, (2010).
- [5] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [6] Marggi Poullain, S., Veyrinas, K., Billaud, P., Lebech, M., Picard, Y. J., Lucchese, R. R., et al., The role of Rydberg states in photoionization of NO<sub>2</sub> and (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) ion pair formation induced by one VUV photon, *J. Chem. Phys.* **139**, 044311 (2013).
- [7] Schick, C. P., and Weber, P. M., Ultrafast dynamics in superexcited states of phenol, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3725 (2001).
- [8] Baltzer, P., Karlsson, L., Wannberg, B., Holland, D. M. P., MacDonald, M. A., Hayes, M. A., et al., An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of the NO<sub>2</sub> molecule, *Chem. Phys.* **237**, 451 (1998).
- [9] Eland, J. H. D., and Karlsson, L., Dissociative photoionisation of NO<sub>2</sub> up to 26 eV, *Chem. Phys.* **237**, 139 (1998).



**Chapitre V. Dynamique de  
photoionisation et formation de  
paires d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) de la  
molécule  $\text{NO}_2$  par rayonnement  
synchrotron**

---

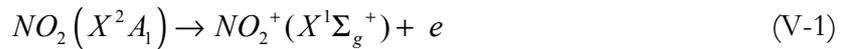
<b>Chapitre V. Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions (<math>\text{NO}^+</math>, <math>\text{O}^-</math>) de la molécule <math>\text{NO}_2</math> par rayonnement synchrotron .....</b>	<b>161</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>163</b>
<b>V.1 Spectres de Rendement d'ions .....</b>	<b>164</b>
<b>V.2 Photoionisation non dissociative .....</b>	<b>166</b>
<b>V.2.1 Spectres de photoélectrons .....</b>	<b>166</b>
V.2.1.A Région I .....	166
V.2.1.B Région II .....	168
<b>V.2.2 Distribution angulaire des photoélectrons .....</b>	<b>169</b>
<b>V.2.3 Mécanismes de photoionisation.....</b>	<b>173</b>
<b>V.3 Formation de paire d'ions .....</b>	<b>177</b>
<b>V.3.1 Distribution en énergie cinétique des fragments .....</b>	<b>178</b>
V.3.1.A Région I .....	178
V.3.1.B Région II .....	179
V.3.1.C Mécanismes de dissociation.....	179
<b>V.3.2 Distribution angulaire des photofragments .....</b>	<b>180</b>
<b>V.4 Photoionisation Dissociative.....</b>	<b>183</b>
<b>V.4.1 Corrélation en énergie électron ion .....</b>	<b>183</b>
<b>V.4.2 Distribution angulaire des ions et des électrons.....</b>	<b>187</b>
V.4.2.1 Distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire .....	187
V.4.2.2 Distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul .....	188
<b>Conclusion.....</b>	<b>191</b>
Références Bibliographiques.....	192

## Introduction

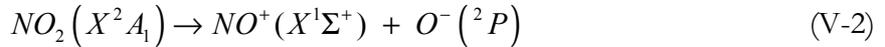
Les expériences d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  à 400 nm utilisant des impulsions femtosecondes présentées dans le chapitre IV ont motivé le travail présenté dans ce chapitre. D'une part, les chemins réactionnels discutés dans l'étude de la formation de paires d'ions induite par absorption de 4 photons [1], correspondant à une énergie d'excitation autour de 12.2-12.4 eV, ont mis en évidence le rôle possible d'états excités intermédiaires pour lesquels la configuration électronique de valence est fortement couplée avec celle d'états de Rydberg. Les séries de Rydberg impliquées peuvent être la série  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}, \nu]$  convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+ (X^1\Sigma_g^+)$ , après l'absorption de trois photons, ainsi que la série  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}, \nu_2]$  convergeant vers le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+ (a^3B_2)$ .

De plus, les résultats présentés dans le chapitre IV correspondant à la photoionisation dissociative (PID) ainsi que à la photoionisation non dissociative (PIND) respectivement par excitation à 5 et 4 photons suggèrent également le rôle de ces deux séries d'états de Rydberg.

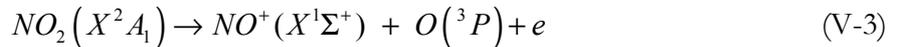
Afin de discerner la dynamique électronique et nucléaire ayant lieu après absorption de 4 photons de celle induite par absorption de 1, 2 ou 3 photons de 400 nm, nous avons décidé d'étudier cette région par excitation à un photon VUV. Trois réactions ont été étudiées: la photoionisation non dissociative :



la formation de paire d'ions



ainsi que la photoionisation dissociative



en utilisant le rayonnement synchrotron dans la région entre 10.9 et 13.5 eV.

Les réactions de PIND et de formation de paires d'ions ont été étudiées en particulier entre 10.915 et 13.09 eV ; cette gamme d'énergie correspond à la région au-dessus du seuil thermochimique de formation de paires d'ions et en-dessous du seuil vertical de PID. Des spectres de rendement d'ions mettant en évidence le rôle des états de Rydberg  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}, \nu_2]$  ont été mesurés et sont présentés dans une première partie. Ensuite, pour des énergies d'excitation choisies en résonance avec un état de Rydberg ou hors résonance, les deux réactions sont étudiées en utilisant la méthode des corrélations vectorielles. Des mesures complémentaires de PIND ont également été réalisées en utilisant le spectromètre DELICIOUSIII.

L'étude sur la réaction de PID, présentée dans la dernière partie du chapitre, a été réalisée à une énergie d'excitation  $h\nu = 13.50$  eV.

## V.1 Spectres de Rendement d'ions

La Figure V-1 présente le spectre de rendement d'ions mesuré pour les événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) et ( $\text{NO}^+$ , O) en fonction de l'énergie d'excitation, avec un pas de 10 meV dans la région entre 10.9 et 13.0 eV.

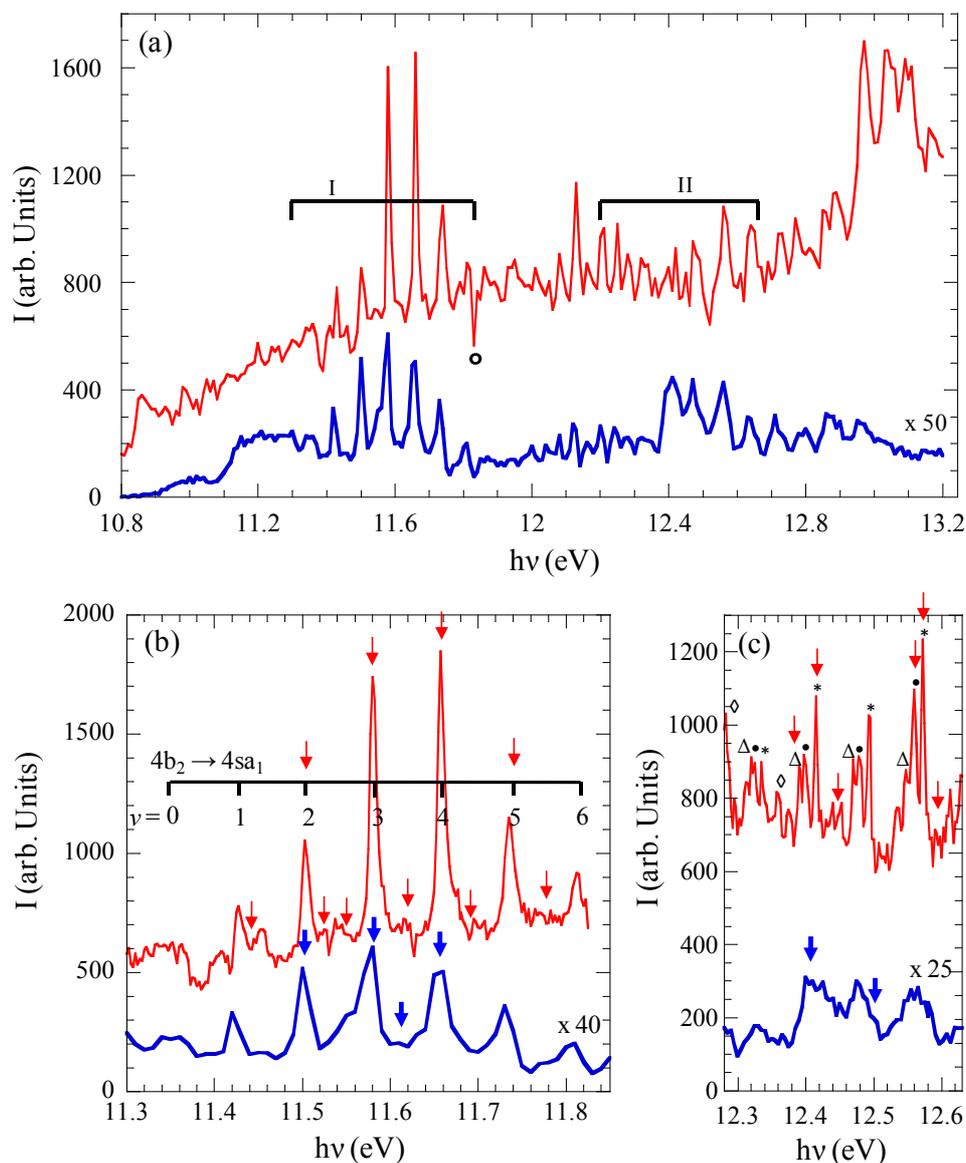


Figure V-1 : (a) Spectre de rendement d'ions des événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) et ( $\text{NO}^+$ , O) en fonction de l'énergie d'excitation mesurée avec un pas de 10 meV (courbe rouge et courbe bleue respectivement) ; le facteur d'échelle  $\times 50$  prend en compte la différence d'efficacité de détection des ions  $\text{O}^-$  ( $\sim 20\%$ ) et des électrons ( $\sim 50\%$ ). La résolution spectrale est respectivement de 7-10 meV et 14-20 meV. La raie attribuée à l'absorption de l'argon est indiquée par un cercle. Zoom du spectre de rendement d'ions mesuré, pour les événements ( $\text{NO}_2^+$ , e) la résolution spectrale est de  $\sim 5$  meV, (b) region I: entre 11.3 eV et 11.85 eV (pas de 2.5 meV et 10 meV, resp.) et (c) region II entre 12.3 eV et 12.6 eV (pas de 2.5 meV et 5 meV, resp.). Pour (b), les positions vibrationnelles  $\nu_2'$  des états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  [ $R^*(4b_2)^{-1}, \nu_2'$ ] sont attribuées en utilisant la référence [2]. Pour (c), les états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}, \nu_2'$ ] sont désignés comme suit: une étoile indique les états  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$  ( $\nu_2' = 0 - 3$ ), un point noir  $4b_2 \rightarrow 4d$  ( $\nu_2' = 4 - 7$ ), un triangle  $4b_2 \rightarrow 5d$  ( $\nu_2' = 0 - 3$ ) et un losange  $4b_2 \rightarrow 5s_{\sigma}$  ( $\nu_2' = 3, 4$ ).

## Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ ) de la molécule $\text{NO}_2$ par rayonnement synchrotron

Afin d'assurer une intensité constante et maximale du flux lors des mesures de spectres de rendement d'ions, l'onduleur OPHELIE2 est ajusté pour suivre le mouvement du monochromateur. Nous avons utilisé le réseau 200 traits/mm, caractérisé par une résolution spectrale de 0.072 nm pour une fente de sortie de 100  $\mu\text{m}$ . Sur la Figure V-1 (a), la fente de sortie utilisée étant de 200  $\mu\text{m}$ , la résolution spectrale finale varie ainsi entre 7 et 10 meV pour la PIND et entre 14 et 20 meV pour la formation de Pi. Sur les Figure V-1 (b) et (c), le spectre de rendement de ( $\text{NO}_2^+$ , e) est réalisé en utilisant une fente de sortie de 50  $\mu\text{m}$  et un pas de 2.5 meV donnant lieu à une résolution spectrale d'environ 5 meV.

Les deux voies, la PIND et la formation de Pi, sont peuplées de façon continue pour l'ensemble du spectre. On remarque le seuil d'apparition de la paire d'ions à  $\sim 10.9$  eV, en accord avec le seuil thermochimique estimé à 10.918 eV. Des structures résolues apparaissent pour les deux voies, en particulier pour deux régions d'excitation : autour de 11.5 eV et autour de 12.4 eV, nommées par la suite région I et région II, respectivement. Ces raies mettent en évidence l'excitation de niveaux vibrationnels du mode de pliage d'états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] convergeant vers le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ), en accord avec l'identification des structures observées sur le spectre d'absorption publiée par Morioka et collaborateurs [2].

Sur le spectre de rendement des événements ( $\text{NO}_2^+$ , e), nous observons pour la région I, des structures très bien résolues, séparées de 80 meV, superposées à un fond continu. Des structures ont été observées dans cette région par Dibeler *et al* [3] sur le spectre de rendement de  $\text{NO}_2^+$  mesuré et attribuées à des états autoionisants, sans assignement spécifique. Elles peuvent être attribuées à l'excitation des niveaux vibrationnels  $\nu_2=0-6$  du mode de pliage de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ), où  $4s_{a_1}$  représente l'orbitale de l'état de Rydberg de cœur ionique  $\text{NO}_2^+$  de symétrie ( $^3B_2$ ),  $4b_2$  étant l'orbitale initiale. Le spectre d'absorption de Morioka *et al* [2] présente d'autres structures dans cette région attribuées à l'excitation d'états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 3d$  ( $^3B_2$ ) dans la région I ou  $1a_2 \rightarrow 3p$  ( $^3A_2$ ) et  $4b_2 \rightarrow 3s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) dans la région 10.8-11.1 eV. Ces états ne sont pas observés ici, même lorsque nous explorons cette région avec une meilleure résolution spectrale (Figure V-1 (b)).

Si nous considérons la région II, le spectre montre des structures beaucoup plus complexes. Le contraste entre ces structures et le fond continu est moins marqué ce qui rend plus difficile l'identification. Le zoom montré sur la Figure V-1 (c), présente des raies attribuées à quatre états de Rydberg :  $4b_2 \rightarrow 5s_{a_1}$ ,  $4b_2 \rightarrow 5d$ ,  $4b_2 \rightarrow 6d$  et  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) excités dans différents niveaux vibrationnels du mode de pliage, le plus favorable étant  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$ . La séparation en énergie d'excitation est respectivement d'environ 10 meV ou 15 meV entre les états voisins  $5d$  ( $\nu_2=3$ ) et  $4d$  ( $\nu_2=7$ ), ou  $4d$  ( $\nu_2=7$ ) et  $6s_{a_1}$  ( $\nu_2=3$ ). A 12.9 eV, nous observons une forte augmentation en intensité correspondant à l'ouverture d'une nouvelle voie de PIND. Les trois raies observées sont attribuées à l'excitation des niveaux vibrationnels du mode de pliage de l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ,  $\nu = 0, 1, 2$ ), en accord avec le travail de Baltzer et collaborateurs [4].

La largeur à mi hauteur (FWHM) des pics dans la région II est de 5 meV, comparable à la résolution spectrale, alors que dans la région I, la largeur FWHM est d'environ 12 meV. Cela suggère un temps de vie d'autoionisation des états  $4b_2 \rightarrow 5s_{a_1}$ ,  $4b_2 \rightarrow 5d$ ,  $4b_2 \rightarrow 6d$  et  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) plus long dans la région II que pour l'état  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) dans la région I. Le temps de vie de ce dernier peut être estimé à partir de la largeur FWHM de l'ordre de  $\sim 30$  fs.

Le spectre de rendement des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) présente également des structures résolues dans la région I, séparées de 80 meV, attribuées à l'excitation d'états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ) vibrationnellement excités  $\nu_2'=0-6$  dans le mode de pliage. De légères différences concernant l'intensité relative des différents niveaux vibrationnels sont observées pour les deux réactions NDPI et formation de Pi. Ces raies avaient déjà été observées sur le spectre de rendement d'ions  $\text{O}^-$  mesuré par Kratzat [5,6] et montré dans le Chapitre I. Cependant, une meilleure résolution est obtenue sur le spectre mesuré ici. De plus, les épaulements observés sur le flanc gauche de ces structures sur le spectre de Pi peuvent correspondre à l'excitation des niveaux vibrationnels de pliage de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4p$  ( $\nu_2' = 0 - 4$ ).

Dans la région II (Figure V-1 (c)), le spectre met en évidence trois structures à 12.4, 12.48 et 12.55 eV, les deux premières étant bien situées aux mêmes énergies que le doublet dominant observé par Kratzat. Cependant, leur intensité est nettement moins importante par rapport au reste du spectre. Ces trois structures présentent une largeur d'environ 18 meV comparable à la résolution spectrale qui ne permet pas ici la résolution des différentes contributions de séries de Rydberg. Néanmoins, la forme des structures suggère la contribution de différents états  $4b_2 \rightarrow 4d, 5d$  ou  $6s$ .

Nous avons étudié par la suite ces deux réactions : la NDPI et la formation de Pi en utilisant la méthode des corrélations vectorielles. Pour cela, nous avons choisi des énergies d'excitation bien précises dans les deux régions d'excitation correspondant soit au maximum d'intensité d'une résonance (en résonance) soit au minimum d'intensité, entre deux résonances (hors résonance).

## V.2 Photoionisation non dissociative

### V.2.1 Spectres de photoélectrons

#### V.2.1.A Région I

Dans la région d'excitation I, nous avons étudié la PIND à différentes énergies d'excitation en résonance et hors résonance, comme indiqué sur la Figure V-1 (b) par les flèches rouges. En particulier, nous avons étudié l'excitation en résonance avec les différents niveaux vibrationnels  $\nu_2'=2 - 5$  peuplés de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ) sur la réaction.

La Figure V-2 présente les spectres de photoélectrons mesurés pour différentes énergies d'excitation: (a) en résonance avec les niveaux  $\nu_2'=2$  et 3 ainsi que hors résonance à  $h\nu = 11.55$  eV, (b) en résonance avec  $\nu_2'=4$  et hors résonance à  $h\nu = 11.62$  eV, et (c) en résonance avec  $\nu_2'=5$  ainsi que hors résonance à  $h\nu = 11.76$  eV. On note que l'ionisation hors résonance peut inclure l'ionisation directe ainsi que l'ionisation indirecte via un état dissociatif, tel que les états menant à la formation de paire d'ions, puisque les deux réactions sont peuplées pour toute la gamme d'énergie d'excitation étudiée ici, comme on l'observe sur le spectre de rendement d'ions. Sur chaque figure, les spectres sont normalisés de façon à ce que le rapport des intégrales des spectres pour une excitation en résonance et hors résonance soit cohérent avec le spectre de rendement d'ions. Le profil FC, estimé à partir des PES mesurés par Baltzer *et al* [4] dans la région en énergie de liaison  $E_B$  comprise entre 10.4 et 12.2 eV, présenté dans le Chapitre I, est

## Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ ) de la molécule $\text{NO}_2$ par rayonnement synchrotron

également présenté pour chaque spectre mesuré. La résolution énergétique estimée par des simulations Monte Carlo est d'environ  $\delta E_e \approx 60$  meV pour  $E_e \approx 0.2$  eV, lorsqu'un champ d'extraction de 15 V/cm en mode avec focalisation est utilisé.

Tous les spectres montrent une structure large s'étalant de  $E_e \approx 0$  eV, à  $E_e \approx 1$  eV, les énergies de liaison correspondantes sont incluses dans la région de FC associée à l'état fondamental de la molécule.

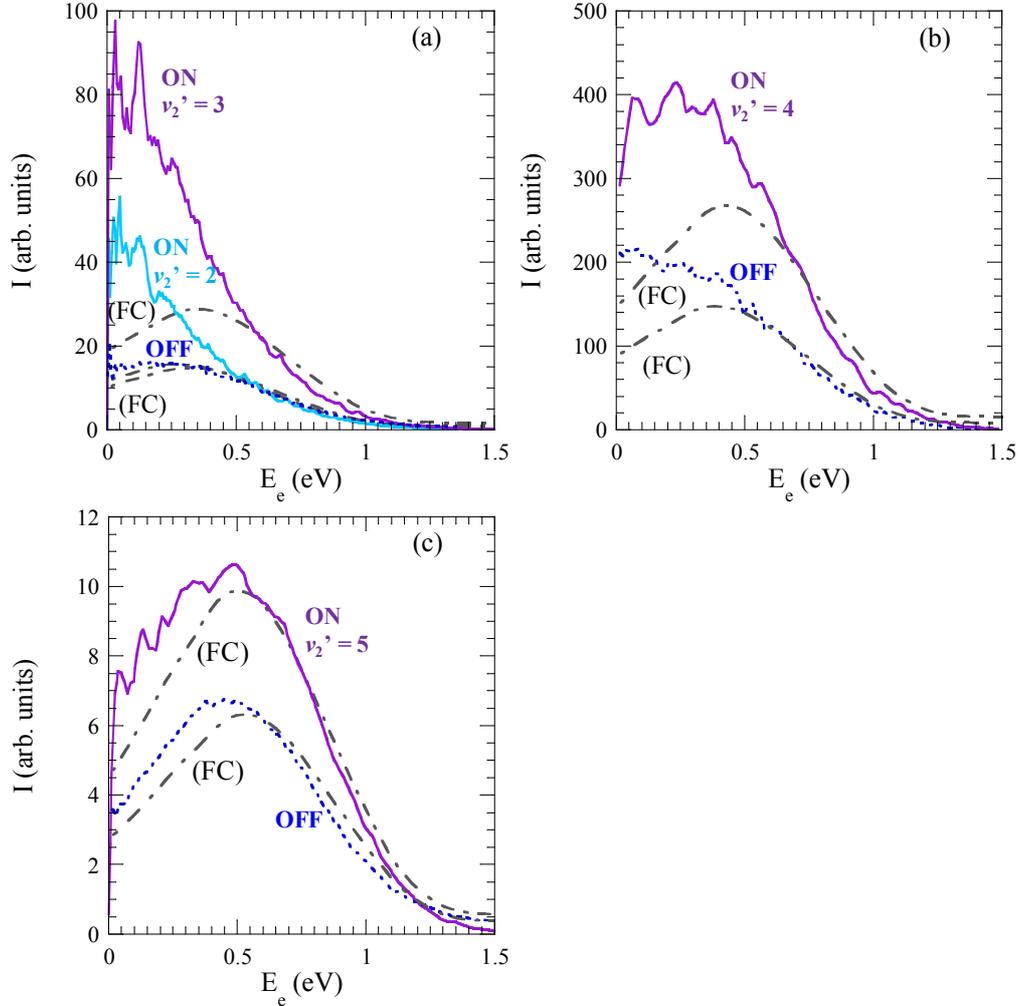


Figure V-2 : Spectre de PE des événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ ,  $e$ ) mesuré dans la région I à (a)  $h\nu = 11.50$  eV (courbe cyan en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ),  $v_2' = 2$ ),  $h\nu = 11.58$  eV (courbe mauve en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ),  $v_2' = 3$ ) et  $h\nu = 11.55$  eV (courbe bleu, hors résonance) (b)  $h\nu = 11.66$  eV (courbe mauve en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ),  $v_2' = 4$ ) et  $h\nu = 11.62$  eV (courbe bleu, hors résonance) et (c)  $h\nu = 11.74$  eV (courbe mauve en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ ),  $v_2' = 5$ ) et  $h\nu = 11.76$  eV (courbe bleu, hors résonance). Les spectres en résonance (ON) pour (a) et (c) ont été obtenus sur le dispositif DELICIOUSIII ( $V_{\text{rep}} = 300$  V), les autres spectres ont été enregistrés en utilisant CV40 ( $E_{\text{ext}} = 15$  V/cm avec focalisation).

Pour une excitation à  $h\nu = 11.62$  eV (hors résonance, Figure V-2 (b)), la forme du spectre est comparable au profil FC pour des énergies  $E_e \geq 0.5$  eV, où  $E_e^{(\text{FC})} \approx 0.5$  eV correspond à l'énergie de PE au centre de la région de FC défini par une énergie de liaison  $E_B^{(\text{FC})} \approx 11.2$  eV. Cependant, pour la partie en énergie  $E_e = 0-0.5$  eV, le spectre dévie par rapport au profil FC. Lorsque l'excitation est en résonance avec l'état  $v_2' = 4$ , la forme du spectre reste identique. La

probabilité d'ionisation augmente d'un facteur d'environ 2.3 pour l'ensemble des  $E_e$ . L'autoionisation de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1 (^3B_2) \nu_2' = 4$  vers l'état  $NO_2^+ (X ^1\Sigma_g^+)$  a ainsi lieu avec la même fonction de probabilité que lors d'une excitation hors résonance. Des structures partiellement résolues sont observées sur les deux spectres, espacées d'environ 160 meV et peuvent être attribuées à des niveaux vibrationnels dans le mode d'élongation symétrique de l'état  $NO_2^+ (X ^1\Sigma_g^+)$ . Le mode de vibration d'élongation symétrique pourrait donc jouer un rôle dans l'ionisation pour les énergies de liaison  $E_B^{(FC)} \geq 11.2$  eV.

Pour une excitation à  $h\nu = 11.55$  eV (hors résonance, Figure V-2 (a)), le PES montre un maximum autour de  $E_e \approx 0.35$  eV, correspondant à une énergie de liaison de  $E_B \approx 11.2$  eV, le centre de la zone de FC. Comme à  $h\nu = 11.62$  eV, nous observons une déviation du spectre de PE par rapport à la distribution FC pour les énergies  $E_e \leq 0.35$  eV, c'est à dire  $E_B \geq E_B^{(FC)} (= 11.2$  eV). Lorsque l'énergie est en résonance avec les niveaux vibrationnels  $\nu_2' = 2$  et 3, la probabilité d'ionisation augmente d'environ 1.5 et 2.4 respectivement. Nous observons un changement important de la forme du spectre. L'émission de PE de  $E_e \leq 0.5$  eV est très favorisée avec un maximum pour les électrons de seuil. L'autoionisation des états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1 (^3B_2) \nu_2' = 2$  et 3 vers l'état  $NO_2^+ (X ^1\Sigma_g^+)$  est caractérisée par une fonction de probabilité différente que lors d'une excitation hors résonance. Des structures résolues séparées de  $\Delta E = 80$  meV sont observées, lorsque l'excitation est en résonance et sont attribuées à des niveaux vibrationnels du mode de pliage de l'état  $NO_2^+ (X ^1\Sigma_g^+)$ . Le mode de vibration de pliage pourrait donc jouer un rôle, pour les énergies de liaison  $E_B^{(FC)} \geq 11.2$  eV, dans l'autoionisation des états  $4b_2 \rightarrow 4sa_1 (^3B_2) \nu_2' = 2$  et 3, favorisant la production d'électrons de seuil.

Finalement, lorsque l'énergie d'excitation est choisie en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1 (^3B_2) \nu_2' = 5$  ainsi que hors résonance à  $h\nu = 11.76$  eV, le spectre de photoélectron respecte bien le profil FC. Lors de l'excitation en résonance, la probabilité d'ionisation augmente d'un facteur d'environ 1.5 et la fonction de probabilité n'est pas modifiée. Ce résultat reflète l'autoionisation dans la région de FC associée à l'état fondamental de la molécule. Des structures partiellement résolues sont également observées. Cependant, elles ne peuvent pas être attribuées à un seul mode de vibration de l'état  $NO_2^+ (X ^1\Sigma_g^+)$ .

### V.2.1.B Région II

La Figure V-3 (a) présente les spectres de PE mesurés à trois énergies d'excitation différentes dans la région II: pour  $h\nu \approx 12.39$  eV (en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 5d (^3B_2) \nu_2' = 1$ ),  $h\nu \approx 12.41$  eV (en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 6sa_1 (^3B_2) \nu_2' = 1$ ) et pour  $h\nu \approx 12.44$  eV (hors résonance), avec un champ d'extraction de 25 V/cm en mode avec focalisation. Malgré la forte densité d'états de Rydberg dans cette région d'excitation, l'utilisation d'une fente de sortie  $F_2 = 40 \mu\text{m}$ , correspondant à une résolution spectrale de l'ordre de 3-4 meV, permet de choisir sélectivement une énergie d'excitation en résonance avec un seul état de Rydberg.

La probabilité de PIND augmente d'un facteur 1.3 ou 1.15 lorsque l'excitation est respectivement en résonance avec un état de Rydberg  $6sa_1$  ou  $5d$ . La résolution en énergie estimée par les simulations de type Monte-Carlo est de  $\delta E_e \approx 80$  meV et 200 meV pour  $E_e \approx 0.2$

eV et 1.2 eV respectivement. Les spectres (Figure V-3 (a)) présentent une structure large (pic A) qui s'étend entre  $0.4 \text{ eV} \leq E_e \leq 1.5 \text{ eV}$ , reflétant l'ionisation vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) dans les limites de la région FC associée à l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ). Cependant, un pic supplémentaire (pic B) est observé à des énergies de seuil,  $E_e \leq 0.4 \text{ eV}$ , dont l'intensité augmente fortement lors de l'excitation en résonance. Pour une excitation en résonance avec l'état  $5d$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 1$ , la probabilité d'ionisation augmente uniquement pour les électrons de seuil alors que pour une excitation en résonance avec l'état  $6s_{a_1}$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 1$ , cette probabilité augmente pour l'ensemble des photoélectrons d'énergie  $E_e \leq 1.2 \text{ eV}$  avec  $E_e^{(\text{FC})} = 1.2 \text{ eV}$ .

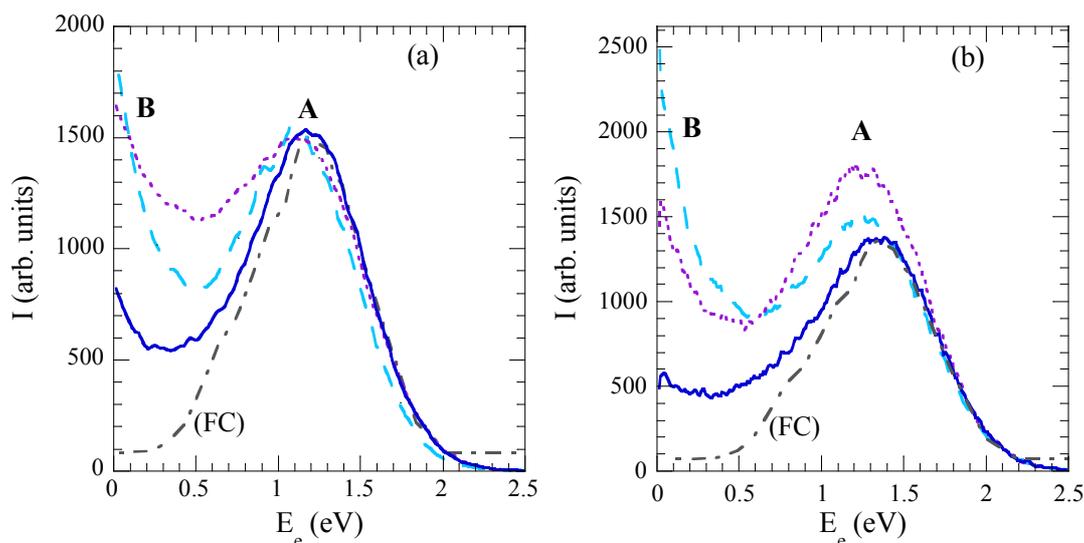


Figure V-3 : Spectres de PE des événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ ,  $e$ ) mesuré dans la région II à (a)  $h\nu = 12.39 \text{ eV}$  (courbe cyan, en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 5d$  ( ${}^3B_2$ )),  $h\nu = 12.41 \text{ eV}$  (courbe mauve, en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 6s$  ( ${}^3B_2$ )) et  $h\nu = 12.44 \text{ eV}$  (courbe bleue, hors résonance); (b)  $h\nu = 12.56 \text{ eV}$  (courbe cyan, en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 4d$  ( ${}^3B_2$ )),  $h\nu = 12.57 \text{ eV}$  (courbe mauve, en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$  ( ${}^3B_2$ )) et  $h\nu = 12.59 \text{ eV}$  (courbe bleue, hors résonance) en utilisant un champ d'extraction  $E_{\text{ext}} = 25 \text{ V/cm}$  en mode avec focalisation.

Un comportement très similaire est observé pour les spectres de PE mesurés à des énergies d'excitation:  $h\nu = 12.56 \text{ eV}$  (en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4d$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 7$ ),  $h\nu = 12.57 \text{ eV}$  (en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 6s_{a_1}$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 3$ ) et  $h\nu = 12.59 \text{ eV}$  (hors résonance), présentés Figure V-3 (b). En effet, deux structures sont observées : l'ionisation dans la région de FC (pic A) et un pic supplémentaire correspondant à des électrons de seuil (pic B). Cependant, lorsque l'énergie d'excitation est choisie en résonance, l'augmentation de la probabilité d'ionisation est partagée de façon plus équitable entre les deux pics en particulier pour l'état  $6s_{a_1}$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 3$ .

## V.2.2 Distribution angulaire des photoélectrons

L'histogramme bidimensionnel ( $E_e$ ,  $\chi_e$ ), Figure V-4, présente les événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ ,  $e$ ) en fonction de l'énergie de PE, selon l'axe des abscisses et l'angle d'émission du PE par rapport à la polarisation de la lumière, selon l'axe des ordonnées pour une mesure réalisée à  $h\nu = 12.39 \text{ eV}$ , en résonance avec l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 5d$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 1$ .

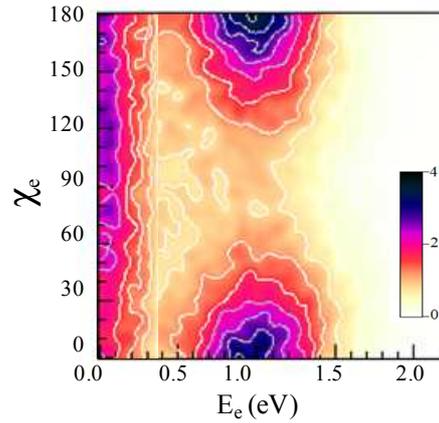


Figure V-4 : L'histogramme bidimensionnel ( $E_e$ ,  $\chi_e$ ) des événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) pour une énergie d'excitation de  $h\nu = 12.39$  eV et un champ d'extraction de 25 V/cm en mode avec focalisation.

Pour des énergies de PE comprises entre  $0.4 \text{ eV} \leq E_e \leq 1.5 \text{ eV}$ , associées avec le pic A, cet histogramme montre une émission du PE favorisée pour des angles polaires autour de  $\chi_e = 0^\circ$  et  $180^\circ$ , c'est-à-dire dans une direction parallèle à la polarisation de la lumière, caractérisée par une valeur positive du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$ . Lorsque nous considérons des énergies inférieures à  $E_e \leq 0.4 \text{ eV}$ , associées à la formation d'électrons de seuil, l'émission est quasi isotrope, correspondant à de faibles valeurs de  $\beta_e$ . La Figure V-5 (a) montre l'évolution du paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie de PE obtenu par fit de l'histogramme ( $E_e$ ,  $\chi_e$ ), pour huit énergies d'excitation différentes parmi celles considérées précédemment.

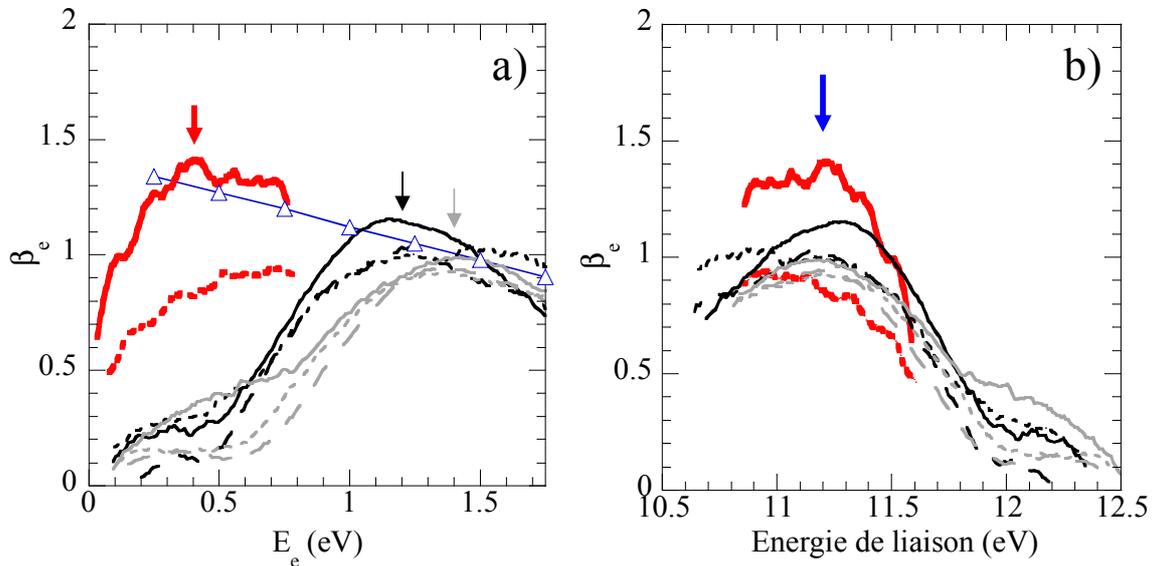


Figure V-5 : Evolution du paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie de PE (a) et en fonction de l'énergie de liaison (b) pour les événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) mesurés à  $h\nu = 11.66$  eV (courbe rouge en pointillés et en gras, en résonance avec l'état  $4s_{a1} (^3B_2) \nu_2' = 4$ ) et  $h\nu = 11.62$  eV (courbe rouge en gras, hors résonance) avec un champ d'extraction de  $E_{\text{ext}} = 15$  V/cm (région I) ; et  $h\nu = 12.39$  eV (courbe noire, tirets, en résonance avec l'état de Rydberg  $5d (^3B_2) \nu_2' = 1$ ),  $h\nu = 12.41$  eV (courbe noire en pointillés, en résonance avec l'état  $6s_{a1} (^3B_2) \nu_2' = 3$ ) et  $h\nu = 12.44$  eV (courbe noire continue, hors résonance), et  $h\nu = 12.56$  eV (courbe grise, tirets, en résonance avec l'état  $4d (^3B_2) \nu_2' = 7$ ),  $h\nu = 12.57$  eV (courbe grise en pointillés, en résonance avec l'état  $6s_{a1} (^3B_2) \nu_2' = 3$ ) et  $h\nu = 12.59$  eV (courbe grise continue, hors résonance) avec un champ d'extraction de  $E_{\text{ext}} = 25$  V/cm. Les barres d'erreurs statistiques, autour de 0.01 et 0.02, ne sont pas tracées pour une meilleure clarté. La courbe bleue continue (triangles) (a) représente le résultat du calcul FCHF décrit dans le texte.

## Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ ) de la molécule $\text{NO}_2$ par rayonnement synchrotron

Dans la région I, la Figure V-5 (a) montre l'évolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  avec l'énergie de PE uniquement pour deux énergies d'excitation : en résonance avec l'état  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3\text{B}_2$ )  $\nu_2' = 4$  ( $h\nu = 11.66$  eV) et hors résonance ( $h\nu = 11.62$  eV). Pour l'excitation hors résonance, nous observons une augmentation du paramètre d'asymétrie de  $\beta_e = 0.9$  pour  $E_e = 0.1$  eV jusqu'à  $\beta_e = 1.4$  pour  $E_e = 0.4$  eV qui correspond à l'énergie de liaison,  $E_B^{(\text{FC})} = 11.2$  eV, du centre de la région de FC. Les simulations Monte-Carlo réalisées montrent que la diminution des valeurs du paramètre d'asymétrie mesuré pour les faibles énergies de PE n'est pas due à une diminution de la résolution angulaire. Pour une excitation en résonance, la forme de la courbe  $\beta_e(E_e)$  est similaire, les valeurs de  $\beta_e$  sont plus faibles :  $\beta_e = 0.5$  pour  $E_e = 0.1$  eV jusqu'à  $\beta_e = 0.9$  pour  $E_e = 0.4$  eV. Ce comportement confirme que l'autoionisation de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3\text{B}_2$ )  $\nu_2' = 4$  contribue à l'ensemble du spectre de PE. Dans la région I, l'évolution du paramètre d'asymétrie avec l'énergie de PE est indépendante de l'énergie d'excitation ainsi que du niveau vibrationnel  $\nu_2'$  de l'état de Rydberg. On note que pour toutes les énergies d'excitation dans la région I des oscillations du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$ , dont la période est d'environ 160 meV, sont observées pour la gamme en énergie comprise entre  $E_e = 0-0.5$  eV.

Dans la région II, l'évolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  avec l'énergie de PE présente certaines similitudes et certaines différences, comme cela a déjà été observé sur les spectres de PE. La Figure V-5 (b) présente l'évolution du paramètre d'asymétrie tracée en fonction de l'énergie de liaison, ce qui met en évidence les similarités entre les deux régions d'excitation. Pour toutes les énergies d'excitation dans les deux régions, une légère augmentation du  $\beta_e$  est observée lorsque l'énergie de liaison augmente entre  $10.5 \text{ eV} \leq E_B \leq 11.25 \text{ eV}$ , suivie par une diminution importante pour  $E_B \geq 11.25 \text{ eV}$ . Cela est également observé sur la Figure V-5 (a) : pour les six énergies d'excitation sélectionnées dans la région II,  $\beta_e$  augmente de  $\beta_e \approx 0.3$  pour  $E_e = 0.5$  eV jusqu'à  $\beta_e \approx 1.0$  pour  $E_e^{(\text{FC})}$ , suivi d'une légère diminution pour les énergies de PE supérieures à  $E_e^{(\text{FC})}$ . L'évolution de  $\beta_e$  avec  $E_e$  ou  $E_B$  est très similaire pour une excitation hors résonance ou en résonance, comme observé dans la région I, bien que les valeurs de  $\beta_e$ , dans la région II, restent comparables pour une excitation ON et OFF résonance alors que pour la région I,  $\beta_e$  diminue fortement en résonance. Cette forte influence sur la valeur de  $\beta_e$  observée lors d'une excitation en résonance dans la région I découle de la forte augmentation de la probabilité d'ionisation lors d'une excitation en résonance, par rapport à ce qui est observé dans la région II. La diminution de  $\beta_e$  dans cette région apparaît comme une signature du rôle de l'autoionisation des états de Rydberg. Finalement, nous identifions une troisième région en énergie de PE,  $E_e \leq 0.4$  eV associée aux électrons de seuil, où  $\beta_e$  reste constant et voisin de 0.2-0.3. Dans cette région, une faible dépendance est observée selon que l'excitation est hors résonance ou en résonance.

La variation du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  en fonction de l'énergie de PE pour l'ionisation directe de l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2\text{A}_1$ ) à la géométrie d'équilibre ( $\alpha = 134^\circ$  et  $r_{\text{NO}} = 1.19455$  Å) vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) dans la même géométrie a été calculée par R. R. Lucchese en utilisant une méthode Hartree-Fock (Frozen-Core Hartree-Fock, FCHF) et le code ePolyScat [7,8]. Le résultat de ce calcul est également présenté sur la Figure V-5 (a) et peut être comparé aux résultats expérimentaux obtenus pour une excitation hors résonance. Dans les deux régions d'excitation, les valeurs théoriques de  $\beta_e$ , qui montrent une légère diminution lorsque  $E_e$  augmente,

reproduisent correctement l'évolution du paramètre  $\beta_e$  avec l'énergie de PE pour des énergies  $E_e$  supérieures à  $E_e^{(FC)}$ , correspondant à l'énergie de PE au centre de la zone de FC :  $E_e^{(FC)} \approx 0.4$  eV pour  $h\nu = 11.62$  eV,  $E_e^{(FC)} \approx 1.2$  eV pour  $h\nu = 12.44$  eV et  $E_e^{(FC)} \approx 1.4$  eV pour  $h\nu = 12.59$  eV.

De plus, des calculs à noyaux fixes de l'autoionisation des états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] convergeant vers le premier état excité de l'ion  $NO_2^+$  ( $a^3B_2$ ) ont également été réalisés par R. R. Lucchese. Ces calculs ne pourront donc pas rendre compte de l'excitation relative des états vibrationnels associés à un état de Rydberg donné observés dans le spectre de rendement d'ions (Figure V-1). La section efficace calculée en fonction de l'énergie d'excitation dans la région I, présentée sur la Figure V-6 (a), met en évidence trois résonances, correspondant à la population d'orbitales de Rydberg de symétrie  $a_1$ , de caractère s, p ou d. Le nombre quantique effectif associé à ces résonances montre que celle qui domine fortement le spectre est de caractère s, en accord avec la transition Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ) identifiée expérimentalement. D'autres résonances de faible intensité sont également obtenues dans ce calcul, correspondant à des états de Rydberg de symétrie  $a_2$  et  $b_2$ . L'évolution du paramètre  $\beta_e$  calculé en fonction de l'énergie d'excitation est montrée sur la Figure V-6 (b). Nous observons que le paramètre d'asymétrie diminue fortement lorsque l'énergie d'excitation est en résonance avec l'état  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ). La largeur à mi-hauteur de ces résonances en  $\beta_e$  est de l'ordre de  $\sim 20$  meV, alors que la largeur FWHM des raies observées sur le spectre de section efficaces est inférieure à 5 meV. Ces résultats théoriques rendent bien compte de la diminution de  $\beta_e$  lors d'une excitation en résonance dans la région I.

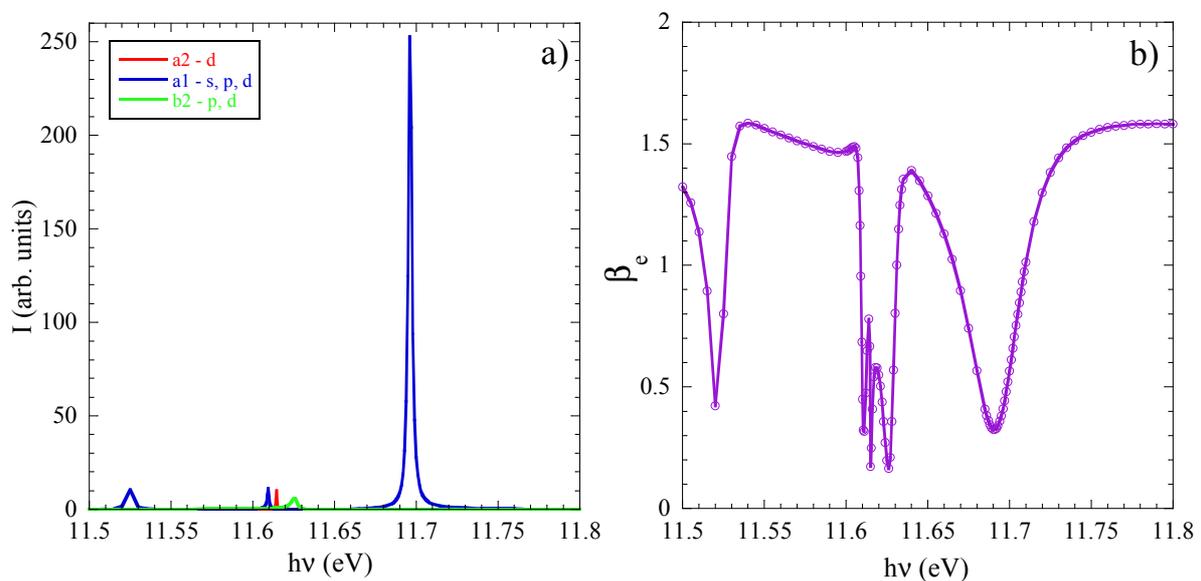


Figure V-6 : a) Section efficace calculé par R. R. L en fonction de l'énergie d'excitation pour l'excitation d'un électron de l'orbital  $4b_2$  vers un orbital de Rydberg de type  $a_2$ ,  $a_1$  et  $b_2$ . (b) Evolution du paramètre d'asymétrie résultant en fonction de l'énergie d'excitation. (Région I).

La Figure V-7 présente les mêmes types de résultats que la Figure V-6 pour la région II. Les raies observées sur le spectre représentant la section efficace en fonction de l'énergie d'excitation correspondent à l'excitation vers des orbitales de type  $a_1$  et  $b_2$  avec comme dans la région I une excitation dominante d'orbitales de symétrie  $a_1$ . Ceci est en accord avec le résultat expérimental qui privilégie les d'états de caractère  $6s$ . Le caractère de symétrie  $a_1$  comme  $b_2$  peut rendre compte

des autres transitions attribuées aux états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 5s, 4d, 5d, 6s$  ( $^3B_2$ ) dans le spectre de rendement d'ions de la région II.

L'évolution du paramètre d'asymétrie avec l'énergie d'excitation montre également une diminution de  $\beta_e$  lorsque l'excitation est en résonance. Cependant, ces résonances en  $\beta_e$  ont maintenant une largeur FWHM d'environ 3-5 meV, comparable à la largeur des raies observées sur la Figure V-7 (a). On peut donc s'attendre à un moindre effet de l'excitation en résonance sur la valeur du paramètre d'asymétrie, ce qui est effectivement observé expérimentalement.

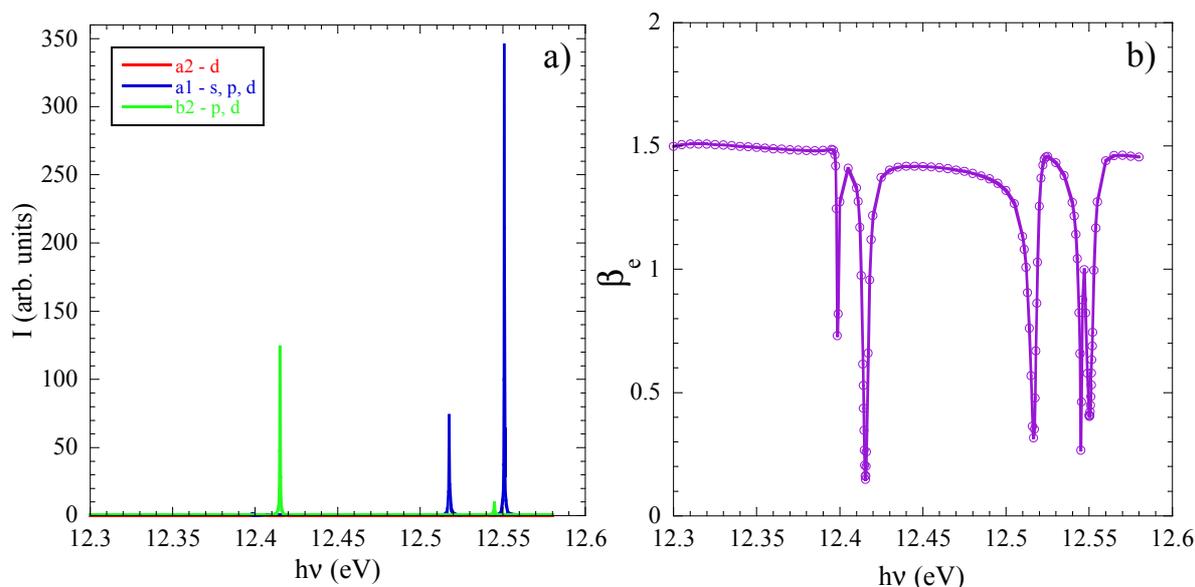


Figure V-7 : idem Figure V-6 mais dans la région II.

### V.2.3 Mécanismes de photoionisation

Les caractéristiques décrites précédemment dans les deux régions d'excitation I et II suggèrent l'existence de différents mécanismes de photoionisation. Pour toutes les énergies d'excitation, la forme du spectre en PE est proche de la distribution de type FC, associée à l'état fondamental de la molécule [4] pour les énergies  $E_e$  supérieures à  $E_e^{(FC)}$ , c'est-à-dire pour des énergies de liaison  $E_B \leq E_B^{(FC)}$ , avec  $E_B^{(FC)} = 11.2$  eV. De plus, dans cette gamme d'énergie  $E_e$ , l'évolution du paramètre d'asymétrie mesuré en fonction de l'énergie de PE pour les mesures réalisées hors résonance, est cohérente avec les valeurs prédites de  $\beta_e$  en fonction de  $E_e$ , calculées pour l'ionisation directe vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) dans la géométrie d'équilibre.

Pour la gamme en énergie  $E_e$ , inférieures à  $E_e^{(FC)}$ , ou pour des énergies de liaison  $E_B \geq 11.2$  eV, des comportements différents sont observés. Dans la région I, le spectre PE dévie du profil FC pour différentes énergies d'excitation. Pour l'excitation en résonance, le spectre dévie fortement pour les niveaux vibrationnels plus faibles ( $\nu_2' = 2$  et  $3$ ) alors que pour  $\nu_2' = 4$  et  $5$  le spectre devient de plus en plus proche d'une distribution FC lorsque  $\nu_2'$  augmente. Pour une excitation hors résonance, une déviation du spectre de PE par rapport au profil FC est observée pour des énergies d'excitation  $h\nu \leq 11.7$  eV alors que le spectre en PE reflète la distribution FC pour  $h\nu \geq 11.7$  eV.

Au contraire, dans la région II, les spectres en PE pour une excitation hors résonance, sont en accord avec la distribution de type FC. En outre, pour les deux régions d'excitation I et II, le  $\beta_e$  diminue fortement lorsque  $E_e$  diminue. Cela n'est pas expliqué par les calculs réalisés FCHF.

Ces observations peuvent être interprétées comme une division de la population photoexcitée en deux parties. D'une part, pour les énergies de liaison les plus faibles,  $E_B^{(FC)} \leq 11.2$  eV, l'excitation hors résonance se comporte comme un processus d'ionisation directe à la géométrie d'équilibre. Pour la deuxième composante correspondant à  $E_B^{(FC)} \geq 11.2$  eV, les résultats suggèrent un processus supplémentaire tel que par exemple un changement rapide de la géométrie, un couplage vibronique ou l'excitation résonante avec un état neutre excité qui influence remarquablement le processus d'ionisation. Poliakoff et Lucchese [9] ont réalisé une étude expérimentale et théorique sur l'évolution du couplage entre les degrés de liberté électroniques et vibrationnels en fonction de la complexité de la molécule. Ils ont en particulier montré que lors de l'ionisation de molécules polyatomiques, et en particulier triatomiques, une évolution rapide de la géométrie de la molécule est reflétée par l'apparition sur les spectres de PE de structures attribuées à l'excitation de modes vibrationnels, a priori interdits par le principe de FC.

De plus, deux mécanismes d'autoionisation dans les régions I et II, nommés processus « 1 » et « 2 », sont différenciés et schématisés sur la Figure V-8. Cette figure représente schématiquement des courbes d'énergie potentielle pour les états  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ),  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ),  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) ainsi qu'une courbe de potentiel répulsive corrélée à la limite de dissociation en paire d'ions ( $\text{NO}^+$ , O). Comme nous pouvons l'observer sur le schéma, le processus « 1 » correspond à l'autoionisation dans la région de FC qui mène à une augmentation de la probabilité d'ionisation pour toutes les énergies  $E_e$  et qui conserve la forme du spectre de PE alors que pour le mécanisme « 2 », l'autoionisation peuple des niveaux vibrationnellement très excités de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ), en dehors des limites de FC, correspondant à des angles de pliage  $\alpha$  inférieurs à l'angle d'équilibre  $\alpha_{eq} = 133.85^\circ$ .

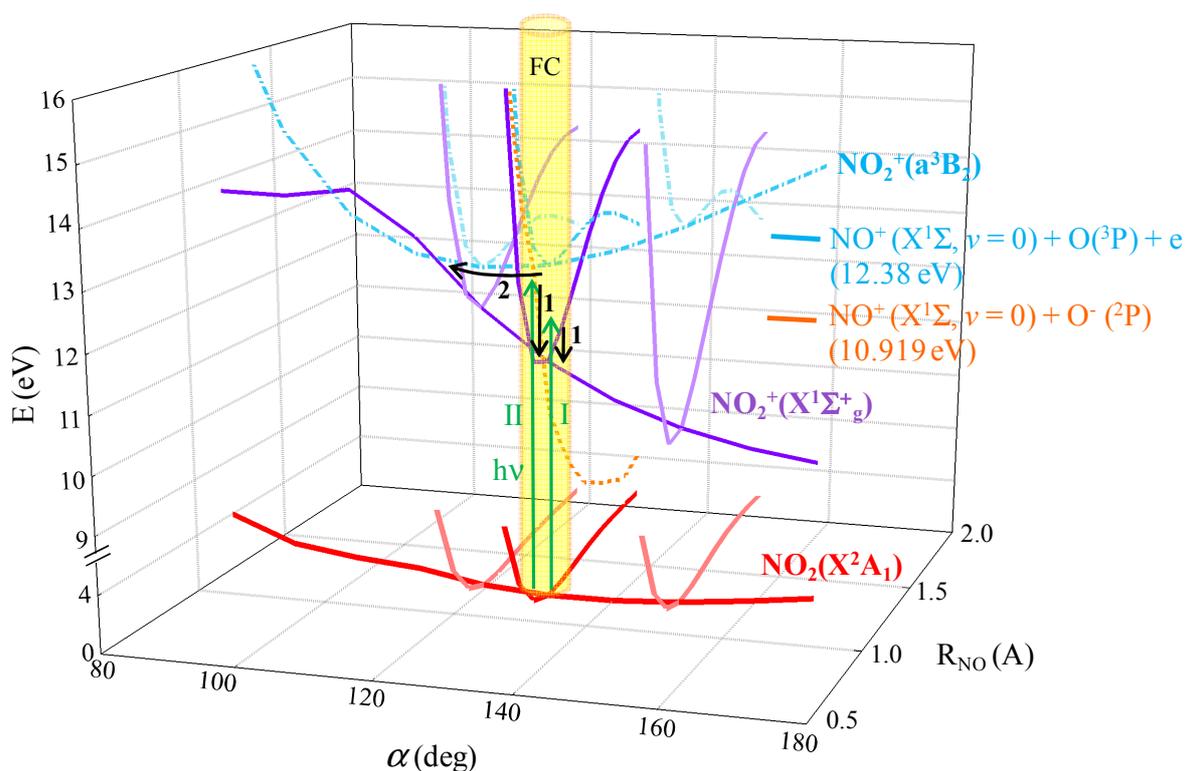


Figure V-8 : Coupes des surfaces d'énergie potentielle pour des états moléculaires de  $\text{NO}_2$  neutre et de  $\text{NO}_2^+$  ionique en fonction de l'angle de pliage  $\alpha$  et de la distance d'une liaison N-O.  $X^2A_1$  représente l'état fondamental de  $\text{NO}_2$  (courbe rouge),  $X^1\Sigma_g^+$  et  $a^3B_2$  représentent l'état fondamental et le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  (courbes mauve et cyan, respectivement). Un état dissociatif corrélé à la formation de la paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) est également représenté (courbe orange). La première limite de dissociation ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ,  $e$ ) et la limite ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) sont indiquées. Les deux processus « 1 » et « 2 » sont également schématisés.

Les résultats obtenus ici montrent que le processus « 2 » est favorisé d'une part dans la région II pour les états de Rydberg dont le caractère de l'orbitale de Rydberg est  $d$ , et d'autre part dans la région I pour l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) [ $R^*(4b_2)^{-1}, \nu_2$ ] dans les niveaux vibrationnels les plus faibles ( $\nu_2' = 2$  et 3) alors que le processus « 1 » est favorisé pour l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  ( $^3B_2$ ) [ $R^*(4b_2)^{-1}, \nu_2$ ] dans les niveaux vibrationnels les plus élevés ( $\nu_2' = 4$  et 5).

Des caractéristiques similaires à celles du processus « 2 » ont été observées précédemment dans la PI de molécules polyatomiques et attribuées à l'autoionisation vibrationnelle ou rotationnelle d'états de Rydberg fortement excités convergeant vers l'état fondamental de l'ion moléculaire [10,11]. Dans notre étude, ce processus nécessite un couplage entre les états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}, \nu_2$ ] et les séries [ $R^*(6a_1)^{-1}, \nu$ ] convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). D'après le mécanisme proposé par Guyon *et al* [10] et étendu par Chupka *et al* [11], cette interaction pourrait être favorisée par le couplage de ces deux séries *via* un état répulsif intermédiaire. Les états moléculaires corrélés à la limite de dissociation en paire d'ions, qui sont bien peuplés dans cette région d'énergie d'excitation, pourraient jouer ce rôle comme état intermédiaire. De plus, d'autres

états répulsifs corrélés à la dissociation en fragments neutres pourraient évidemment être également impliqués.

Un schéma simplifié consiste à considérer un couplage direct entre les séries de Rydberg  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  et  $[R^*(6a_1)^{-1}]$ . Afin d'examiner ce schéma, l'évolution de la géométrie de ces états de Rydberg a été étudiée en considérant les états ioniques correspondant  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) et ( $a^3B_2$ ). Les surfaces d'énergie potentielle de ces deux états ioniques ont été calculées par R. R. Lucchese en utilisant une méthode icMRCI avec une correction Davidson et le programme MOLPRO [12]. La Figure V-9 montre les courbes d'énergie potentielle des deux états  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) et ( $a^3B_2$ ) en fonction de l'angle de pliage  $\alpha$ , les deux distances internucléaires N-O sont fixées à la géométrie d'équilibre,  $r_{\text{NO}}=1.19455 \text{ \AA}$ . L'excitation verticale a lieu à l'angle de pliage d'équilibre  $\alpha_{\text{eq}} = 133.85^\circ$ . Le croisement entre les deux états observé à un angle  $\alpha = 114^\circ$  et situé à une énergie potentielle légèrement inférieure, est en faveur d'un couplage direct entre les deux séries de Rydberg  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  et  $[R^*(6a_1)^{-1}]$ . Un croisement similaire entre ces états a été également observé par Arasaki et collaborateurs [13]. On note que les états  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) et ( $a^3B_2$ ) possèdent des symétries de spin différentes, leur interaction serait interdite lorsque les effets spin-orbite ne sont pas inclus. Cependant, les états de Rydberg correspondant peuplés par excitation de l'état fondamental de la molécule, dont la symétrie de spin est un doublet seront également des doublets. De ce fait, une série de croisements évités existe entre les deux séries  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  et  $[R^*(6a_1)^{-1}]$ .

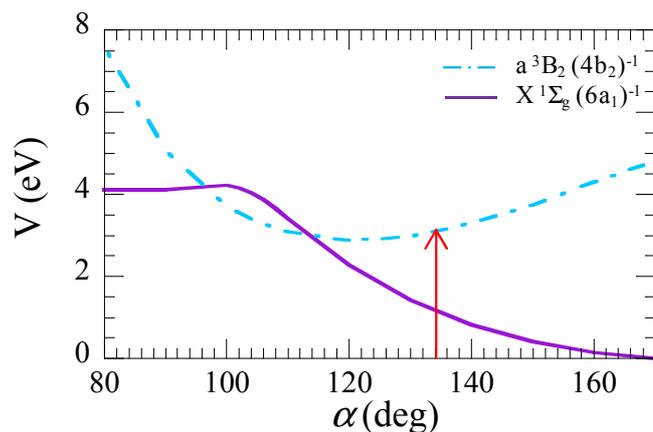


Figure V-9 : Surfaces de potentiel en fonction de l'angle de pliage de la molécule  $\alpha$ , les deux distances internucléaires N-O sont fixées à la géométrie d'équilibre,  $r_{\text{NO}}=1.19455 \text{ \AA}$ . La flèche rouge indique une transition verticale depuis l'état fondamental de la molécule.

Les deux processus « 1 » et « 2 » sont en compétition. En fonction du couplage entre les états  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  avec le continuum d'ionisation, une partie de la population peut se retrouver dans des états de la série  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  et par autoionisation, dans l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu$ ) vibrationnellement très excité.

Considérons d'une part, la région II où les états de Rydberg de caractère  $d$  favorisent le processus « 2 » par rapport aux états  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ) dans les niveaux vibrationnels excités ( $\nu_2' = 4$  et 5). La largeur (FWHM) plus importante des pics observés dans la région I sur le spectre de rendement d'ions par rapport aux pics observés dans la région II est cohérente avec un temps de vie plus court des états  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ) favorisant un fort couplage avec le continuum d'ionisation par rapport aux séries  $4b_2 \rightarrow 5sa_1 / 4d / 5d$  et  $6sa_1$  ( $^3B_2$ ) dans la région II dont la

durée de vie plus longue favoriserait le couplage avec les séries  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}, \nu]$  et donc la formation de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu$ ) vibrationnellement excité.

D'autre part, dans la région I, les niveaux vibrationnels plus faibles peuplés de  $4b_2 \rightarrow 4s_a$  ( ${}^3B_2$ ) ( $\nu_2' = 2$  et  $3$ ), favorisent également le processus «2» contrairement aux niveaux vibrationnels plus excités ( $\nu_2' = 4$  et  $5$ ).

Si nous revenons maintenant à l'évolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  avec l'énergie de PE, les résultats suggèrent que l'ionisation vers  $\text{NO}_2^+(X^1\Sigma_g, \nu)$  dans la région FC, pour une géométrie dont l'angle de pliage est supérieur à l'angle d'équilibre,  $\alpha > \alpha_{\text{eq}}$  ( $\alpha_{\text{eq}} = 133.85^\circ$ ) ( $E_B^{(\text{FC})} \leq 11.2$  eV), où l'évolution  $\beta_e$  ( $E_e$ ) est bien en accord avec le calcul FCHC, est un processus d'ionisation directe. Cependant, une forte diminution de  $\beta_e$  est observée pour les faibles valeurs de  $E_e$ , contrairement à la prédiction réalisée par le calcul FCHC à géométrie fixe de la molécule. Nous avons également exploré la dépendance de  $\beta_e$  avec la géométrie de la molécule mais aucun résultat cohérent avec les résultats expérimentaux n'a été obtenu. Ce comportement pourrait donc être dû soit à une rupture de l'approximation adiabatique, approximation de Born-Oppenheimer ou à certains effets de corrélation négligés dans le calcul.

### V.3 Formation de paire d'ions

Cette troisième partie résume les résultats obtenus pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) lors des mesures CV pour des énergies d'excitation choisies en résonance avec un état de Rydberg ou hors résonance. Ils seront discutés en termes de distributions en énergie cinétique des photofragments ainsi qu'en termes de distribution angulaire des photofragments dans le référentiel du laboratoire.

L'histogramme bidimensionnel ( $\text{KER}, \chi_i$ ) représente les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) en fonction de la distribution en énergie cinétique des fragments, KER (la somme de l'énergie cinétique des deux fragments) selon l'axe des abscisses et l'angle polaire d'émission des fragments par rapport à la direction de polarisation de la lumière, selon l'axe des ordonnées. La Figure IV-10 présente cet histogramme pour une mesure réalisée à  $h\nu = 11.66$  eV, en résonance avec l'état  $4b_2 \rightarrow 4s_a$  ( ${}^3B_2$ )  $\nu_2' = 4$ .

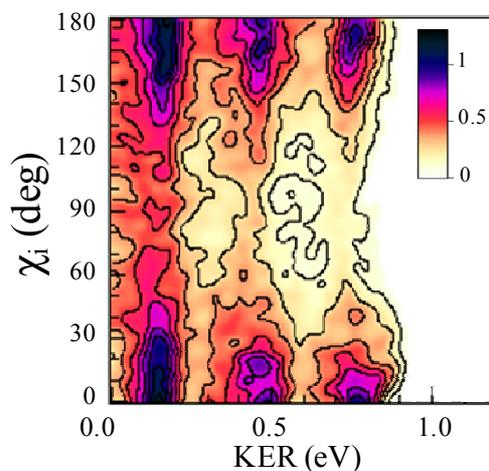


Figure V-10 : Histogramme bidimensionnel ( $\text{KER}, \chi_i$ ) des événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) pour une mesure réalisée à  $h\nu = 11.66$  eV et avec un champ d'extraction de 15 V/cm en mode avec focalisation.

Trois bandes verticales sont observées sur cet histogramme, associées à trois structures résolues sur le spectre en KER obtenu par projection de ce diagramme sur l'axe des abscisses. La projection de cet histogramme sur l'axe des ordonnées permet d'obtenir la distribution angulaire des photofragments, caractérisée par un paramètre d'asymétrie  $\beta_n$ .

### V.3.1 Distribution en énergie cinétique des fragments

#### V.3.1.A Région I

La Figure V-11 montre la distribution en KER pour les fragments ioniques ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ). Les trois structures principales résolues sur le spectre, Figure V-11 (a), pour l'excitation résonante avec  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ )  $v'_2 = 3$ , à  $h\nu = 11.58$  eV sont attribuées à l'excitation de trois niveaux vibrationnels du fragment moléculaire  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 0, 1$  et  $2$ ) dont l'espacement vibrationnel est de  $\Delta E_{\text{vib}} = 290$  meV. Les deux composantes de spin-orbite  $\text{O}$  ( ${}^2P_{3/2}$  ou  $1/2$ ) séparées de 22 meV ne sont pas résolues ici. Nous observons une augmentation de la probabilité de formation de la paire d'ions avec le niveau vibrationnel de  $\text{NO}^+$  peuplé. Cela reflète un transfert de l'énergie en excès favorisé pour les degrés de liberté internes du fragment en dépit de l'énergie translationnelle du système, comme cela a été observé lors de l'étude de la formation de ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ) par excitation multiphotonique [1]. Les trois pics vibrationnels résolus ont été fittés par un profil Gaussien dont la largeur FWHM est de 170 meV, supérieure à la résolution en énergie, de l'ordre de 60 meV, estimée par les simulations Monte-Carlo. Cela reflète une excitation rotationnelle du fragment  $\text{NO}^+$  dans des niveaux jusqu'à  $N \sim 25$ . L'excitation rotationnelle de l'ion  $\text{NO}^+$  est particulièrement importante pour  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ,  $v = 1$ ) pour lequel deux structures résolues sont observées et attribuées aux maxima rotationnels  $N \sim 13$  et  $N \sim 30$ . Cette structure bimodale est également observée pour l'excitation en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ )  $v'_2 = 2$ , à  $h\nu = 11.50$  eV dont la distribution en KER est présentée sur la Figure V-11 (b). Lors de l'excitation hors résonance, l'intensité relative des niveaux vibrationnels moins excités diminue, comme on observe sur la Figure V-11 (c). De plus, aucune structure bimodale n'est observée.

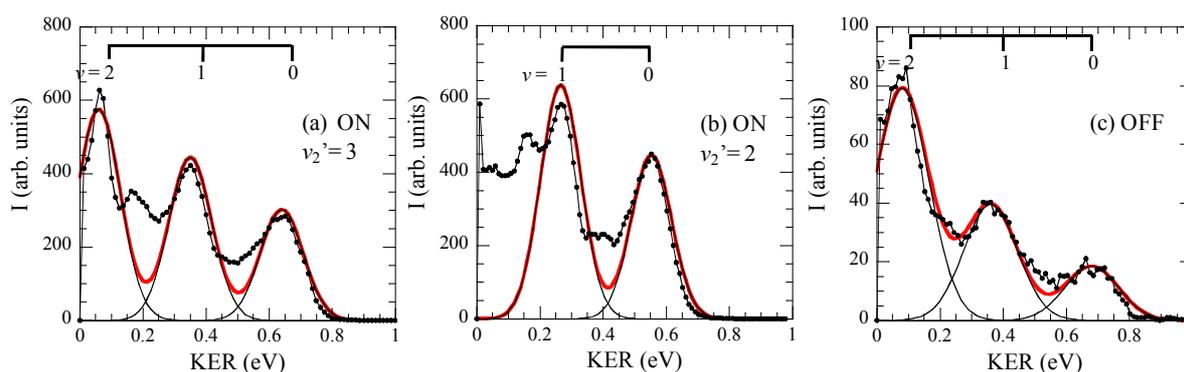


Figure V-11 : Distribution en énergie cinétique des fragments (KER) des fragments chargés  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}$  (cercles et courbe noire) dans la région I, pour (a)  $h\nu = 11.58$  eV, (en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ )  $v'_2 = 3$ ), (b)  $h\nu = 11.50$  eV, (en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( ${}^3B_2$ )  $v'_2 = 2$ ) et (c)  $h\nu = 11.62$  eV, (hors résonance). Les spectres sont ajustés (courbe rouge) par une série de fonctions gaussiennes (courbes noires) de largeur commune pour chaque spectre (170 meV pour (a) et (b) et 220 meV pour (c)), centrées à des énergies correspondant aux maxima des pics vibrationnels de  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ,  $v$ ) observés.

### V.3.1.B Région II

Dans la région II, les distributions en KER montrent l'excitation vibrationnelle de  $\text{NO}^+$  dans les niveaux  $\nu = 0$  à  $\nu = 5$  (Figure V-12). Près de l'excitation en résonance (Figure V-12 (a)) la largeur (FWHM) des structures vibrationnelles est maintenant plus importante, d'environ 250 meV, reflétant une excitation rotationnelle plus importante ( $N_{\text{max}} \sim 30$ ). De plus, une structure multimodale est partiellement résolue pour  $\nu = 4$ . Les Figure V-12 (b) et (c) présentent les spectres en KER pour une énergie d'excitation de 12.24 et 12.49 eV, correspondant respectivement à l'énergie totale de l'excitation à 4 photons de 405 et 397 nm, étudiée précédemment par Elkharrat *et al* [1]. La forme générale du spectre est similaire pour les trois énergies d'excitation bien que pour  $h\nu = 12.24$  eV la largeur FWHM des pics est moins importante que pour  $h\nu = 12.41$  eV et  $h\nu = 12.49$  eV. De plus, pour  $h\nu = 12.24$  eV, le pic  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 3$ ) présente une excitation rotationnelle plus importante.

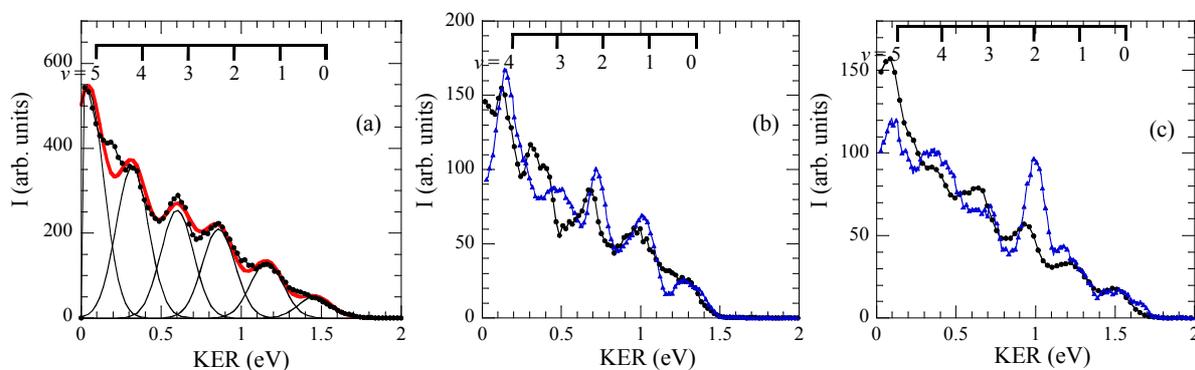


Figure V-12 : Distribution en énergie cinétique des fragments (KER) des fragments chargés  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}^-$  dans la région II, pour (a)  $h\nu = 12.41$  eV (points, courbe noire, près d'une résonance), (b)  $h\nu = 12.24$  eV (points, courbe noire) correspondant à l'excitation à 4-photons de 405 nm de Elkharrat *et al* [1] (triangles, courbe bleue) et (c)  $h\nu = 12.49$  eV (points et courbe noirs) correspondant à l'excitation à 4-photons de 397 nm [1] (triangles, courbe bleue), avec un champ d'extraction de  $E_{\text{ext}} = 24$  V/cm. Pour (b) et (c), les spectres en KER sont normalisés tels que l'intégrale des deux distributions est identique. Le spectre en (a) est ajusté (courbe rouge) par une série de fonctions gaussiennes (courbes noires) de largeur commune (ici 220 meV), centrées à des énergies correspondant aux maxima des pics vibrationnels de  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) observés.

Les Figure V-12 (b) et (c) montrent également une comparaison avec les distributions mesurées lors de l'excitation à 4 photons de 405 et 397 nm, respectivement. On note que la largeur spectrale est d'environ 18 meV pour l'excitation à un photon alors que cette largeur est de l'ordre de 90 meV pour les mesures multiphotoniques. La forme générale des spectres est la même pour les deux modes d'excitation, cependant, certaines différences sont observées comme une augmentation significative de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 2$ ) pour  $\lambda = 397$  nm, en dépit du niveau  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 5$ ), lors de l'excitation à 4 photons.

### V.3.1.C Mécanismes de dissociation

Des profils vibrationnels et rotationnels similaires du fragment moléculaire  $\text{NO}$  ( $^2\Pi_{1/2}$ ) produit par photodissociation de la molécule de  $\text{NO}_2$  par excitation dans la première et deuxième bande d'absorption ont été observés précédemment [14–16]. Dans ces études, l'excitation rotationnelle du fragment est attribuée à la dissociation d'un état excité  $\text{NO}_2^*$  dans le mode

vibrationnel de pliage alors que l'excitation vibrationnelle est issue a priori de l'excitation de  $\text{NO}_2^*$  dans le mode d'élongation symétrique. Ces deux types de transferts d'énergie peuvent avoir lieu lors d'un couplage entre un état excité de longue durée de vie et un état dissociatif de la molécule parent.

Si nous considérons un schéma similaire, l'excitation vibrationnelle et rotationnelle de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ) observée lors de l'excitation en résonance pourrait être attribuée à la formation de paire d'ions via un couplage entre les états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] et un état dissociatif relié à la formation de paire d'ions, permettant un transfert d'énergie du mode de pliage vers le mode d'élongation symétrique. Le résultat de ce couplage dépend de l'excitation vibrationnelle dans le mode de pliage de l'état excité initial  $\text{NO}_2^*$  [15,16]. La forte excitation vibrationnelle du fragment moléculaire peut être fortement favorisée par le rôle d'états de Rydberg intermédiaires [ $\text{R}^*(6a_1)^{-1}$ ], vibrationnellement très excités, comme ceux mis en jeu dans la PIND par excitation à un photon, invoqués dans la section §V.2.3. Ce type de schéma a été suggéré par Suits et Hepburn dans leur étude de la formation de la paire d'ion ( $\text{CF}_3^+$ , I) [17].

Pour une excitation hors résonance, la caractéristique principale observée sur la distribution en KER est l'excitation dominante du niveau vibrationnel le plus élevé, ici  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 2$ ). L'excitation directe de l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) de géométrie pliée vers un état dissociatif relié à la paire d'ions demande a priori l'excitation des modes d'élongation de la molécule parent. Cela mène à la production de fragments moléculaire excités vibrationnellement en fonction de l'angle de pliage de  $\text{NO}_2^*$  [16].

### V.3.2 Distribution angulaire des photofragments

L'histogramme bidimensionnel ( $\text{KER}, \chi_i$ ), Figure V-10, peut être utilisé pour analyser le diagramme d'émission d'ions fragments par rapport à la polarisation de la lumière en fonction du niveau vibrationnel peuplé de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) lors de la formation de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) +  $\text{O}^-$  ( $^2P$ ).

Comme cela a été expliqué dans le chapitre III, la distribution angulaire des photofragments produits est déterminée par la direction du moment de transition définie par la symétrie de l'état initial et final de  $\text{NO}_2$  pour une géométrie donnée et caractérisée par un paramètre d'asymétrie  $\beta_n$ . Les valeurs de  $\beta_n$  obtenues par fit de la distribution angulaire des fragments dans le référentiel du laboratoire peuvent être ainsi associées à un des 4 types de transition définis dans le chapitre III. Les valeurs différentes de -1, 1.5 ou -0.5 peuvent être attribuées à la superposition de transitions de symétrie différente, à l'influence de la rotation de la molécule  $\text{NO}_2^*$  avant la dissociation qui a lieu lorsque un état excité de longue durée de vie est excité. De plus, elles peuvent également être attribuées à une géométrie de la molécule différente de la géométrie d'équilibre, par exemple à un angle de pliage de la molécule  $\alpha$  différent de l'angle à la géométrie d'équilibre ( $\alpha_{\text{eq}} = 134^\circ$ ). Cela peut être modélisé par les équations suivantes :

$$\beta = 2 - 3 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{V-4})$$

et

$$\beta = -1 + 3 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{V-5})$$

Pour une transition de type 2 et de type 3, respectivement.

## Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ ) de la molécule $\text{NO}_2$ par rayonnement synchrotron

Les résultats obtenus pour différentes énergies d'excitation, en résonance et hors résonance, dans les régions I et II sont résumés dans le Tableau V-1. Pour une excitation en résonance dans la région I, les valeurs de  $\beta_n$  sont positives, cohérentes avec une transition de type 2 correspondant à l'excitation de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ). Cependant, de fortes variations sont observées en fonction (i) du niveau vibrationnel de pliage de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ) [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ,  $\nu'_2$ ] et (ii) du niveau vibrationnel  $\nu$  du fragment  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ). Les paramètres d'asymétrie mesurés pour les énergies d'excitation en résonance avec  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ),  $\nu'_2 = 2$  et 3 ( $h\nu \approx 11.50$  eV et 11.58 eV) très similaires, diminuent de  $\beta_n \approx 0.9$  ( $\nu = 0$ ) vers 0.4 ( $\nu = 1-2$ ) alors que ces valeurs sont plus importantes, variant entre  $\beta_n \approx 1.3$  ( $\nu = 0$ ) vers 0.4 ( $\nu = 2$ ) pour la troisième résonance,  $4b_2 \rightarrow 4sa_1$  ( $^3B_2$ ),  $\nu'_2 = 4$ . Lorsque l'énergie d'excitation est hors résonance ( $h\nu = 11.62$  eV),  $\beta_n$  prend des valeurs plus faibles comprises entre 0.4 ( $\nu = 0$ ) et 0 ( $\nu = 2$ ). Pour toutes les énergies d'excitation,  $\beta_n$  diminue fortement lorsque le niveau vibrationnel de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) augmente et la voie de dissociation est alors plus proche de l'énergie d'excitation. Les simulations Monte Carlo montrent que l'effet des largeurs instrumentales n'est pas à l'origine de cette forte diminution de pour les faibles valeurs de KER.

	Excitation energy	$\text{NO}_2^*$ Rydberg State	$\beta_N (\pm 0.05)$					
			$\nu = 0$	$\nu = 1$	$\nu = 2$	$\nu = 3$	$\nu = 4$	$\nu = 5$
Region I	11.50	$4b_2 \rightarrow 4sa_1$ ( $\nu'_2 = 2$ )	0.9	0.4				
	11.58	$4b_2 \rightarrow 4sa_1$ ( $\nu'_2 = 3$ )	0.9	0.35	0.4			
	<i>11.62</i>		<i>0.4</i>	<i>0.15</i>	<i>0.05</i>			
	11.66	$4b_2 \rightarrow 4sa_1$ ( $\nu'_2 = 4$ )	1.3	0.85	0.4			
Region II	12.24		0.9	0.8	0.5	0.45	0.6	
	12.41			0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.3
	12.49			0.3	0.05	-0.2	-0.2	-0.45

Tableau V-1 : Paramètres d'asymétrie des événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) mesurés en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu=0-5$ ) en fonction de l'énergie d'excitation dans les régions I et II. La ligne en italique indique une énergie d'excitation hors résonance. Les états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] peuplés dans la région I sont indiqués.

Une anisotropie plus importante avec une valeur proche de 1.5, valeur attendue pour une transition de type 2, est observée lorsque le maximum d'énergie en excès est transféré dans l'énergie translationnelle des fragments, comme par exemple, pour une dissociation ( $\nu'_2 = 4 \rightarrow \nu = 0$ ). Une première interprétation de la dépendance en  $\beta_n$  peut être réalisée en considérant le temps de dissociation  $\tau_D$ , qui augmente lorsque le l'énergie cinétique des fragments diminue.

Si nous considérons une dissociation directe via un état purement dissociatif,  $\tau_D$ , estimé pour une distance  $\text{NO}^+-\text{O}^-$  de 10 u.a., varie avec le niveau vibrationnel de  $\text{NO}^+$  entre 0.4 ps pour

$\nu = 0$  et 1.34 ps pour  $\nu = 2$  alors qu'il reste quasi-constant lorsque  $\nu'_2$  varie entre 2 et 4 en fonction de l'énergie d'excitation. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que le temps de rotation estimé d'environ 2 ps pour une température rotationnelle de 100 K. L'effet de la rotation de la molécule de  $\text{NO}_2$  peut donc rendre la distribution angulaire plus floue [18,19], ce qui reflète par des valeurs des paramètres d'asymétrie  $\beta_n$  mesurés plus faibles pour  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 2$ ). Cependant, la rotation de la molécule ne peut pas expliquer la diminution de  $\beta_n$  en fonction de l'énergie d'excitation et de  $\nu'_2 = 2-3$  par rapport à  $\nu'_2 = 4$ .

La dépendance de  $\beta_n$  en fonction du niveau de pliage  $\nu'_2$  peut être interprétée en considérant le couplage entre l'état de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ,  $\nu_2$ ] excité et l'état dissociatif relié à la paire d'ions, décrit précédemment dans la section § V.3.1.C, si ce couplage a lieu à une géométrie très différente de la molécule en fonction du niveau  $\nu_2$  peuplé. Les résultats obtenus ici suggèrent que le couplage entre l'état  $4b_2 \rightarrow 4s_{a_1}$  ( $^3B_2$ )  $\nu'_2 = 4$  et l'état dissociatif relié à la paire d'ions a lieu à une géométrie plus proche de la géométrie d'équilibre que le couplage entre  $\nu'_2 = 2$  ou 3 et le même état de la paire d'ions. C'est pourquoi les valeurs de  $\beta_n$  pour  $\nu'_2 = 4$  sont plus proches de 1.5, valeur associée à une transition de type 2 pour laquelle l'angle de pliage de la molécule est  $\alpha_{\text{eq}} = 134^\circ$ . Dans cette hypothèse, les plus faibles valeurs de  $\beta_n$  mesurées pour  $\nu'_2 = 2$  et 3 peuvent alors être reliées à une réduction de l'angle de pliage  $\alpha$ . Cette réduction est également cohérente avec une excitation rotationnelle plus importante comme observée §IV.3.1.A. La dynamique de réactions de dissociation qui n'obéissent pas l'approximation du recul axial a été discutée précédemment [15,20].

En utilisant l'équation (V-4), nous estimons l'angle de pliage  $\alpha_c$  de la molécule lors du croisement entre les deux états correspondant à la valeur de  $\beta_n$  associée à  $\text{NO}^+$  ( $^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 0$ ) qui reflète l'anisotropie la plus importante pour un  $\nu'_2$  donné. Cet angle varie entre  $\alpha_c \approx 120^\circ$ , valeur proche de l'angle d'équilibre de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) et  $\alpha_c \approx 104^\circ$  pour  $\beta_n = 1.3$  et 0.9, respectivement.

Les valeurs du paramètre d'asymétrie obtenues pour une excitation hors résonance dans la région I peuvent aussi mettre en évidence l'excitation simultanée des deux états moléculaires de symétrie  $B_2$  et  $A_1$ , corrélés aux limites de dissociation de la paire d'ions ( $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$   $\nu = 0$ ) +  $\text{O}^-$  ( $^2P_{3/2(1/2)}$ )).

Si nous considérons maintenant la région II, l'extraction du paramètre d'asymétrie associé à chaque niveau vibrationnel de  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) devient plus difficile du fait de l'augmentation de la largeur des pics dans le spectre en KER. Pour une énergie  $h\nu = 12.24$  eV, les valeurs de  $\beta_n$ , incluses dans le Tableau V-1, varient entre 0.9 et 0.45, de façon similaire aux valeurs obtenues dans la région I, indiquant une dynamique de dissociation similaire. Cependant, pour  $h\nu = 12.41$  eV et  $h\nu = 12.49$  eV, proche des résonances observées, les valeurs de  $\beta_n$  sont comprises entre 0.4 et -0.45 en fonction du niveau vibrationnel  $\nu$  variant entre 0-1 et 5. Les niveaux vibrationnels  $\nu = 3-5$ , plus favorables, présentent des valeurs négatives alors que  $\nu = 0-2$  sont caractérisés par des valeurs positives. De légères différences sont observées en fonction de l'énergie d'excitation.

La contribution dominante de  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$   $\nu = 4$  et 5), caractérisé par  $\beta_n < 0$ , suggère le rôle d'une transition de type 3 ( $A_1 \rightarrow A_1$ ) ou de type-1 ( $A_1 \rightarrow B_1$ ), cohérentes avec l'excitation des états de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4d$  et  $4b_2 \rightarrow 5d$  ( $^3B_2$ ). Les valeurs de  $\beta_n$  positives, associées avec les niveaux vibrationnels moins excités, peuvent refléter l'excitation des états  $4b_2 \rightarrow 5s_{a_1}$  et

$4b_2 \rightarrow 6sa_1$  ( $^3B_2$ ). L'excitation simultanée de plusieurs états de Rydberg est cohérente avec la forte densité de ces états observée sur les spectres de rendement d'ions (§V.1).

## V.4 Photoionisation Dissociative

Dans cette dernière partie, la PID de  $\text{NO}_2$  par excitation à un photon à  $h\nu = 13.50$  eV est discutée en termes du diagramme de corrélation en énergie électron-ion, de la distribution angulaire des photofragments dans le référentiel du laboratoire ainsi que de la distribution angulaire des PE dans le référentiel de recul. Le spectre de PE, correspondant à la réaction de PIND sera également présenté.

### V.4.1 Corrélation en énergie électron ion

Le diagramme de corrélation des énergies cinétiques électron-ion, montré sur la Figure V-13, représente les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $e$ ) issus de la PID à  $h\nu = 13.50$  eV, en fonction de l'énergie cinétique des ions selon l'axe des abscisses et de l'énergie de PE selon l'axe des ordonnées.

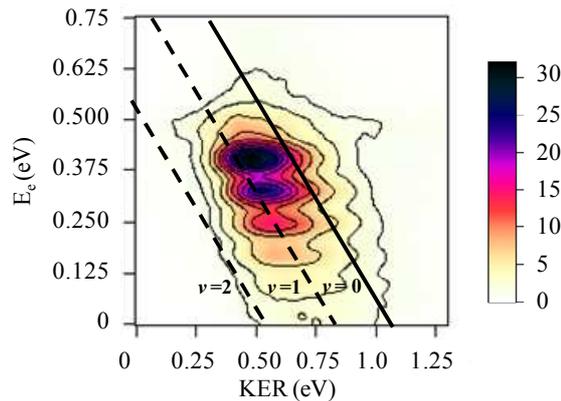


Figure V-13: Diagramme de corrélation en énergie électron ion des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $e$ ) issus de la PID pour une mesure  $h\nu = 13.50$  eV, utilisant un champ d'extraction de 10 V/cm en mode avec focalisation.

Le processus principal, observé à  $E_e = 0-0.5$  et  $\text{KER} = 0.58$  eV, correspond à la photoionisation vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ). Par conservation de l'énergie, nous pouvons déduire l'énergie de dissociation  $E_D$  en utilisant la relation:

$$h\nu - E_D = \text{KER} + E_e + E_{\text{int}} \quad (\text{V-6})$$

où  $E_{\text{int}}$  représente l'énergie interne des fragments ioniques ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}$ ).

Sur la Figure V-13, la première limite de dissociation  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu = 0$ ) +  $\text{O}$  ( $^3P_g$ ), située à  $E_D = 12.38$  eV, est représentée par une droite continue. Les limites de dissociation menant à la formation du fragment moléculaire  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) vibrationnellement excité dans les niveaux  $\nu = 1$  et 2 sont également indiquées. Nous observons que ce processus mène principalement à la première limite de dissociation où l'ion  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) est formé dans les niveaux  $\nu = 0$  et 1.

Le spectre de photoélectrons correspondant à ce processus de PID à  $h\nu = 13.50$  eV, obtenu par projection de l'histogramme bidimensionnel (Figure V-13) sur l'axe des ordonnées est montré sur la Figure V-14.

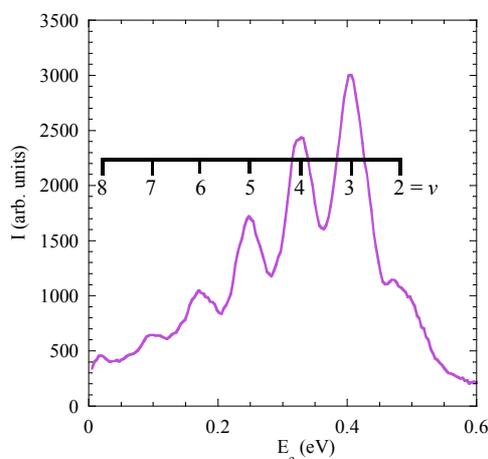


Figure V-14 : Spectre de PE des événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e) produits par PID de  $\text{NO}_2$  à 13.50 eV, utilisant un champ d'extraction de 10 V/cm en mode avec focalisation.

Les structures résolues espacées de  $\Delta E = 80$  meV, observées sur ce spectre, correspondent à la photoionisation vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ), vibrationnellement excité dans le mode de pliage dans les niveaux compris entre  $\nu = 2$  et 8, avec un maximum d'intensité pour  $\nu = 3$ . La largeur FWHM des différents pics, obtenue par fit gaussien du spectre, est de  $\sim 60$  meV. Cette largeur correspond à la résolution en énergie estimée ici par simulation Monte-Carlo pour une mesure réalisée à 10 V/cm en mode avec focalisation.

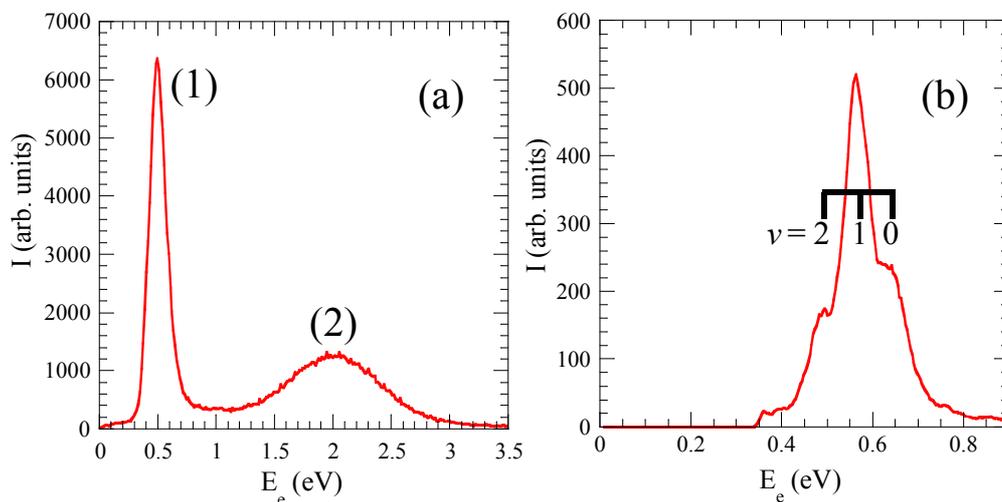


Figure V-15 : Spectre de PE correspondant aux événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) produits par PIND de  $\text{NO}_2$  à 13.50 eV, (a) en utilisant un champ d'extraction de 30 V/cm en mode avec focalisation (b) en utilisant un champ d'extraction de 10 V/cm en mode avec focalisation. Sur (a), les électrons de  $E_e \geq 2.3$  eV peuvent être partiellement discriminés.

Le spectre de PE associé aux événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e), montré sur la Figure V-15 (a), présente deux pics: le pic (1) dont l'énergie de PE est de l'ordre de  $E_e = 0.5$  eV et le pic (2) qui s'étend entre 1.2 et 3.0 eV. Ces structures sont attribuées respectivement à la photoionisation vers

## Dynamique de photoionisation et formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ ) de la molécule $\text{NO}_2$ par rayonnement synchrotron

l'état  $\text{NO}_2^+$  a ( $^3\text{B}_2$ ) et vers l'état fondamental  $\text{NO}_2^+$  ( $X \ ^1\Sigma_g^+$ ) dans la région de FC associée à l'état fondamental de la molécule. On note que les électrons d'énergie supérieure  $E_e \geq 2.3$  eV peuvent être partiellement discriminés. De ce fait, les intensités relatives des deux structures ainsi que la forme de la structure (2) ne sont pas correctes sur la Figure V-15 (a).

La Figure V-15 (b) montre le spectre de PE de la PIND vers l'état  $\text{NO}_2^+$  a ( $^3\text{B}_2$ ) mesuré en utilisant un champ d'extraction plus faible, de 10 V/cm en mode avec focalisation, permettant une résolution en énergie, estimée par simulations Monte-Carlo à environ 60 meV pour  $E_e = 0.5$  eV. Nous observons trois pics correspondant à la PI vers les niveaux vibrationnels du mode de pliage  $\nu_2' = 0, 1$  et 2.

Nous pouvons également tracer le spectre de photoélectrons pour l'ensemble des deux processus de PI, c'est à dire, pour la somme de la PIND et la PID. Ce spectre représenté sur la Figure V-16, montre un maximum correspondant à la photoionisation vers  $\text{NO}_2^+$  (a  $^3\text{B}_2$ ,  $\nu = 3$ ). Les intensités relatives de différentes structures attribuées aux différents niveaux vibrationnels de l'état  $\text{NO}_2^+$  (a  $^3\text{B}_2$ ,  $\nu$ ) peuvent être comparées aux intensités relatives mesurées par Baltzer *et al* [4] sur le spectre de PE obtenu à  $h\nu = 21.22$  eV, présenté dans le Chapitre I, Figure I-8.

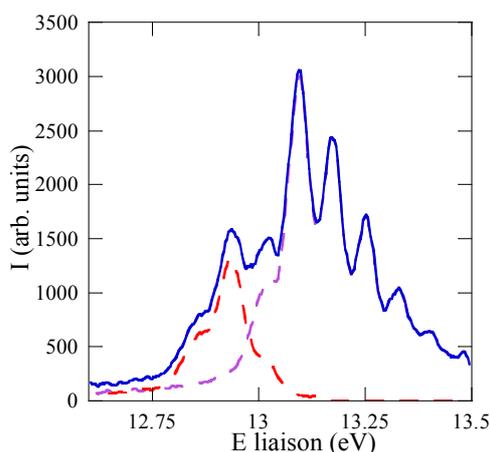


Figure V-16 : Spectre de l'ensemble des deux processus de PI (PIND et PID) (courbe bleue), de PIND (courbe rouge) et de PID (courbe mauve) par excitation de  $\text{NO}_2$  à 13.50 eV, utilisant un champ d'extraction de 10 V/cm en mode avec focalisation.

Les intensités relatives des différents niveaux vibrationnels, comparées aux valeurs obtenues par Baltzer *et al* [4] sont résumées sur le Tableau V-2. Les valeurs d'énergie de liaison mesurée pour chaque niveau  $\text{NO}_2^+$  (a  $^3\text{B}_2$ ,  $\nu$ ), également rapportées dans le Tableau V-2, sont en accord avec les valeurs mesurées par Baltzer *et al* [4], un léger décalage d'environ 2-3 meV est observé. Dans le Tableau V-2, les intensités relatives, normalisées de façon que  $I = 100$  pour  $\nu = 2$ , montrent en particulier un maximum pour  $\nu = 3$  contrairement à celles rapportées par Baltzer *et al*.

Niveau vibrationnel de $\text{NO}_2^+$ ( $a^3\text{B}_2, v$ )	$E_{\text{laison}}$ (eV)	$I_{\text{mesure}}$	$I_{\text{Baltzer}}$
8	13.484	21	1.2
7	13.400	56	2.8
6	13.329	81	7.0
5	13.252	120	17.9
4	13.171	176.3	41.9
3	13.094	233	77.4
2	13.022	100	100.0
1	12.936	151	76.1
0	12.858	80	25.5

Tableau V-2 : Energie de liaison et intensité relative pour l'ensemble des processus de PI de chaque niveau vibrationnel de l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, v$ ). Les intensités relatives, normalisées pour  $v = 2$ ,  $I = 100$ , sont comparées aux intensités mesurées par Baltzer *et al* [4].

Nous pouvons également mesurer le rapport de branchement de PID et PIND et le comparer aux valeurs obtenues par Eland et Karlsson [21] lors des études PEPICO de PID de  $\text{NO}_2$ . Les résultats sont présentés sur le Tableau V-3.

Niveau vibrationnel de $\text{NO}_2^+$ ( $a^3\text{B}_2, v$ )	Rapports de Branchement			
	$h\nu = 13.50 \text{ eV}^*$		$h\nu = 21.22 \text{ eV}^\dagger$ [21]	
	PID	PIND	PID	PIND
5	100	0	100	--
4	100	0	94	6
3	96	4	61	24
2	73	27	17.5	70
1	26	74	3	97
0	26	74	0	100

Tableau V-3 : Rapport de branchement entre les réactions de PID et PIND en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, v$ ) : \* pour les mesures réalisées ici, † pour les mesures réalisées par Eland et Karlsson [21].

Dans les résultats présentés ici, l'excitation à  $h\nu = 13.50 \text{ eV}$  favorise la PID en dépit de la PIND, par rapport aux résultats obtenus à  $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ . Cela est observé en particulier pour le niveau  $v = 2$ .

La comparaison des résultats obtenus dans ces expériences avec ceux reportés par Baltzer *et al* [4] et Eland et Karlsson [21] montre que la photoionisation à  $h\nu = 13.50 \text{ eV}$  vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, v$ ) dévie fortement des profils FC associés à l'état fondamental de la molécule. Des mesures de PI de  $\text{NO}_2$  ont également été effectuées à  $h\nu = 14 \text{ eV}$  et montrent un comportement similaire. La déviation par rapport aux profils FC observée à  $h\nu = 13.50 \text{ eV}$  ne peut pas s'expliquer a priori par l'excitation résonante d'un état excité.

## V.4.2 Distribution angulaire des ions et des électrons

### V.4.2.1 Distributions angulaires dans le référentiel du laboratoire

Le Tableau V-4 résume les paramètres d'asymétrie caractérisant la distribution angulaire des ions  $\text{NO}^+$  et des électrons issus de la PID par excitation à  $h\nu = 13.50$  eV en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu$ ) peuplé. Les paramètres d'asymétrie caractérisant l'émission des PE issus de la PIND sont également reportés.

Processus	Niveau vibrationnel de $\text{NO}_2^+$ ( $a^3\text{B}_2, \nu$ )	$\beta_e$	$\beta_i$
NDPI	0-2	-0.2	---
	2-3	-0.35	0.37
	4	-0.37	0.29
PID	5	-0.41	0.51
	6	-0.25	0.73
	7-8	0.04	0.86

Tableau V-4 : Paramètres d'asymétrie des ions et des électrons pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e) et ( $\text{NO}_2^+$ , e) par excitation à  $h\nu = 13.50$  eV en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu$ ) peuplé.

Pour la réaction de PID ainsi que de PIND vers le premier état excité de l'ion, l'émission des PE dans le référentiel du laboratoire est caractérisée par un paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  légèrement négatif, indépendamment du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu$ ) peuplé. Ces valeurs sont en accord qualitatif avec la valeur de  $\beta_e^{\text{th}}$  théorique,  $\beta_e^{\text{th}} = -0.8429$ , calculée par R. R. Lucchese. On note que les valeurs de  $\beta_e$  associées aux niveaux  $\nu = 7$  et 8 reflétant une distribution quasi isotrope peuvent être dues à la diminution de la résolution angulaire pour les faibles valeurs de  $E_e$ .

Le paramètre d'asymétrie des ions  $\beta_i$  augmente avec le niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu$ ). Cela reflète la diminution du temps de vie de l'état excité lorsque le niveau vibrationnel  $\nu$  peuplé augmente, discutée précédemment par Eland et Karlsson [21].

L'évolution du paramètre  $\beta_e$  en fonction de l'énergie de PE est obtenue par ajustement de l'histogramme bidimensionnel ( $E_e, \chi_e$ ), comme expliqué précédemment et présenté sur la Figure V-17. Pour les deux processus, des oscillations de  $\beta_e$  sont observées donnant lieu à des valeurs comprises entre -0.4 et 0. En effet, la distribution angulaire devient quasi isotrope entre deux résonances.

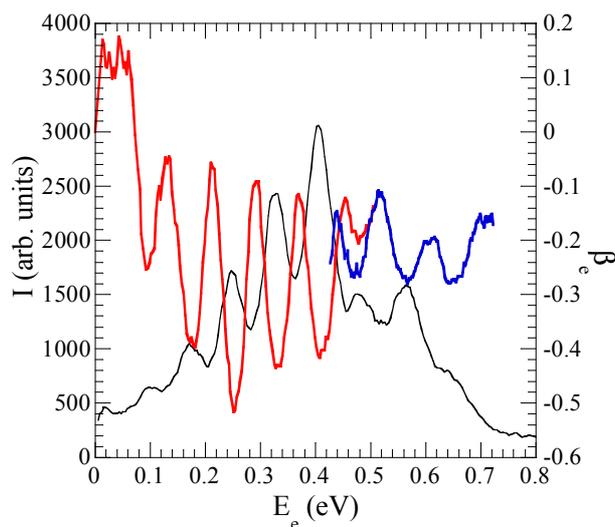


Figure V-17 : Evolution du  $\beta_e$  en fonction de l'énergie de PE,  $E_e$ , pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e) (courbe rouge) et ( $\text{NO}_2^+$ , e) (courbe bleue) par excitation à  $h\nu = 13.50$  eV. Le spectre de PE de l'ensemble des deux réactions de PI est également montré (courbe noire).

#### V.4.2.2 Distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul

Les distributions angulaires des PE dans la référentiel de recul (RFPAD), caractérisant la réaction de PID à  $h\nu = 13.50$  eV, ont été mesurées en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu$ ) peuplé, et sont présentées sur la Figure V-18. Les RFPADs correspondant à la PI vers  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3\text{B}_2, \nu = 7$  et 8) ne sont pas présentées.

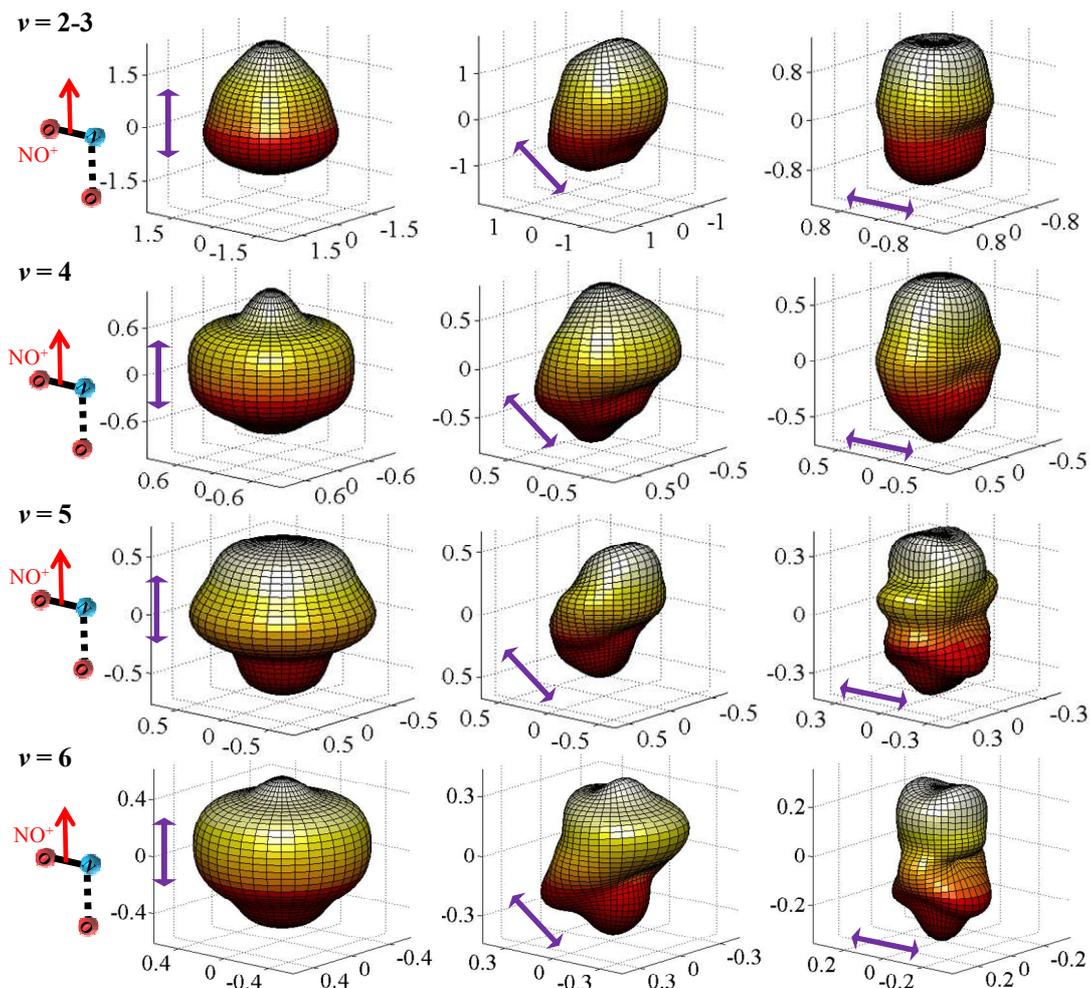


Figure V-18 : Distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul (RFPAD) par PID de  $\text{NO}_2$  à  $h\nu = 13.50$  eV, en fonction du niveau vibrationnel de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2, \nu$ ) peuplé, lorsque l'axe de recul est parallèle, à  $54.7^\circ$  et perpendiculaire à la polarisation de la lumière. La direction de recul de l'ion  $\text{NO}^+$  est toujours verticale.

Les RFPADs deviennent plus structurées lorsque le niveau vibrationnel  $\nu$  augmente reflétant la diminution du temps de vie de l'état de  $\text{NO}_2^+$ .

La Figure V-19 montre les quatre fonctions  $F_{N,\nu}^{(L)}(\theta_e)$  associées caractérisant ce processus ainsi que les distributions en angle polaire des photoélectrons dans le cas où la direction de recul est parallèle et perpendiculaire à la polarisation de la lumière pour chaque niveau vibrationnel.

Les calculs développés par R.R. Lucchese pour ce processus de PI sont actuellement étendus à la détermination des RFPADs : ce travail est en cours et devrait bientôt permettre une comparaison détaillée avec les expériences.

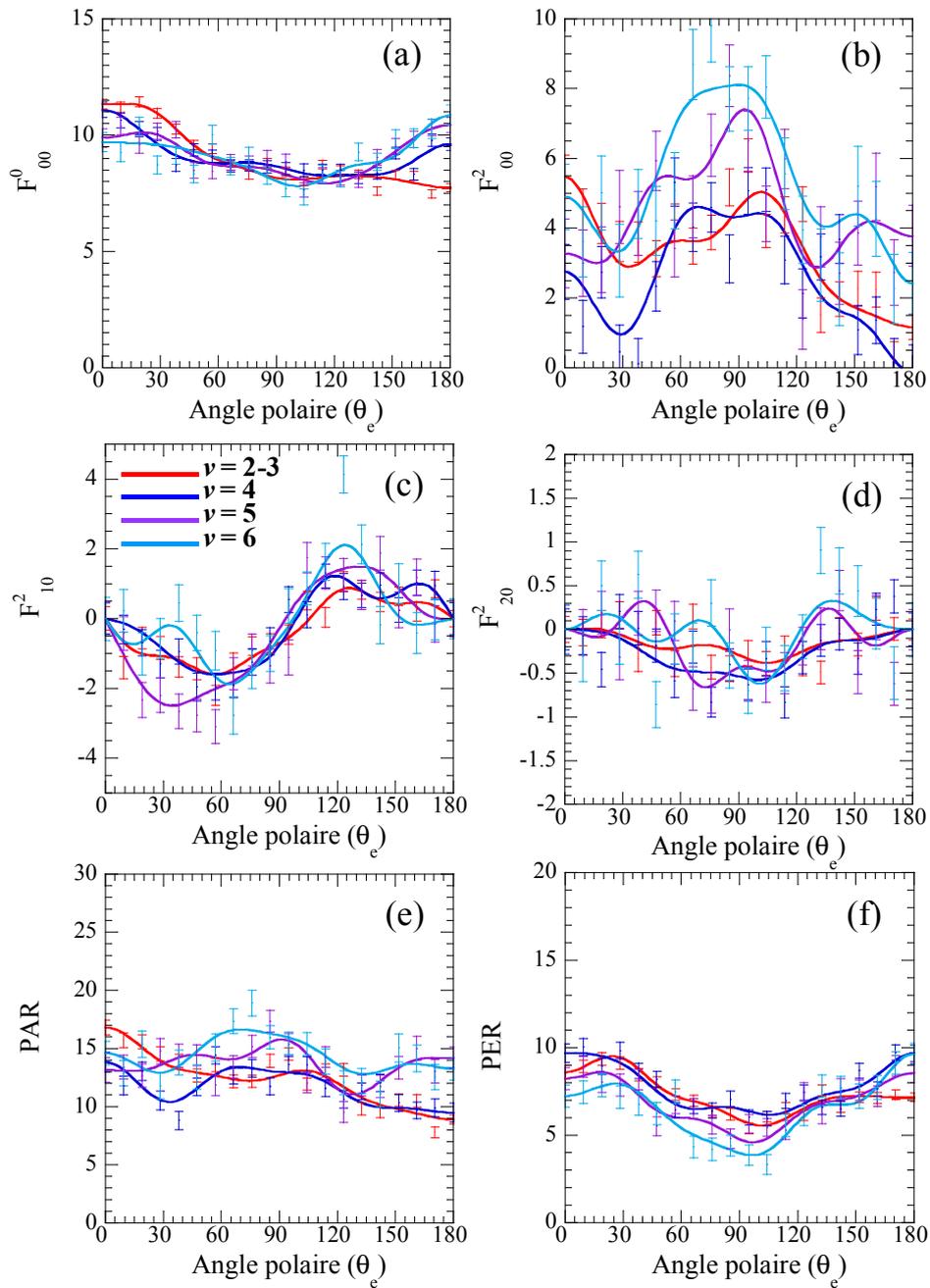


Figure V-19 : Fonctions  $F^0_{00}$  (a),  $F^2_{00}$  (b),  $F^2_{10}$  (c) et  $F^2_{20}$  (d) pour le processus de PID de  $\text{NO}_2$  à 13.50 eV correspondant à la photoionisation vers différents niveaux vibrationnels de  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) :  $\nu_2 = 2$  et 3 (courbe rouge),  $\nu_2 = 4$  (courbe bleue),  $\nu_2 = 5$  (courbe mauve) et  $\nu_2 = 6$  (courbe cyan). Les figures (e) et (f) représentent les distributions en angle polaire des électrons dans le cas où l'axe de recul est parallèle ou perpendiculaire à la polarisation de la lumière.

## Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats obtenus pour la photoionisation non dissociative et la formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) par excitation à un photon de la molécule de dioxyde d'azote en utilisant le rayonnement synchrotron dans la gamme d'énergie d'excitation comprise entre 10.9 et 13 eV. Cette investigation a été réalisée afin de mieux comprendre la dynamique électronique et nucléaire complexe observée dans cette région, en particulier lors des expériences d'excitation multiphotonique réalisées par excitation à  $\lambda = 400$  nm présentées dans le chapitre IV, en éliminant ici le rôle de la dynamique pouvant être induite par l'excitation des états intermédiaires.

Les spectres de rendement d'ions mesurés en fonction de l'énergie d'excitation pour les événements coïncidents ( $\text{NO}_2^+$ , e) ainsi que ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) ont mis en évidence le rôle remarquable des états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] convergeant vers le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ), vibrationnellement excités dans le mode de pliage.

La PIND vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) a été discutée en termes de spectre d'énergie de photoélectron ainsi que de l'évolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  en fonction de l'énergie de PE. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'existence de deux composantes de la population photoexcitée en fonction de l'énergie de liaison  $E_B$ , associées à l'angle de pliage  $\alpha$  de la molécule. La photoionisation vers  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ) pour une géométrie de la molécule caractérisée par  $\alpha \geq \alpha_{\text{eq}}$ , l'angle d'équilibre ( $\alpha_{\text{eq}} = 133.85^\circ$ ), est bien décrite par le profil FC, de façon cohérente avec les calculs FCHC, réalisés par R. R. Lucchese, alors que la PI associée à une géométrie pliée de la molécule,  $\alpha \leq \alpha_{\text{eq}}$ , montre des déviations importantes au profil FC qui pourraient être attribuées à un couplage vibronique, comme ceux induits par une intersection conique.

D'autre part, deux mécanismes d'autoionisation des états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] ont été observés : l'autoionisation dans la région de FC menant à une augmentation de la probabilité d'ionisation pour toutes les énergies de PE du spectre et l'autoionisation via un couplage avec les états de Rydberg [ $\text{R}^*(6a_1)^{-1}$ ], menant à la formation de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ,  $\nu$ ) vibrationnellement très excité et à la production de PE de seuil. Ce deuxième mécanisme est spécialement favorisé pour les états [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] de longue durée de vie et pour l'état  $4s_{a_1}$  [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] vibrationnellement peu excité ( $\nu_2' = 2$  et  $3$ ).

Les résultats de formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) dans cette région présentés en termes de distributions en énergie cinétique et de distributions angulaires des fragments dans le référentiel du laboratoire ont mis en évidence un couplage entre les états de Rydberg [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] et les états dissociatifs corrélés à la formation de paire d'ions. Ce couplage mène à un transfert d'énergie entre le mode vibrationnel de pliage et le mode d'élongation symétrique et conduit à la forte excitation ro-vibrationnelle observée.

Finalement, les résultats de PID de  $\text{NO}_2$  à 13.50 eV ont également été présentés. Le KECD rapporté montre d'importantes déviations par rapport au profil FC. Les RFPADs mesurées, présentées ici, seront interprétées par comparaison avec des calculs de MFPADs et RFPADs en cours.

## Références Bibliographiques

- [1] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [2] Morioka, Y., Masuko, H., Nakamura, M., Sasanuma, M., and Ishiguro, E., Absorption spectrum and absorption coefficients of NO<sub>2</sub> in the vacuum ultraviolet region, *Can. J. Phys.* **56**, 962 (1978).
- [3] Dibeler, V. H., Walker, J. A., and Liston, S. K., Mass Spectrometric Study of Photoionization. VII. Nitrogen Dioxide and Nitrous Oxide, *J. Res. Natl. Bur. Stand.- Phys. Chem.* **71A**, 371 (1967).
- [4] Baltzer, P., Karlsson, L., Wannberg, B., Holland, D. M. P., MacDonald, M. A., Hayes, M. A., et al., An experimental study of the valence shell photoelectron spectrum of the NO<sub>2</sub> molecule, *Chem. Phys.* **237**, 451 (1998).
- [5] Kratzat, M., Ph. D. Thesis, *Dissoziative Photoionisation und Ionenpaarbildung bei H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und OCS*, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, (1984).
- [6] Berkowitz, J., Photoion-pair formation, in *VUV Soft X-Ray Photoionis.*, **Chapter 8**, Plenum Press: New York, (Becker, U., Shirley, D.), p. 263 (1996).
- [7] Gianturco, F., Lucchese, R., and Sanna, N., Calculation of Low-Energy Elastic Cross-Sections for Electron-Cf<sub>4</sub> Scattering, *J. Chem. Phys.* **100**, 6464 (1994).
- [8] Natalense, A. P. P., and Lucchese, R. R., Cross section and asymmetry parameter calculation for sulfur 1s photoionization of SF<sub>6</sub>, *J. Chem. Phys.* **111**, 5344 (1999).
- [9] Poliakoff, E. D., and Lucchese, R. R., Evolution of photoelectron–vibrational coupling with molecular complexity, *Phys. Scr.* **74**, C71 (2006).
- [10] Guyon, P. M., Baer, T., and Nenner, I., Interactions between Neutral Dissociation and Ionization Continua in N<sub>2</sub>O, *J. Chem. Phys.* **78**, 3665 (1983).
- [11] Chupka, W. A., Miller, P. J., and Eyley, E. E., Predissociation-Induced Rovibrational Autoionization and Zero-Energy Photoelectrons, *J. Chem. Phys.* **88**, 3032 (1988).
- [12] Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., Schütz, M., Celani, P., et al., *Molpro: a package of ab-initio programs*, (2003).
- [13] Arasaki, Y., Takatsuka, K., Wang, K., and McKoy, V., Time-resolved photoelectron spectroscopy of wavepackets through a conical intersection in NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
- [14] Wilkinson, I., and Whitaker, B. J., Some remarks on the photodynamics of NO<sub>2</sub>, *Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem.* **106**, 274 (2010).
- [15] Wilkinson, I., de Miranda, M. P., and Whitaker, B. J., Photodissociation of NO(2) in the (2) (2)B(2) state: The O((1)D(2)) dissociation channel, *J. Chem. Phys.* **131**, (2009).
- [16] Schinke, R., *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, (1993).

- [17] Suits, A. G., and Hepburn, J. W., Ion pair dissociation: Spectroscopy and dynamics, in *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **57**, , pp. 431–465 (2006).
- [18] Jonah, C., Effect of Rotation and Thermal Velocity on the Anisotropy in Photodissociation Spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **55**, 1915 (1971).
- [19] Yang, S., and Bersohn, R., Theory of the angular distribution of molecular photofragments, *J. Chem. Phys.* **61**, 4400 (1974).
- [20] Demyanenko, A. V., Dribinski, V., Reisler, H., Meyer, H., and Qian, C. X. W., Product quantum-state-dependent anisotropies in photoinitiated unimolecular decomposition, *J. Chem. Phys.* **111**, 7383 (1999).
- [21] Eland, J. H. D., and Karlsson, L., Dissociative photoionisation of  $\text{NO}_2$  up to 26 eV, *Chem. Phys.* **237**, 139 (1998).



**Chapitre VI. Dépendance  
spectrale de l'ionisation  
multiphotonique et de la  
formation de paires d'ions par  
impulsions femtosecondes**

<b>Chapitre VI. Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes .....</b>	<b>195</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>197</b>
<b>VI.1 Rapports de branchement relatifs des différents fragments ioniques et évolution avec la longueur d'onde .....</b>	<b>198</b>
<b>VI.2 Photoionisation dissociative et non dissociative : Formation de (NO<sup>+</sup>, e) et (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e) .....</b>	<b>200</b>
<b>VI.2.1 Photoionisation dissociative :.....</b>	<b>200</b>
VI.2.1.A Les différents processus et les rapports de branchement en fonction de la longueur d'onde d'excitation $\lambda$ .....	201
VI.2.1.B Processus A : dépendance spectrale .....	203
Distributions angulaires des photoélectrons et des ions fragments dans le référentiel du laboratoire.....	205
Distributions angulaires des électrons dans le référentiel de recul .....	207
VI.2.1.C Processus D : dépendance spectrale .....	208
Diagramme de corrélation en énergie électron-ion.....	208
Distributions angulaires des photoélectrons.....	209
<b>VI.2.2 Photoionisation non dissociative .....</b>	<b>214</b>
Spectres de photoélectrons.....	214
Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire .....	217
<b>VI.3 Formation de paires d'ions (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) .....</b>	<b>218</b>
<b>VI.3.1 Distributions en énergie cinétique des fragments (NO<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>) .....</b>	<b>218</b>
<b>VI.3.2 Distributions angulaires des fragments.....</b>	<b>220</b>
<b>VI.4 Discussion des mécanismes de photoionisation et formation de paires d'ions .....</b>	<b>223</b>
Références Bibliographiques.....	227

## Introduction

Les premiers résultats d'excitation multiphotonique de la molécule de dioxyde d'azote par des impulsions femtosecondes de longueur d'onde autour de 400 nm obtenus auprès de la source laser PLFA menant à deux réactions principales, la photoionisation dissociative (PID) et non dissociative (PIND), présentées dans le chapitre IV, et à la formation de paires d'ions ( $\text{Pi}$ ) ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) [1], ont mis en évidence une dynamique électronique et nucléaire complexe qui rend difficile l'interprétation complète de ces résultats.

En vue d'apporter plus d'éléments à la compréhension de ces réactions, des expériences bénéficiant d'une accordabilité comprise entre 375 et 430 nm ont été accomplies au cours de ce travail sur la plateforme laser SOFOCKLE dans le cadre d'une collaboration avec C. Cornaggia (SPAM, CEA Saclay), grâce à l'utilisation du dispositif expérimental CELIMENE, développé par le groupe de M. Simon (LCPMR, UPMC). Cette large accordabilité permet de suivre l'évolution des processus en fonction de l'énergie d'excitation afin de discerner la dynamique ayant lieu aux différents états intermédiaires peuplés jusqu'aux réactions d'ionisation et de dissociation. De plus, le gain en taux de répétition de la source laser SOFOCKLE de 1kHz à 3 kHz réalisé récemment a constitué un facteur plus favorable pour ces expériences.

Les résultats obtenus pour les réactions de PID et PIND sont décrits dans ce chapitre en termes de diagramme de corrélation d'énergie électron-ion et de spectres de photoélectrons, respectivement, puis en termes de distributions angulaires des PE dans le référentiel du laboratoire. Les distributions angulaires des ions  $\text{NO}^+$  dans le laboratoire ainsi que les distributions angulaires des PE dans le référentiel de recul (RFPADs) pour des processus de PID choisis sont également rapportées.

Les distributions en énergie cinétique des fragments et les distributions angulaires des ions pour la formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) sont rapportées pour les longueurs d'onde comprises entre 430 et 400 nm pour lesquelles ce processus présente une probabilité relative de l'ordre de 10-15% et comparées aux résultats obtenus par excitation à un photon, pour une énergie d'excitation totale comparable, présentés dans le chapitre V.

La discussion des mécanismes de photoionisation et de formation de paires d'ions s'appuyant sur le niveau actuel d'analyse des données présentées dans ce travail conclut ce chapitre.

## VI.1 Rapports de branchement relatifs des différents fragments ioniques et évolution avec la longueur d'onde

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus par excitation multiphotonique de la molécule de dioxyde d'azote à 4 ou 5 photons polarisés linéairement en variant la longueur d'onde entre 430 nm et 375 nm. La durée des impulsions est comprise entre 50 fs ( $\pm 5$  fs) et 80 fs ( $\pm 10$  fs). Le Tableau VI-1 indique l'énergie centrale d'excitation après l'absorption de 3, 4 ou 5 photons pour plusieurs longueurs d'onde utilisées lors des mesures.

$\lambda$ (nm)	3 hv (eV)	4 hv (eV)	5 hv (eV)
375	9.92	13.22	16.53
380	9.79	13.05	16.31
390	9.54	12.72	15.90
400	9.30	12.40	15.50
410	9.07	12.10	15.12
420	8.86	11.81	14.76
430	8.65	11.533	14.417

Tableau VI-1 : Energies centrales d'excitation à 3, 4 et 5 photons, associées au domaine de longueurs d'onde exploré dans ce travail.

La largeur spectrale des impulsions laser varie entre 5.5 et 10 nm en fonction de la longueur d'onde utilisée. Le Tableau VI-2 montre la résolution spectrale pour plusieurs valeurs de largeur spectrale suite à l'absorption de 3, 4 et 5 photons dans l'hypothèse d'une somme quadratique des largeurs spectrales des impulsions :

$$\Delta E \approx \frac{\Delta \lambda \times hc}{\lambda^2} \sqrt{n} \quad (\text{VI-1})$$

$\Delta \lambda$ (nm)	$\Delta E$ (meV)		
	3 hv	4 hv	5 hv
5.5	64	74	83
7	82	94	105
8	93	107	120
9	104	121	135
10	116	134	150

Tableau VI-2 : Résolution spectrale en fonction du nombre de photons absorbés et en fonction de la largeur spectrale de l'impulsion, à  $\lambda = 400$  nm (voir chapitre II).

Lors de ces mesures, le taux de coïncidences des événements électron-ion a été maintenu inférieur à 100 coïncidences/s, ce nombre incluant à la fois la contribution de la photoionisation dissociative et non-dissociative de  $\text{NO}_2$  et celle du gaz résiduel, dont l'importance relative varie

## Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes

significativement dans le domaine de longueurs d'onde exploré. Le taux de décorrélation tel qu'il a été défini dans le chapitre II (§ II.3.5) est alors estimé à moins de 10%. Un champ d'extraction de 30 V/cm en mode sans focalisation a été appliqué afin d'assurer une collection  $4\pi$  de tous les fragments chargés positivement et négativement d'énergie cinétique inférieure ou égale à 2.5 eV si nous considérons le centre des positions d'impact à  $x_0 = 0$  mm. Le centre de la distribution des positions des ions  $\text{NO}^+$  se situant pour ces mesures à une abscisse  $x_0 = 15$  mm, du fait de la vitesse de translation des molécules ensemencées dans le jet supersonique d'hélium, l'énergie cinétique maximale des ions  $\text{NO}^+$  associée à une collection  $4\pi$  est de 1.2 eV, ce qui correspond à un KER de 3.45 eV. Du fait de ce décalage dû à la vitesse d'entraînement du jet, l'utilisation du spectromètre en mode avec focalisation, basé sur des champs électriques non uniformes, est susceptible d'agir de façon différente sur les trajectoires des ions de composantes  $V_x^i$  négatives ou positives. C'est la raison pour laquelle ces premières mesures présentées ont été réalisées en mode sans focalisation.

Les trois réactions observées lors de ces expériences d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  et discutées dans ce chapitre, sont :

- la photoionisation dissociative menant à  $(\text{NO}^+, e)$  (PID)
- la photoionisation non dissociative menant à  $(\text{NO}_2^+, e)$  (PIND)
- la formation de  $(\text{NO}^+, \text{O}^-)$  par dissociation de la molécule (Pi)

Le Tableau VI-3 montre l'évolution du rapport de branchement relatif des trois voies de fragmentation observées en fonction de la longueur d'onde d'excitation entre 430 et 375 nm pour les deux puissances choisies de la source laser correspondant à 1.5 et 1.1  $\mu\text{J}$  par impulsion. Le nombre d'événements coïncidents de Pi, PID et PIND détectés par seconde sont également indiqués.

$\lambda$ (nm)	Puissance ( $\mu\text{J}$ )	Rapport de Branchement			Coïncidences détectées par seconde		
		$(\text{NO}^+, \text{O}^-)$	$(\text{NO}^+, e)$	$(\text{NO}_2^+, e)$	$(\text{NO}^+, \text{O}^-)$	$(\text{NO}^+, e)$	$(\text{NO}_2^+, e)$
430	1.5	10	56	34	1.5	17	10
426.5		9	60	31	2	25	13
425		9	62	29	1.5	17	8
421		11	67	22	2	19	6
415		14	58	28	2	17	6
415	1.1	15	52	34	0.7	4	3
400		13	64	23	0.5	5	2
386		8	71	21	0.4	7	2
381		1.4	83	15	0.2	21	4
375		0.6	90	9	0.3	68	7

Tableau VI-3: Rapports de branchement relatifs et événements coïncidents détectés par seconde pour les processus de Pi, PID et PIND en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la puissance laser par impulsion (en  $\mu\text{J}$ ).

Les rapports de branchement relatifs de ces trois processus varient peu pour des longueurs d'onde situées entre 430 et 415 nm. L'évolution du nombre d'événements coïncidents par seconde montre que ces processus, plus particulièrement la PID et la PIND, sont plus favorables autour de 426.5 nm.

Lorsque l'énergie d'excitation augmente pour des longueurs d'onde variant de 415 à 375 nm, la probabilité absolue de la PID augmente, notamment lorsque le seuil adiabatique d'ionisation dissociative à 4 photons est atteint, alors que celle des réactions de PIND et de formation de paire d'ions (Pi) diminue. Le seuil adiabatique de PID à 4 photons correspond à une longueur d'onde centrale d'excitation de 400.5 nm, le seuil à la géométrie d'équilibre de NO<sub>2</sub> étant atteint pour  $\lambda = 387$  nm. Pour la gamme d'énergie d'excitation correspondant aux longueurs d'onde situées entre 400 et 375 nm, lors des mesures de corrélations vectorielles, nous avons choisi de diminuer la puissance de la source laser pour rester en dessous de 1.1  $\mu\text{J}$ /impulsion, conditions expérimentales permettant de réaliser des mesures en coïncidences garantissant un faible taux de décorrélation des événements, sans modifier les conditions d'expansion du jet moléculaire. Cette variation de l'éclairement ne modifie pas le régime d'interaction laser-matière, cependant elle pourrait contribuer à modifier le rapport de branchement entre les voies d'ionisation nécessitant 4 ou 5 photons et les taux de production ont été contrôlés lors de ce changement de puissance.

Le taux de formation de paire d'ions devenant très faible dans le domaine de longueurs d'onde  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 375 \text{ nm}$ , nous avons choisi de présenter les résultats associés à ce processus uniquement pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm.

## VI.2 Photoionisation dissociative et non dissociative : Formation de (NO<sup>+</sup>, e) et (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, e)

### VI.2.1 Photoionisation dissociative :

La Figure VI-1 montre les diagrammes de corrélation en énergie ion-électron (KECD) des événements coïncidents (NO<sup>+</sup>, e) issus de la PID de NO<sub>2</sub> par excitation multiphotonique à  $\lambda = 397$  nm mesurés auprès de la source laser PLFA (résultats présentés dans le chapitre IV) et auprès de la source laser SOFOCKLE lors des expériences bénéficiant de l'accordabilité entre  $\lambda = 375$  et 430 nm présentées dans ce chapitre. Les limites de dissociation déduites de l'expression (VI-2) par conservation de l'énergie sont également positionnées sur le KECD, dans l'hypothèse de l'absorption de  $n$  photons :

$$nh\nu - E_D = KER + E_e, \text{ avec } E_D = E_{elec} + E_{int} \quad (\text{VI-2})$$

A  $\lambda = 397$  nm, la photoionisation dissociative nécessite l'absorption de 5 photons et peut peupler les deux premières limites de dissociation notées L<sub>1</sub>[5] et L<sub>2</sub>[5]. Ces deux limites de dissociation sont respectivement : NO<sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ,  $\nu = 0$ ) + O (<sup>3</sup>P) située à  $E_D^{(L1)} = 12.38$  eV et NO<sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ,  $\nu = 0$ ) + O (<sup>1</sup>D) située à  $E_D^{(L2)} = 14.35$  eV.

Dans les deux cas, on retrouve bien les deux processus principaux discutés dans le chapitre IV : le processus A caractérisé par une énergie de PE d'environ  $E_e \approx 0.5$  eV et par une large distribution en KER qui s'étend entre 0 et 3.2 eV reflétant une forte excitation ro-vibrationnelle du fragment NO<sup>+</sup>, entre les niveaux  $\nu = 0$  et 6, séparés de  $\Delta E = 290$  meV, et le processus B situé

autour de  $E_e \approx 1.5$  eV et  $KER = 1.2$  eV. Ces deux processus correspondent à la photoionisation vers l'état fondamental  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_v$ ), suivant les mécanismes proposés dans le chapitre IV.

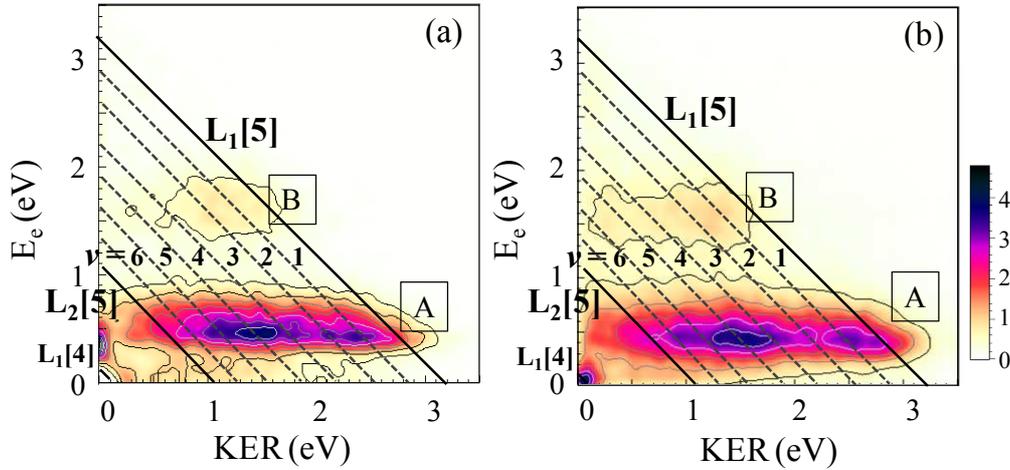


Figure VI-1 : Diagrammes de corrélation en énergie ion-électron des événements ( $\text{NO}^+$ , e) issus de la PID de  $\text{NO}_2$  par excitation multiphotonique à  $\lambda = 397$  nm, en polarisation linéaire selon l'axe  $z$ , obtenus auprès de la source laser PLFA, en utilisant le spectromètre CV40 et un champ d'extraction de 30 V/cm en mode avec focalisation (a) et auprès de la source SOFOCKLE, en utilisant le spectromètre CELIMENE et un champ d'extraction de 30 V/cm en mode sans focalisation (b).

De plus, le KECD mesuré lors des deux campagnes de mesures montre deux maxima en KER pour le processus A situés autour de  $KER \sim 1.5$  eV et  $KER \sim 2.2$  eV, correspondant respectivement aux niveaux vibrationnels de l'ion  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma$ ,  $\nu = 1$ ) et  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma$ ,  $\nu = 3-4$ ).

Le rapport de branchement du processus A par rapport au processus B, de l'ordre de 3 à 4, est comparable pour les mesures réalisées auprès des deux serveurs lasers.

Les paramètres d'asymétrie caractérisant les distributions angulaires des électrons et des ions, mesurés pour les processus A et B, lors des deux campagnes d'expériences, sont bien cohérents.

### VI.2.1.A Les différents processus et les rapports de branchement en fonction de la longueur d'onde d'excitation $\lambda$

La Figure VI-2 présente une vision d'ensemble des KECD mesurés pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ , e) issus de la PID de  $\text{NO}_2$  par excitation multiphotonique à différentes longueurs d'ondes sélectionnées de la gamme 375-430 nm. Les trois limites de dissociation pouvant être peuplées sont représentées sur les KECD : dans l'hypothèse de l'absorption de 5 photons, les deux premières limites de dissociation notées  $L_1[5]$  et  $L_2[5]$  et dans l'hypothèse de 4 photons absorbés, la première limite de dissociation, notée  $L_1[4]$ .

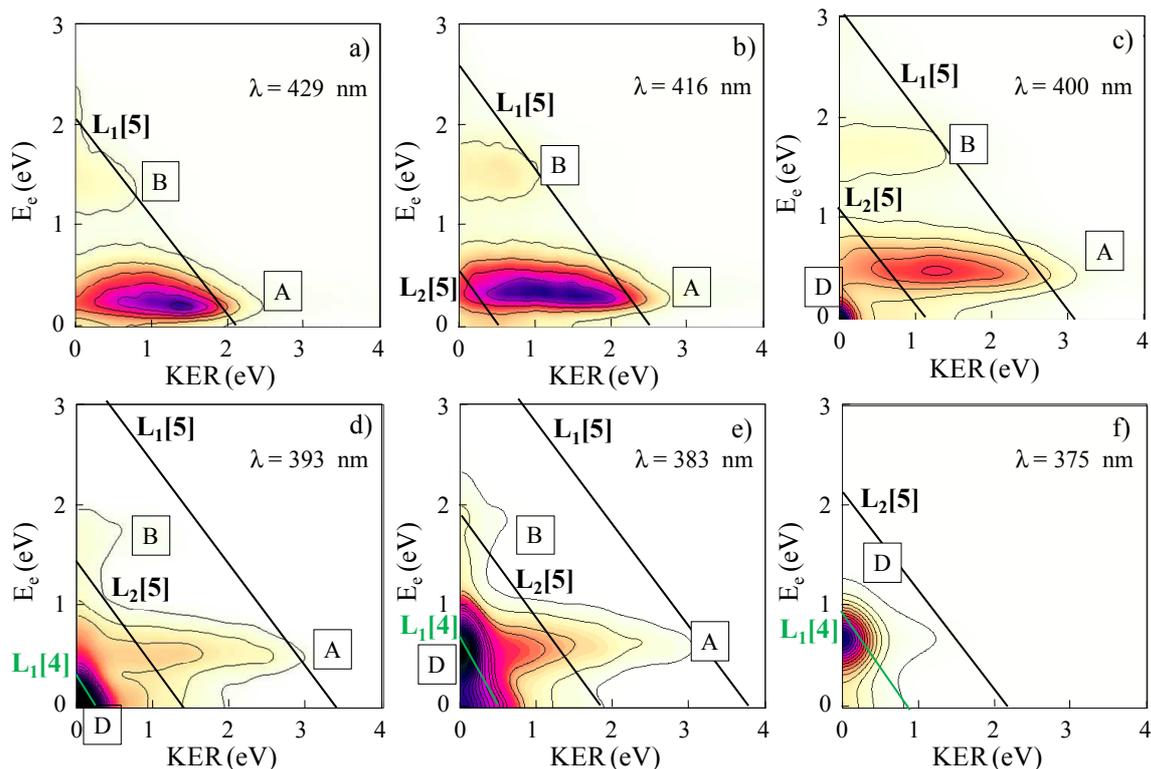


Figure VI-2 : Diagrammes de corrélation en énergie ion-électron des événements ( $\text{NO}^+$ , e) issus de la PID multiphotonique de  $\text{NO}_2$  par excitation à : a)  $\lambda = 429$  nm, b)  $\lambda = 416$  nm, c)  $\lambda = 400$  nm, d)  $\lambda = 393$  nm, e)  $\lambda = 383$  nm et f)  $\lambda = 375$  nm en utilisant un champ d'extraction de 30 V/cm ((a)-(e)) et de 15 V/cm ((f)) en polarisation linéaire selon l'axe  $x$ .

Dans la suite, nous discutons l'évolution en fonction de la longueur d'onde des trois processus principaux, identifiés lors des mesures précédentes réalisées à  $\lambda = 405$  et 397 nm, intitulés A, B et D.

Les KECDs mesurés montrent bien que tant que l'énergie d'excitation correspondant à l'absorption de 4 photons est inférieure au seuil d'ionisation dissociative (400.5 nm pour le seuil adiabatique), la PID est dominée par les processus A et B impliquant l'absorption de 5 photons. Dans cette région, les caractéristiques du processus A dominant et du processus B sont similaires à celles observées à 400 nm discutées précédemment.

Pour la longueur d'onde centrale de 400 nm, l'absorption de 4 photons correspond à une énergie d'excitation de 12.38 eV, égale à la position en énergie de la première limite de dissociation  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma$ ) + O ( $^3P$ ) (limite notée  $L_1[4]$ ). On observe, dès que cette limite est atteinte, l'apparition d'un pic situé dans l'angle ( $\text{KER} \sim 0$  eV,  $E_e \sim 0$  eV) du KECD, intitulé processus D. Il est attribué ici à la PI vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) vibrationnellement excité à une énergie de liaison fixe voisine de 12.4 eV et à la dissociation vers  $L_1[4]$  conduisant alors à une énergie nulle des fragments, où l'énergie de liaison est définie comme la différence entre l'énergie totale d'excitation à 4 photons et l'énergie du PE. Cette attribution du chemin réactionnel suppose que la dissociation de l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) vers  $L_1[4]$  a lieu via un couplage spin-orbite [2]. On note cependant qu'on ne peut pas exclure totalement que ce processus résulte de l'absorption de cinq photons suivie de la dissociation vers une limite supérieure, telle que  $L_2$ , impliquant une excitation vibrationnelle sélective du fragment moléculaire. Le processus D est observé dans

toute la gamme de  $\lambda$  explorée  $375 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$  et devient dominant pour des longueurs d'onde d'excitation  $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ .

La Figure VI-3 (a) présente l'évolution des rapports de branchement des processus A, B et D par rapport à l'ensemble des processus de PID de  $\text{NO}_2$  menant à la formation de paires ( $\text{NO}^+$ , e) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour des longueurs d'onde variant entre 429 nm et 405 nm, les rapports de branchement des processus A et B varient peu, le processus A représente autour de 75% alors que le processus B représente autour de 25%. Ils diminuent fortement en faveur du processus D pour des longueurs d'onde inférieures à 405 nm ; à  $\lambda = 393 \text{ nm}$  le processus A représente environ 45 % des événements de PID, le processus B environ 10 % et le processus D 30%. Celui-ci atteint environ 90 % des événements à  $\lambda = 380 \text{ nm}$ .

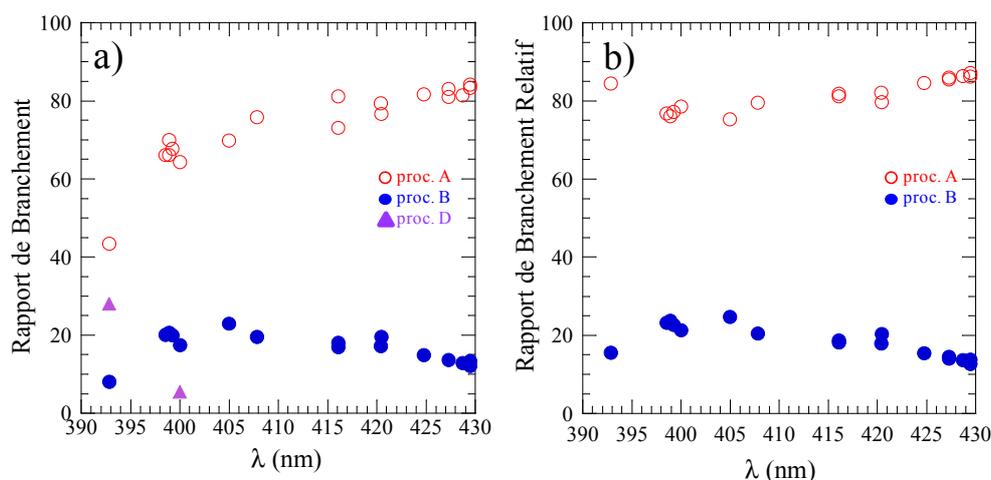


Figure VI-3 : Rapports de branchement des processus A, B et D de PID de  $\text{NO}_2$  par excitation multiphotonique en fonction de la longueur d'onde d'excitation : a) par rapport à l'ensemble des événements de PID b) par rapport à la somme des processus A et B de PID.

La Figure VI-3 (b) présente l'évolution des rapports de branchement relatifs de A et B, prenant en compte uniquement les événements associés à ces deux processus. Ils varient peu en fonction de la longueur d'onde dans toute la gamme de 430 à 390 nm. Autour de  $\lambda \approx 400 \text{ nm}$  le rapport de branchement du processus B augmente légèrement jusqu'à 25% par rapport à 10-15 % pour  $\lambda \approx 393$  et  $429 \text{ nm}$ , au détriment du processus A.

### VI.2.1.B Processus A : dépendance spectrale

La dépendance spectrale de la distribution en énergie cinétique des ions fragments pour le processus A, telle qu'elle apparait dans les KECDs (Figure VI-2), illustre une évolution de la distribution vibrationnelle de l'ion  $\text{NO}^+$  produit à l'issue de la dissociation : le niveau vibrationnel correspondant au maximum de la distribution varie de  $v \approx 2$  à  $429 \text{ nm}$  à  $v \approx 3-4$  à  $400 \text{ nm}$  et  $v \geq 6$  pour  $\lambda \leq 390 \text{ nm}$ , où il devient plus difficile de séparer le processus A du processus D.

La Figure VI-4 (a) présente un zoom du KECD des événements ( $\text{NO}^+$ , e) correspondant au processus A pour l'excitation à  $\lambda = 416 \text{ nm}$ . Une sélection en vitesses  $V_z^c$ , d'environ 30 % de la vitesse maximale, est appliquée afin d'augmenter la résolution en énergie des électrons. La projection de cet histogramme sur l'axe des ordonnées mène au spectre de photoélectrons.

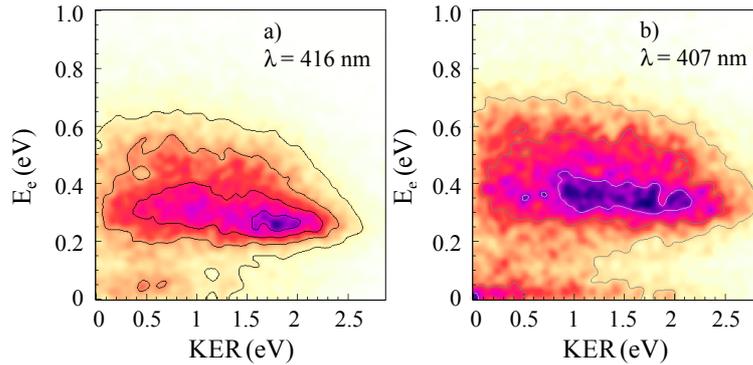


Figure VI-4: Diagrammes de corrélation électron-ion des événements ( $\text{NO}^+, e$ ) issus de la DPI multiphotonique de  $\text{NO}_2$  correspondant au processus A par excitation à : a)  $\lambda = 416$  nm, b)  $\lambda = 407$  nm mesurés en utilisant un champ d'extraction de 30 V/cm en mode sans focalisation. Une sélection en vitesse  $V_z^e$  ( $\sim 30$  % de la vitesse maximale) est utilisée pour augmenter la résolution.

Le spectre de PE associé à l'histogramme bidimensionnel KECD présenté sur la Figure VI-4 (a) est montré sur la Figure VI-5 (a). Un ajustement du spectre par une série de fonctions gaussiennes dont la largeur commune est de 180 meV a été effectué. Quatre structures principales, correspondant à des énergies  $E_e^{(1)} = 0.06$  eV,  $E_e^{(2)} = 0.29$  eV,  $E_e^{(3)} = 0.48$  et  $E_e^{(4)} = 0.63$  eV sont observées et numérotées sur la Figure VI-5 (a). Les structures (2), (3) et (4) peuvent être attribuées à l'excitation vibrationnelle dans le mode d'élongation symétrique de  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), comme identifié dans le chapitre IV. Le pic (2) correspond au pic principal, alors que la structure (3) présente une amplitude inférieure d'environ un facteur 2. Malgré une statistique limitée ici, nous pouvons identifier sur le KECD les corrélations entre l'énergie de PE pour ces quatre sous structures et l'énergie cinétique des ions, reflétant une dynamique vibronique complexe. Le processus (1) correspond à des énergies cinétiques d'ions faibles, comprises entre 0 et 1 eV, alors que le processus (2) est associé avec une distribution en KER qui s'étend entre 0 et 2.5 eV, dont un maximum est observé à 2 eV. Les structures (3) et (4) correspondent à des distributions en énergie cinétique uniformes comprises entre environ 0 et 2 eV. Comme cela est observé sur le KECD mesuré pour  $\lambda = 407$  nm et présenté sur la Figure VI-4 (b), ces corrélations entre les énergies varient en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Lors de l'excitation à  $\lambda = 407$  nm, les sous-structures (1), (3) et (4) sont associées à une distribution en KER qui s'étend entre 0 et 2 eV et pour le pic (2), entre 0 et 3 eV.

La Figure VI-5 (b) présente le spectre de PE associé à deux sélections en KER réalisées sur le KECD. Le maximum d'intensité de la structure principale se situe vers une énergie de PE inférieure lorsqu'on sélectionne la gamme en énergie cinétique des ions  $1.15 \text{ eV} \leq \text{KER} \leq 3.0 \text{ eV}$ . La position de ce pic se déplace de  $E_e \approx 70$  meV, valeur proche de l'écart entre deux niveaux vibrationnels dans le mode de pliage de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ).

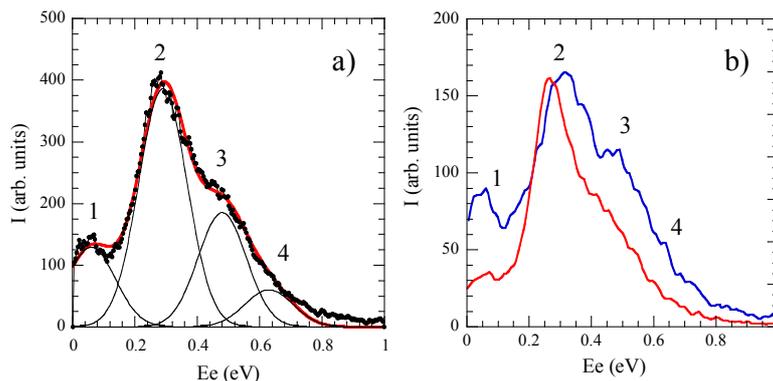


Figure VI-5 : Spectre de photoélectrons associés au processus A de DPI de  $\text{NO}_2$  à  $\lambda = 416$  nm pour une mesure réalisée à 30 V/cm en mode sans focalisation. Une sélection en  $V_z^e$  est réalisée afin d'augmenter la résolution. a) : Le spectre est ajusté par une série de fonctions gaussiennes de largeur commune (180 meV), centrées à des énergies correspondant aux maxima des pics. b) Les deux spectres correspondent à une sélection en KER : courbe bleue : KER entre 0 et 1.15 eV et courbe rouge : KER entre 1.15 eV et 3.0 eV.

La Figure VI-6 présente la position en termes d'énergie  $E_e$  du maximum d'intensité du processus A en fonction de la longueur d'onde d'excitation et en fonction de l'énergie d'excitation (eV) correspondant à l'absorption d'un photon. Le déplacement du pic est bien décrit par une droite obtenue par régression linéaire des points expérimentaux. Pour un processus considéré vertical, à géométrie fixe de la molécule, la pente de cette droite reflète le nombre de photons absorbés. Pour le processus A, la pente de cette droite est de 1.2. Le déplacement du pic correspond à la variation d'énergie d'un photon absorbé alors que le processus nécessite l'absorption de 5 photons, l'énergie en excès se répartissant donc entre énergie cinétique et énergie interne des fragments.

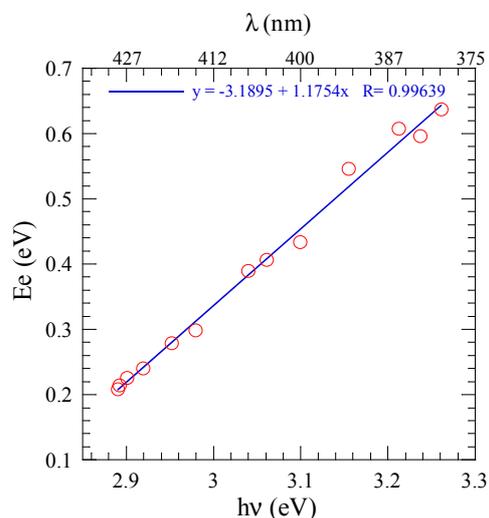


Figure VI-6 : Position du maximum d'intensité en énergie du spectre de PE (maximum du pic 2 du processus A) en fonction de l'énergie d'excitation d'un photon : résultats expérimentaux (cercles rouges) et régression linéaire (courbe bleue) pour des longueurs d'onde d'excitation : entre 429 nm (2.9 eV) et 380 nm (3.26 eV).

### *Distributions angulaires des photoélectrons et des ions fragments dans le référentiel du laboratoire*

La distribution angulaire des photoélectrons associés au processus A dans le référentiel du laboratoire est caractérisée par un seul paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  dans l'ensemble de la gamme

d'énergies d'excitation explorée dans ce travail. Pour une longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 405$  nm, le paramètre d'asymétrie mesuré pour le processus A,  $\beta_e = 0.8$ , est cohérent avec les résultats précédents obtenus auprès de source laser PLFA.

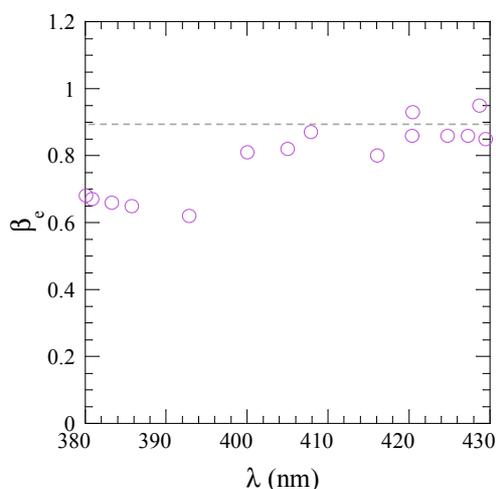


Figure VI-7 : Evolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  associé au processus A en fonction de la longueur d'onde d'excitation comprise entre 430 et 380 nm. La droite en pointillés, couleur gris, est uniquement tracée pour mettre en évidence la valeur de  $\beta_e$  de 0.9. La barre d'erreur des valeurs mesurées est d'environ  $\pm 0.05$ .

La Figure VI-7 présente l'évolution du paramètre d'asymétrie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour des longueurs d'onde comprises entre 430 et 400 nm,  $\beta_e$  varie peu avec des valeurs autour de 0.8-0.9 alors qu'il diminue pour les énergies d'excitation plus élevées. Lors de l'excitation à des longueurs d'onde comprises entre 380 et 395 nm,  $\beta_e$  mesuré est  $\sim 0.6$ .

La distribution angulaire des photofragments est principalement caractérisée par trois paramètres d'asymétrie. Pour  $\lambda = 405$  nm, nous mesurons  $\beta_2^i = 2.35$ ,  $\beta_4^i = 1.1$  et  $\beta_6^i = 0.2$ . La valeur de  $\beta_2$  est légèrement inférieure à celle mesurée dans les expériences précédentes réalisées auprès de la source laser PLFA ( $\beta_2^i = 2.6$ ,  $\beta_4^i = 1.0$  et  $\beta_6^i = 0$ ). Les valeurs mesurées pour cinq longueurs d'onde différentes incluses dans la gamme 430-375 nm étudiée ici sont rapportées sur le Tableau VI-4.

$\lambda$ (nm)	$\beta_i (\pm 0.1)$			
	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_8$
429	2.4	1.2	0.2	--
416	2.4	1.2	0.2	--
405	2.35	1.1	0.2	--
393	2.6	1.4	0.3	--
383	2.6	1.4	0.3	--

Tableau VI-4 : Récapitulatif des paramètres d'asymétrie des ions  $\text{NO}^+$  associés au processus A pour cinq longueurs d'onde différente dans la gamme 430-375 nm.

Dans toute la gamme explorée dans ce travail, trois paramètres d'asymétrie sont nécessaires pour caractériser la distribution angulaire et les valeurs varient peu. Nous observons une légère augmentation des paramètres pour les énergies d'excitation plus élevées,  $\lambda \leq 393$  nm, jusqu'à  $\beta_2^i = 2.6$ ,  $\beta_4^i = 1.4$  et  $\beta_6^i = 0.3$ .

Pour toute la gamme de longueurs d'onde explorées, les distributions angulaires des ions  $\text{NO}^+$  dans le référentiel du laboratoire peuvent être attribuées à trois chemins réactionnels différents : [2222], [2224] ou [222p-5]. La déviation standard entre l'ajustement des données expérimentales et ces trois modèles est d'environ 20%, 40% et 50%, respectivement. Cependant, comme cela a déjà été discuté dans le chapitre III, outre la contribution de la résolution qui ne bénéficie pas ici de la correction mise en œuvre dans le cas de la formation de paires d'ions, ces distributions angulaires sont également influencées par l'étape de photoionisation, qui peut être responsable des déviations observées entre les résultats expérimentaux et les modèles.

Lors de l'excitation à  $\lambda \leq 393$  nm, la distribution angulaire plus anisotrope reflète soit un chemin réactionnel différent parmi les trois modèles, soit un changement dans l'étape de photoionisation concernant la géométrie de la molécule, l'état moléculaire excité initial ou le continuum d'ionisation.

### *Distributions angulaires des électrons dans le référentiel de recul*

La Figure VI-8 montre les distributions angulaires des photoélectrons dans le référentiel de recul de l'ion, mesurées pour une polarisation linéaire parallèle à la direction de recul de l'ion  $\text{NO}^+$  pour trois longueurs d'onde d'excitation différentes.

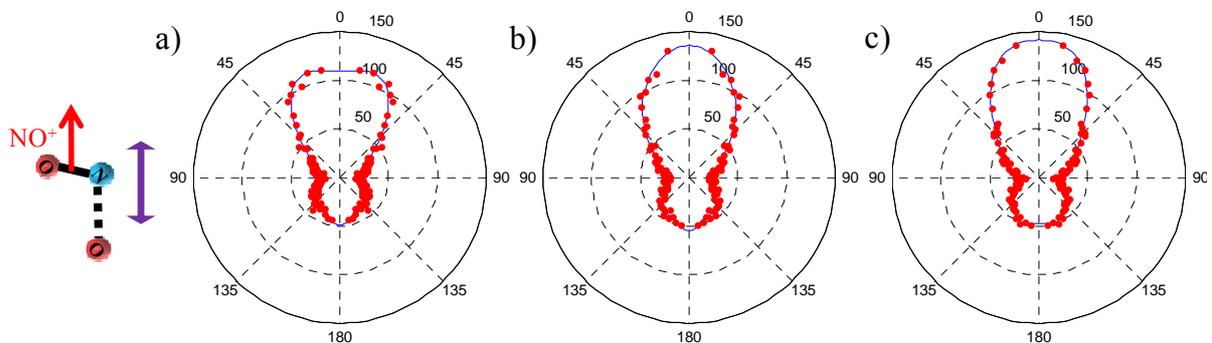


Figure VI-8 : Coupes des RFPADs mesurées pour les angles azimutaux  $\phi_e = 0^\circ/180^\circ$  correspondant au processus A par excitation à : a)  $\lambda = 405$  nm, b)  $\lambda = 416$  nm et c)  $\lambda = 429$  nm, pour une polarisation parallèle à la direction de recul. Les points rouges représentent les données expérimentales alors que la courbe bleue représente le résultat d'une interpolation des données en polynômes de Legendre.

Lors de l'excitation à  $\lambda = 405$  nm, la RFPAD mesurée (Figure VI-8 (a)) montre l'émission favorisée des PE dans la direction de recul de l'ion et présente une forte asymétrie par rapport au plan perpendiculaire à la direction de la polarisation (« backward-forward »), cohérente avec les résultats obtenus précédemment, présentés dans le chapitre IV. Cette asymétrie est une caractéristique générale des RFPADs pour l'ensemble des énergies d'excitation explorées dans ce travail (Figure VI-8 (b) et (c)). Une évolution de la forme de cette RFPAD est observée en fonction de la longueur d'onde : les deux lobes autour de  $\theta_e \approx 30^\circ$  observés à  $\lambda = 405$  nm, n'apparaissent plus lors de l'excitation à  $\lambda = 429$  ou 416 nm.

### VI.2.1.C Processus D : dépendance spectrale

#### Diagramme de corrélation en énergie électron-ion

Comme cela a été observé précédemment, le KECD correspondant aux événements ( $\text{NO}^+$ , e) issus de la PID par excitation à  $\lambda = 375$  nm présente un processus D unique, comme observé sur la Figure VI-2 (f), associé à la PI à 4 photons vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). La Figure VI-9 (a) montre plus en détail ce processus, correspondant à une énergie de PE d'environ  $E_e = 0.7$  eV et à une distribution en énergie cinétique des fragments qui s'étend de 0 à 0.3 eV. Ce processus se situe au voisinage de la diagonale représentant la PID vers la première limite de dissociation pour une excitation à 4 photons, menant à la formation de l'ion  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma, v = 0$ ) dans l'état fondamental.

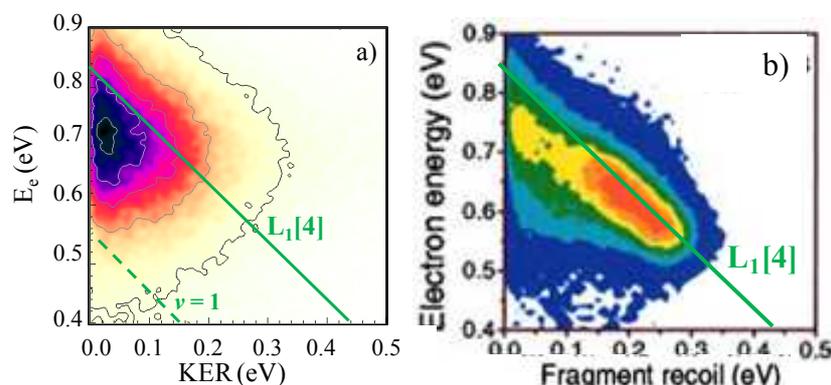


Figure VI-9 : a) KECD des événements de PID multiphotonique par excitation à 375 nm b) le KECD obtenu par Davies *et al* précédemment [3].

Le processus D présente, compte tenu de la résolution des mesures, des caractéristiques similaires au processus identifié par Davies *et al* par technique pompe-sonde, en utilisant des impulsions femtosecondes de longueur d'onde  $\lambda = 375$  nm, combinée avec une technique de coïncidences photoélectron-photoion [3,4]. La Figure VI-9 (b) montre le KECD obtenu par Davies *et al* pour un délai pompe-sonde de 0 fs. La différence de forme entre les deux KECDs pourrait être aussi influencée par les caractéristiques différentes des impulsions utilisées dans les deux expériences et notamment en termes de largeur spectrale.

Pour des longueurs d'onde voisines, supérieures à 375 nm, la Figure VI-10 présente l'évolution du KECD des événements ( $\text{NO}^+$ , e) associés à la PI à 4 photons conduisant à la première limite de dissociation avec l'ion  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma, v = 0$ ) pour trois longueurs d'onde :  $\lambda = 375$  nm, 380.8 nm et 383 nm.

## Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes

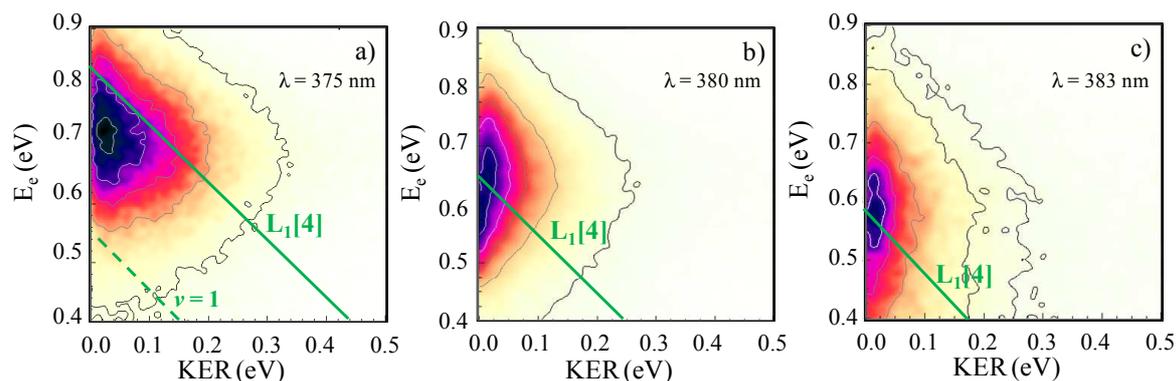


Figure VI-10 : KECD pour une sélection des événements ( $\text{NO}^+$ ,  $e$ ) associés au processus D de PID par excitation à 4 photons à trois longueurs d'onde d'excitation différentes : a)  $\lambda = 375$  nm, b)  $\lambda = 380.8$  nm et c)  $\lambda = 383$  nm, correspondant aux énergies centrales d'excitation a)  $h\nu = 13.22$  eV, b)  $h\nu = 13.02$  eV et c)  $h\nu = 12.95$  eV.

Lorsque l'énergie d'excitation augmente, la distribution en KER, piquée à 0 eV pour  $\lambda = 380.8$  nm et 383 nm, s'élargit jusqu'à 0.3 eV à 375 nm et la distribution en énergie d'électron devient plus étroite (FWHM de 0.4 à 0.2 eV) : pour  $\lambda = 375$  nm, l'énergie en excès se partage entre énergie électronique et nucléaire, dans la direction observée par Davies *et al.* Pour des longueurs d'onde comprises entre 386 nm et 400 nm, correspondant au seuil d'apparition de PID à 4 photons, la structure du KECD est plus complexe et indique la contribution de différentes structures qui seront discutées dans une phase ultérieure du traitement des données.

### Distributions angulaires des photoélectrons

La distribution des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire, associée au processus D, est caractérisée par un seul paramètre d'asymétrie. Les valeurs mesurées en fonction de la longueur d'onde, résumées dans le Tableau VI-5, montrent que  $\beta_e$  augmente légèrement avec l'énergie d'excitation, tout en restant proche de la valeur caractérisant le processus A pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

$\lambda$ (nm)	$h\nu$ (4 photons) (eV)	$\beta_e (\pm 0.1)$			
		$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_8$
375	13.22	<b>0.7</b>	--	--	--
380.8	13.02	<b>0.65</b>	--	--	--
383	12.94	<b>0.55</b>	--	--	--

Tableau VI-5 : Paramètres d'asymétrie des électrons pour les événements coïncidents ( $\text{NO}^+$ ,  $e$ ) associés au processus D pour les trois longueurs d'onde d'excitation considérées.

Ce processus est associé à des énergies cinétiques d'ions dont les valeurs maximales sont d'environ 0.3 eV et qui correspondent donc à des positions d'impact réduites. Cela entraîne une diminution de la résolution angulaire des ions et donc limite la mesure de la direction d'émission de l'électron par rapport à la direction de recul de l'ion. La Figure VI-11 présente les histogrammes bidimensionnels des positions associées aux ions  $\text{NO}^+$  correspondant au processus D par excitation à  $\lambda = 375$  nm, pour laquelle la distribution en énergie des ions  $\text{NO}^+$  s'étend

jusqu'à 0.3 eV, en utilisant soit une lumière polarisée linéairement selon l'axe  $x$  (horizontal) soit selon l'axe  $z$  (vertical) du référentiel du laboratoire (Figure VI-11 (a) et (b)). La projection de ces histogrammes selon l'axe  $x$  est également montrée (Figure VI-11 (d) et (e)). Celles-ci peuvent être comparées à la distribution des positions d'impact de l'ion moléculaire  $\text{NO}_2^+$  formé dans les mêmes conditions (Figure VI-11 (c) et (f)).

Pour l'excitation en polarisation linéaire horizontale, la distribution en positions des ions  $\text{NO}^+$ , présente une forme allongée selon l'axe  $x$  dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est de  $\sim 9$  mm, associée à un rayon maximal d'environ 8 mm. Cette forme traduit une photoémission des ions favorisée selon l'axe  $x$ , dans le cas présent parallèle à la polarisation de la lumière. Cependant, compte-tenu de la faible valeur de l'énergie cinétique de l'ion due à la fragmentation, elle peut être également associée à la distribution en vitesses des molécules dans le jet supersonique.

L'histogramme bidimensionnel des positions  $\text{NO}^+$  correspondant à l'utilisation d'une lumière polarisée linéairement selon l'axe  $z$  (Figure VI-11 (b)) présente une forme relativement ronde dont le rayon maximal est d'environ  $\sim 8$  mm. Or, l'effet de la distribution en vitesses des molécules dans le jet supersonique doit être observé indépendamment de la polarisation utilisée. La comparaison des images des positions obtenues pour ces deux mesures indique ainsi que la forme allongée observée sur la Figure VI-11 (a) reflète pour une part l'émission de l'ion  $\text{NO}^+$  dans une direction parallèle à la polarisation de la lumière.

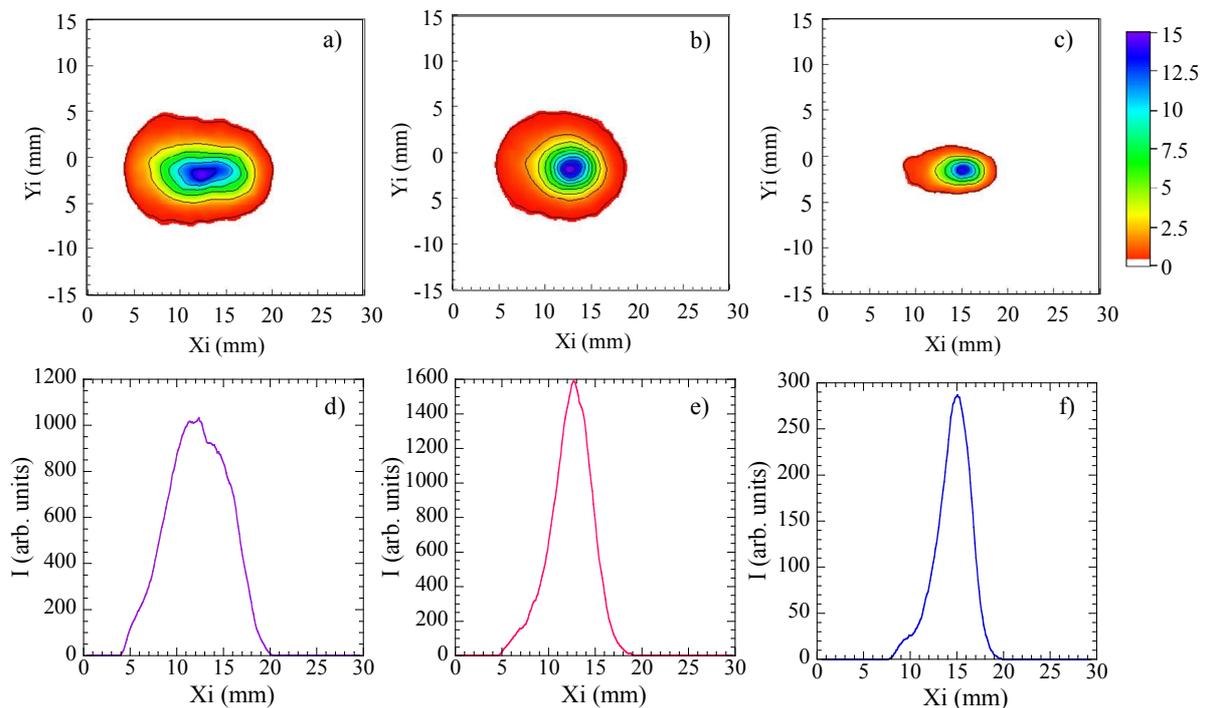


Figure VI-11 : Histogrammes bidimensionnels (a-c) et projections selon l'axe  $x$  (d-f) des positions des ions  $\text{NO}^+$  correspondant au processus D par excitation à  $\lambda = 375$  nm (a) en polarisation linéaire horizontale (b) en polarisation linéaire verticale ; (c)  $\text{NO}_2^+$  formés par PIND de  $\text{NO}_2$  par excitation à  $\lambda = 375$  nm en polarisation linéaire horizontale, correspondant à des mesures réalisées à 40 V/cm en mode sans focalisation.

De plus, l'histogramme bidimensionnel des positions ainsi que la projection selon l'axe  $x$  des ions  $\text{NO}_2^+$  (Figure VI-11 (c) et (f)) montre une distribution de positions selon l'axe  $x$ , dont la

largeur à mi-hauteur (FWHM) est d'environ  $\sim 4$  mm associée à la distribution de vitesses des molécules dans le jet supersonique. En tenant compte de la différence en temps de vol de l'ion  $\text{NO}_2^+$  par rapport à l'ion  $\text{NO}^+$ , nous pouvons estimer que la distribution en position des ions  $\text{NO}^+$  due à la dispersion en vitesse des molécules dans le jet est d'environ  $\sim 3$  mm de diamètre à mi-hauteur. Le diamètre observé des images de positions de  $\text{NO}^+$  sur les Figure VI-11 (a) et (b) bien supérieure à cette valeur confirme a priori une distribution en énergie cinétique des ions  $\text{NO}^+$  suffisante pour accéder à la RFPAD. Des simulations de type Monte Carlo seraient néanmoins nécessaires afin de contrôler l'effet de cette distribution en énergie cinétique d'ions faible sur la mesure des distributions angulaires des ions dans le référentiel du laboratoire ainsi que sur la mesure des RFPADs.

Les distributions angulaires des ions dans le référentiel du laboratoire, affectées par la réduction de la résolution angulaire due aux faibles valeurs d'énergie cinétique des fragments, ne sont pas analysées quantitativement ici. Elles indiquent cependant un chemin réactionnel impliquant des transitions de caractère parallèle dominant, c'est à dire de type 2 ou 4.

La Figure VI-12 présente les distributions angulaires des PE dans le référentiel de recul obtenues en utilisant le développement en harmoniques azimutales (voir chapitre III) d'ordre  $K \leq 3$ , pour trois orientations de la polarisation par rapport à la direction de recul de l'ion ( $\chi_i = 0^\circ$ ,  $\chi_i = 45^\circ$  et  $\chi_i = 90^\circ$ ). Les RFPADs sont tracées à titre exploratoire pour les trois longueurs d'onde d'excitation différentes comprises entre 375 nm et 383 nm correspondant à la Figure VI-10, l'influence de la fonction d'appareil résultant de la faible distribution en énergie des ions  $\text{NO}^+$  étant a priori plus sensible pour les longueurs d'onde  $\lambda < 375$  nm.

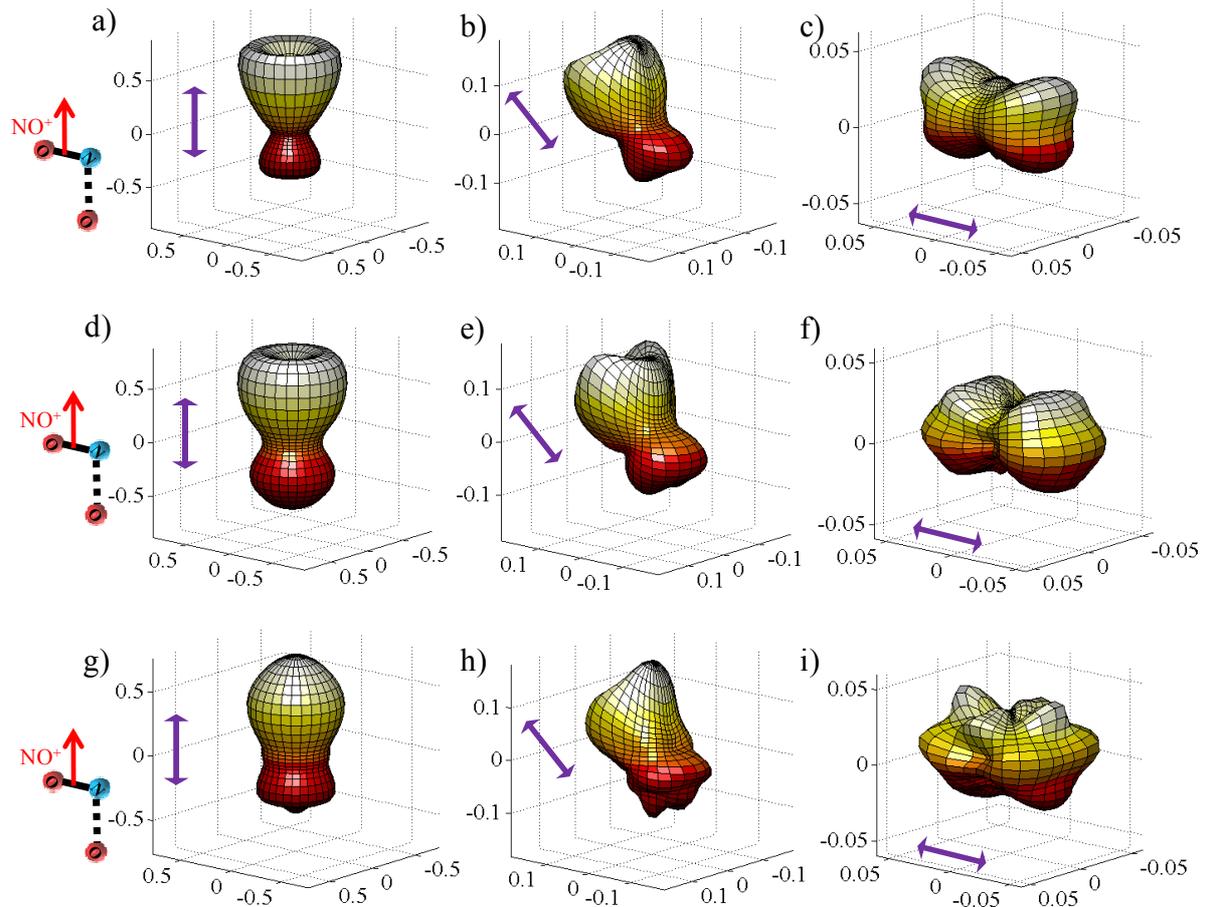


Figure VI-12 : RFPADs mesurées pour le processus D de DPI de NO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde d'excitation (a)-(c)  $\lambda = 375$  nm, (d)-(f)  $\lambda = 380.8$  nm et (g)-(i)  $\lambda = 383$  nm pour pour trois orientations de la direction de la polarisation par rapport à la direction de recul de l'ion :  $\chi_i = 0^\circ$  ((a), (d) et (g)),  $\chi_i = 45^\circ$  ((b), (e) et (h)) et  $\chi_i = 90^\circ$  ((c), (f) et (i)).

La RFPAD obtenue pour une polarisation de la lumière parallèle à la direction de recul de NO<sup>+</sup> pour l'excitation à  $\lambda = 375$  nm présente une forte asymétrie, déjà observée pour le processus A, où l'électron est émis principalement dans la même direction que l'ion NO<sup>+</sup>. On remarque l'existence de deux lobes pour des angles  $\theta_e$  autour de  $30^\circ$ , comme visualisé aussi sur la coupe de la RFPAD pour des angles azimutaux  $\phi_e = 0^\circ/180^\circ$ , montrée sur la Figure VI-13 (a). Ce résultat est cohérent avec la RFPAD mesurée par Davies et collaborateurs [4].

La forte asymétrie observée par rapport au plan d'émission de l'électron avec un angle polaire de  $\theta_e = 90^\circ$  (nommée « backward-forward » en anglais) met également en évidence que la direction d'émission du PE par rapport à la direction de recul de l'ion (parallèle à la polarisation de la lumière) est mesurée convenablement, malgré la faible énergie cinétique de l'ion NO<sup>+</sup>.

On observe une évolution de la RFPAD mesurée pour une direction d'émission de NO<sup>+</sup> parallèle à la direction de polarisation de la lumière lorsque l'énergie d'excitation diminue comme présenté sur les Figure VI-12 ((a), (d) et (g)) et les Figure VI-13 ((a)-(c)). En effet, la structure en deux lobes orientés à  $\theta_e$  autour de  $30^\circ$  s'atténue quand la longueur d'onde augmente. La forte asymétrie « backward-forward », moins importante à  $\lambda = 380$  nm, se retrouve à  $\lambda = 383$  nm.

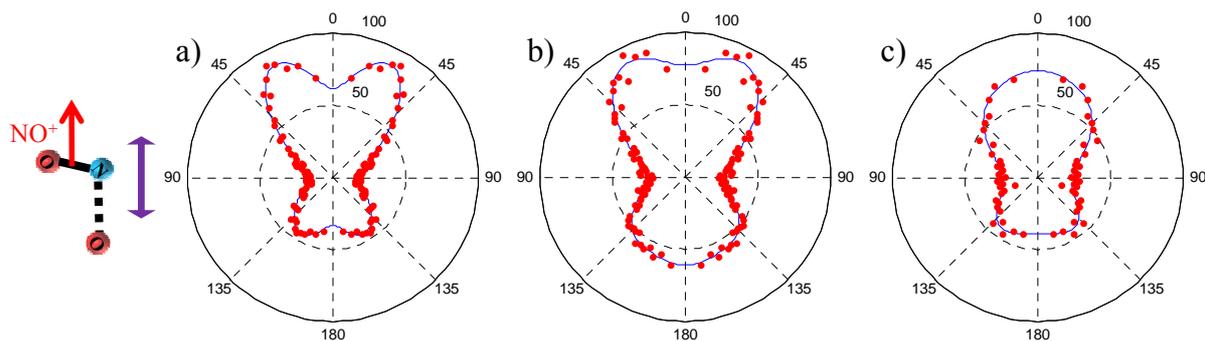


Figure VI-13 : Coupes des RFPADs mesurées pour les angles azimutaux  $\phi_e = 0^\circ/180^\circ$  correspondant au processus D par excitation à : a)  $\lambda = 375$  nm, b)  $\lambda = 380.8$  nm et c)  $\lambda = 383$  nm, pour une polarisation parallèle à la direction de recul. Les points rouges représentent les données expérimentales alors que la courbe bleue représente le résultat d'une interpolation des données en polynômes de Legendre.

Les RFPADs mesurées pour une direction de polarisation de la lumière perpendiculaire à la direction d'émission de l'ion sont présentées sur les Figure VI-12 ((c), (f) et (i)) : en effet, pour ce processus et ce domaine de longueur d'onde d'excitation, l'intensité de la composante perpendiculaire représente environ 10 % de celle de la composante parallèle, ce qui est une différence notable avec les résultats obtenus pour le processus A.

Comme précédemment, la contribution des effets d'instrumentation associés à la faible énergie cinétique de fragmentation des ions  $\text{NO}^+$  peut être évaluée en comparant deux mesures en polarisation linéaire selon l'axe  $x$  et selon l'axe  $z$  du référentiel du laboratoire. La Figure VI-14 présente la distribution angulaire des PE dans le référentiel du laboratoire (a), comparée à la RFPAD moyennée sur  $\phi_e$ , issue de l'harmonique azimutale d'ordre zéro, mesurée pour une direction de recul perpendiculaire à la polarisation lors de l'excitation en polarisation linéaire selon l'axe  $x$  (horizontale) (b) et selon l'axe  $z$  (verticale) (c) qui sont de forme similaire.

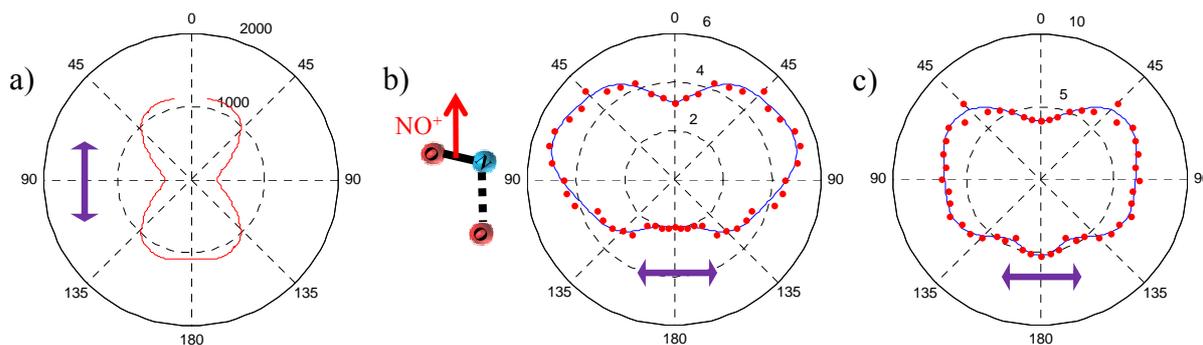


Figure VI-14 : (a) Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire, (b) et (c) Coupes des RFPADs moyennées sur  $\phi_e$  mesurées pour les angles azimutaux  $\phi_e = 0^\circ/180^\circ$  correspondant au processus D par excitation à  $\lambda = 375$  nm, en polarisation linéaire horizontale (b) et verticale (c), correspondant à des mesures réalisées à 40 V/cm en mode sans focalisation.

L'asymétrie « backward-forward » observée pour une polarisation horizontale est la signature d'une corrélation entre l'émission des ions et des électrons, cohérente avec le fait que cette polarisation est moins sensible aux effets d'instrumentation pour la détermination de la composante perpendiculaire de la transition. En effet, la distribution en positions selon l'axe  $x$

résultant de la dispersion en vitesse des molécules dans le jet supersonique, contribue à la composante perpendiculaire mesurée dans le cas d'une polarisation verticale : on observe dans ce cas une distribution quasi-symétrique proche de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire.

Cette discussion sera complétée par l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales associées à ce processus. Les fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  et  $G(\theta)$  obtenues présentent d'ailleurs d'importantes similitudes avec celles obtenues pour le processus A (voir chapitre IV).

## VI.2.2 Photoionisation non dissociative

### *Spectres de photoélectrons*

La Figure V-15 présente le spectre de photoélectrons des événements ( $\text{NO}_2^+$ , e) formés par PIND de la molécule de  $\text{NO}_2$  lors de l'excitation multiphotonique à  $\lambda = 405$  nm mesurée auprès de la source laser SOFOCKLE. On retrouve les quatre pics principaux observés précédemment (chapitre IV):  $\delta$  ( $E_e = 0.1$  eV),  $\alpha$  ( $E_e = 0.4$  eV),  $\gamma$  ( $E_e = 0.6$  eV) et  $\beta$  ( $E_e = 1.6$  eV),  $\alpha$  et  $\gamma$  étant attribués à des niveaux vibrationnels d'élongation symétrique de l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). La position des pics et les intensités relatives sont bien cohérentes avec les résultats obtenus précédemment auprès de la source PLFA dont le spectre est également montré sur la Figure V-15. Sur le spectre mesuré dans ce travail, les structures montrent une largeur à mi hauteur plus importante, pour le pic  $\alpha$ , par exemple, elle est de  $\sim 200$  meV par rapport à  $\sim 150$  meV pour les mesures précédentes auprès de la source PLFA. Cela peut être attribué à la largeur spectrale plus importante lors des expériences utilisant le laser SOFOCKLE, typiquement autour de  $\sim 100$ - $150$  meV, par rapport à  $\sim 50$ - $80$  meV lors des expériences précédentes.

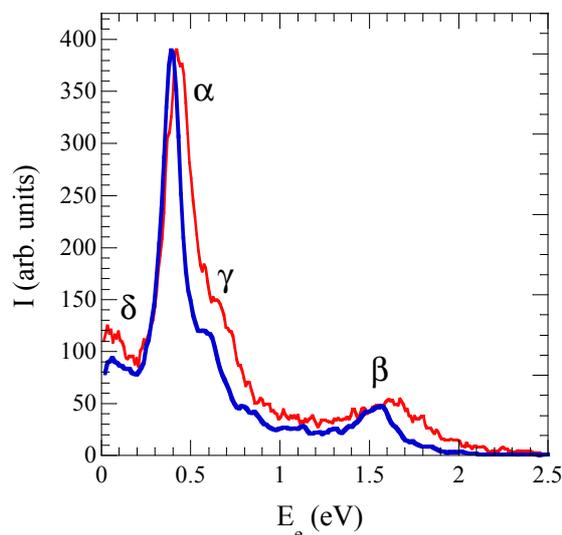


Figure V-15 : Spectre de PE des événements de PIND de  $\text{NO}_2$  par excitation multiphotonique à  $\lambda = 405$  nm réalisée auprès de la source laser PLFA (courbe bleue) et auprès de la source SOFOCKLE (courbe rouge).

Les spectres de photoélectrons pour différentes longueurs d'onde d'excitation comprises entre 430 et 375 nm sont présentés sur la Figure VI-16. Deux structures principales, associées aux processus  $\alpha$  et  $\beta$ , sont observées dans toute la gamme d'énergies d'excitation. Le processus  $\beta$

## Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes

n'est pas observé à  $\lambda = 429$  nm et  $\lambda = 375$  nm. Son intensité relative par rapport à  $\alpha$  augmente fortement pour des longueurs d'onde entre 393 et 383 nm. Pour ces énergies d'excitation, l'amplitude du processus  $\beta$  représente un tiers du processus  $\alpha$ .

Pour  $\lambda = 375$  nm, on observe une excitation remarquable de deux niveaux vibrationnels d'élongation antisymétrique de  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ).

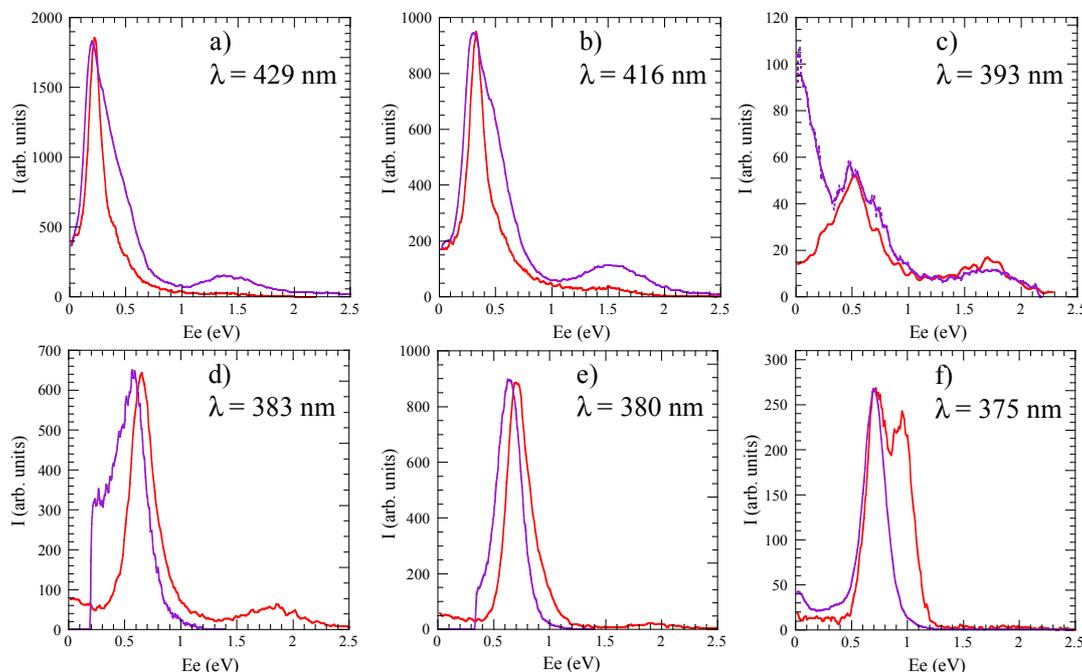


Figure VI-16 : Spectres de PE des événements ( $\text{NO}_2^+$ , e) (courbe rouge) et des événements ( $\text{NO}^+$ , e) (courbe mauve) pour différentes longueurs d'onde d'excitation : a)  $\lambda = 429$  nm, b)  $\lambda = 416$  nm, c)  $\lambda = 393$  nm, a)  $\lambda = 383$  nm, b)  $\lambda = 380.8$  nm et c)  $\lambda = 375$  nm.

L'analyse détaillée des spectres de PE correspondant à une sélection de  $V_x^e$  montre que la contribution du pic  $\gamma$  varie avec la longueur d'onde : son intensité est de l'ordre de 20% du pic pour  $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400$  nm, alors qu'elle est fortement atténuée pour  $\lambda \leq 400$  nm.

Ces spectres de PE sont comparés sur la Figure VI-16 aux spectres de PE pour la PID issus des mêmes mesures. Pour des longueurs d'onde comprises entre 429 nm et 405 nm, on retrouve le fait que les processus A et B sont situés à des énergies de PE comparables à celles des processus  $\alpha$  et  $\beta$ , respectivement. Pour des énergies d'excitation plus élevées, correspondant à des longueurs d'onde  $\lambda \leq 383$  nm, le pic  $\alpha$  se situe à une énergie de PE similaire à celle du processus D.

La Figure VI-17 montre l'évolution du rapport de branchement entre les processus  $\alpha$  et  $\gamma$  d'une part et  $\beta$  d'autre part par rapport à l'ensemble des événements de PIND de  $\text{NO}_2$ . Lors de l'excitation à  $\lambda = 405$  nm, le processus  $\beta$  représente environ 15 % alors que l'ensemble ( $\alpha + \gamma$ ) correspond à environ 70 % des événements de PIND, de façon cohérente avec les résultats obtenus précédemment auprès de la source laser PLFA. Nous observons que le processus  $\beta$  est privilégié à des longueurs d'onde voisines de  $\lambda = 400$  nm, alors que pour  $\lambda = 380$  nm et pour  $\lambda = 429$  nm,  $\beta$  représente moins de 1% des événements de PIND.

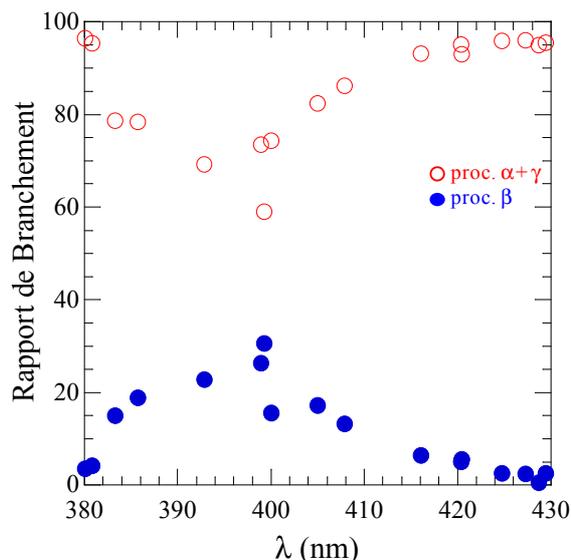


Figure VI-17 : Evolution du rapport de branchement des processus  $(\alpha + \gamma)$  et  $\beta$  de PIND de  $\text{NO}_2$  par excitation multiphotonique en fonction de la longueur d'onde d'excitation par rapport à l'ensemble des événements de PIND.

Nous pouvons également suivre la position en énergie du pic  $\alpha$  du spectre de PE en fonction de la longueur d'onde d'excitation, comme montré sur la Figure VI-18. La position du pic est tracée en fonction de l'énergie d'excitation associée à un seul photon. Deux régions sont différenciées en fonction de la gamme de longueurs d'onde d'excitation : entre 429 et 393 nm (Figure VI-18 (a)) et entre 386 et 375 nm (Figure VI-18 (b)). Dans ces deux régions, le déplacement du pic est bien décrit par une droite correspondant à une régression linéaire des points expérimentaux.

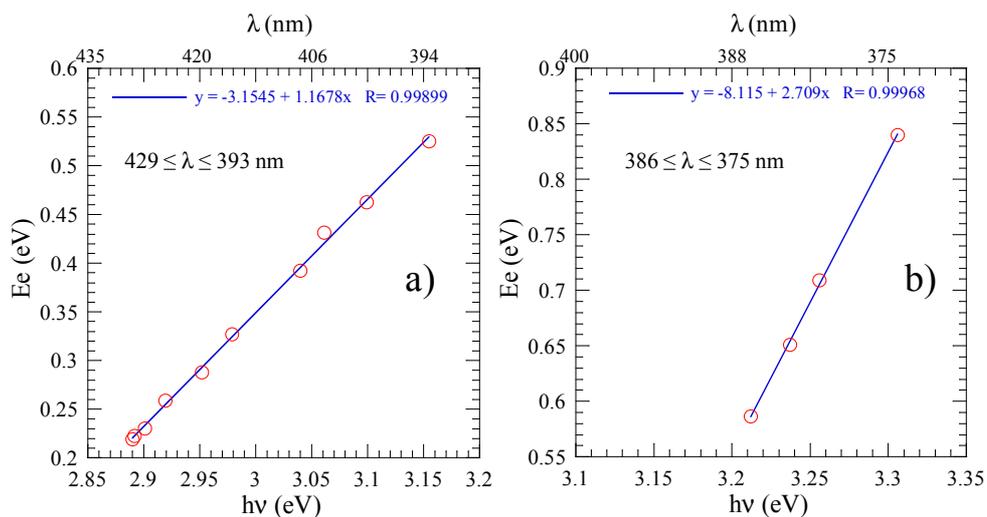


Figure VI-18 : Position du maximum d'intensité en énergie du spectre de PE (maximum du pic  $\beta$ ) en fonction de l'énergie d'excitation d'un photon : résultats expérimentaux (cercles rouges) et fit linéaire (courbe bleue) pour des longueurs d'onde d'excitation : a) entre 429 nm (2.9 eV) et 393 nm (3.16 eV) b) entre 386 nm (3.21 eV) et 375 nm (3.31 eV).

## Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes

Pour des longueurs d'onde comprises entre 429 et 393 nm (Figure VI-18 (a)), nous obtenons une pente d'environ 1.2, le déplacement du pic est donc associé à un photon, alors que le processus  $\alpha$  implique l'absorption de 4 photons, de façon similaire au résultat obtenu pour le processus A. Pour les énergies d'excitation les plus élevées (Figure VI-18 (b)), la position en énergie du pic  $\alpha$  se déplace comme l'énergie d'excitation associée à 3 photons.

### *Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire*

La distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire correspondant au processus  $\alpha$  est caractérisée par un seul paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  dans toute la gamme de longueurs d'onde d'excitation explorée ici. Lors de l'excitation à  $\lambda = 405$  nm, le paramètre d'asymétrie mesuré est  $\beta_e = 0.4$ , cohérent avec la valeur mesurée lors des expériences auprès de la source laser PLFA.

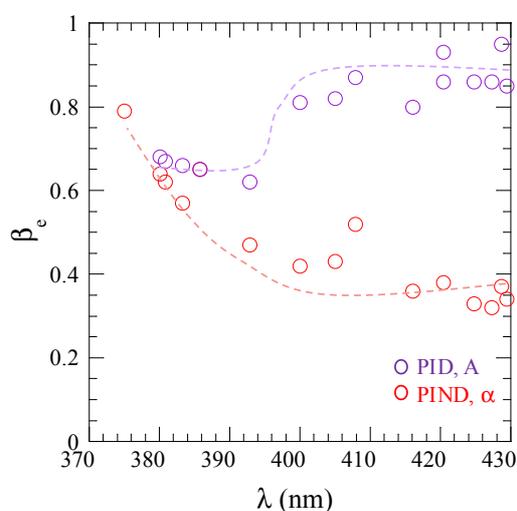


Figure VI-19 : Evolution du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  associé au processus  $\alpha$  (cercles rouges) en fonction de la longueur d'onde d'excitation comprise entre 430 et 370 nm et celui associé au processus A de PID (cercles mauves, voir Figure VI-7) Les courbes en pointillés, couleur rouge et mauve respectivement, sont uniquement tracées pour mettre en évidence l'évolution des valeurs  $\beta_e$ . La barre d'erreur des valeurs mesurées est d'environ  $\pm 0.1$ .

La Figure VI-19 présente l'évolution du paramètre d'asymétrie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Lorsque l'énergie d'excitation augmente, la distribution angulaire des PE devient plus anisotrope, passant d'une valeur de  $\beta_e \approx 0.35$  pour  $\lambda = 430-400$  nm, à  $\beta_e \approx 0.6-0.8$  pour  $\lambda \approx 375-380$  nm. Ce comportement, présentant une forte évolution au voisinage de  $\lambda \sim 400$  nm, est complémentaire de celui observé pour le processus A, rappelé dans la Figure VI-19.

### VI.3 Formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ )

La formation de paires d'ions ( $\text{Pi}$ ) ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) par excitation multiphotonique à 4 photons, étudiée dans la gamme de longueurs d'onde explorée  $375 \text{ nm} \leq \lambda \leq 430 \text{ nm}$ , met en évidence dans la région  $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 430 \text{ nm}$  une contribution remarquable de l'ordre de 10-15% de ce processus par rapport à l'ensemble des processus d'ionisation, comparable à celle observée pour des longueurs d'onde voisines de 400 nm [1]. Cette partie résume les résultats obtenus en termes de distributions en énergie cinétique (KER) et de distributions angulaires des fragments  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}^-$ , pour les 4 longueurs d'onde : 416, 425, 427, 429 nm.

Le Tableau VI-6 résume l'énergie d'excitation totale correspondant à l'absorption de 4 photons ainsi que la position des états de Rydberg présents mis en évidence dans l'étude de  $\text{Pi}$  à un photon (chapitre V).

$\lambda$ (nm)	4 hv (eV)	Etat de Rydberg
416	11.92	--
425	11.67	$4b_2 \rightarrow 4s, v_2' = 4$
427	11.62	--
429	11.55	$4b_2 \rightarrow 4s, v_2' = 3$

Tableau VI-6: Longueurs d'onde, énergies d'excitation et états de Rydberg présents dans les mesures présentées concernant la formation de  $\text{Pi}$ .

Les excitations à 425 et 429 nm correspondent à une énergie d'excitation totale en résonance avec les états  $4b_2 \rightarrow 4s, v_2' = 4$  et 3 respectivement, l'excitation à 427 nm se situe entre ces deux résonances. Le choix de ces longueurs d'onde permet alors de comparer directement les résultats obtenus ici avec ceux présentés dans le chapitre V sur la formation de  $\text{Pi}$  à un photon.

Néanmoins, il est nécessaire de tenir compte de la résolution spectrale qui pourrait permettre l'excitation simultanée de plusieurs états de Rydberg voisins. De plus, la réaction de formation de ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) est un processus multiphotonique nécessitant l'absorption de 4 photons ; il met donc en jeu différents états intermédiaires susceptibles également de jouer un rôle.

#### V.2.1 Distributions en énergie cinétique des fragments ( $\text{NO}^+$ , $\text{O}^-$ )

La Figure VI-20 présente les distributions en énergie cinétique (KER) des fragments ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ) mesurées à  $\lambda = 398.5$  et 405 nm par excitation à 4 photons polarisés linéairement comparées aux spectres obtenus dans le cadre de la thèse de C. Elkharrat à 397 et 405 nm [1,5]. Il faut tenir compte du fait que les conditions expérimentales sont différentes, comme discuté dans le chapitre II. Nous retrouvons la même forme générale des spectres : la probabilité de formation de paire d'ions augmente avec le niveau vibrationnel peuplé de l'ion  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ). La largeur à mi-hauteur des pics, estimé à  $\sim 250$  meV par ajustement par une série de fonctions gaussiennes est supérieure à celle des spectres obtenus précédemment, pour lesquels  $\text{FWHM} \approx 200$  meV. Cela peut être dû à la largeur spectrale plus importante caractérisant ces expériences, typiquement autour de  $\sim 100$ -150 meV, par rapport à  $\sim 50$ -80 meV.

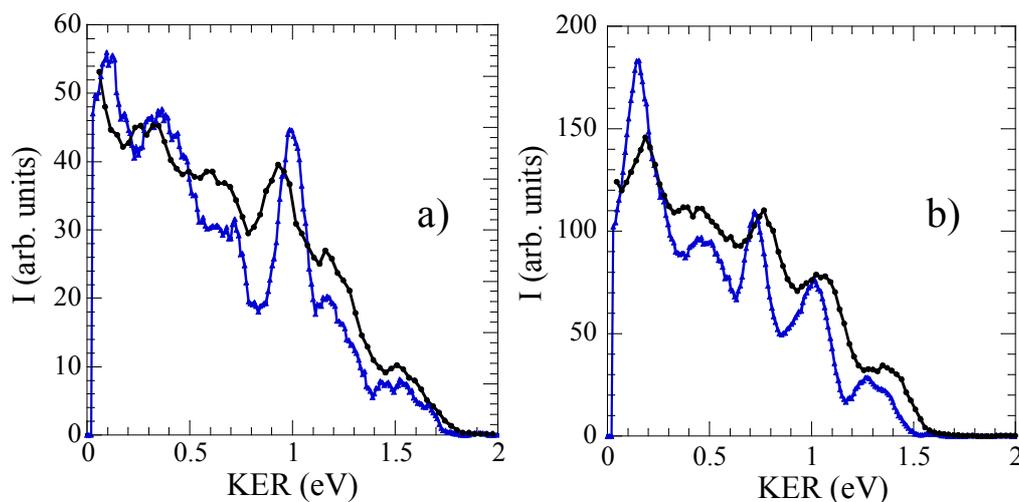


Figure VI-20 : Spectres en KER des fragments  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}^-$  obtenus à 398.5 (a) et 405 nm (b) (courbe noire) comparés aux KER mesurés précédemment dans le cadre de la thèse de C. Elkharrat [1,5] à 397 et 405 nm, respectivement (courbe bleue).

La Figure VI-21 montre les distributions en KER mesurées à différentes longueurs d'onde d'excitation entre 416 nm et 429 nm. Le spectre en KER obtenu par excitation à un photon à une énergie d'excitation totale équivalente est également tracé sur les figures (b), (c) et (d).

Les différentes structures observées correspondent à la formation de l'ion  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) vibrationnellement excité de  $\nu = 0$  à  $\nu = 3$ . Lorsque l'énergie d'excitation varie, l'intensité relative de ces structures change fortement. Nous observons en particulier que la probabilité de formation de Pi n'augmente pas avec le niveau vibrationnel peuplé de l'ion  $\text{NO}^+$  indépendamment de l'énergie d'excitation. Cela met en évidence que l'excès d'énergie est partagé de façon quasi-uniforme entre énergie interne et translationnelle ; contrairement aux résultats de formation de Pi par excitation multiphotonique à 400 nm [1] comme par excitation monophotonique à SOLEIL (chapitre V), pour lesquels le transfert vers les degrés de liberté internes de la molécule était toujours très favorisé.

Pour l'énergie d'excitation la plus élevée (Figure VI-21 (a)), les pics correspondant à l'ion  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) dans les trois niveaux  $\nu = 1, 2$  et  $3$  sont de même intensité, tandis que la probabilité de former l'ion  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) dans l'état vibrationnel fondamental est inférieure d'un facteur 3. De plus, lorsque l'énergie d'excitation est compatible avec l'excitation de l'état de Rydberg  $4b_2 \rightarrow 4s$ ,  $\nu_2' = 4$ , ainsi que lorsqu'elle est de 11.61 eV (hors résonance) (Figure VI-21 (b) et (c)), la probabilité de formation de  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 2$ ) diminue significativement, contrairement à ce que nous observons lors de l'excitation à un photon. Pour une longueur d'onde d'excitation de 429 nm (Figure VI-21 (d)), le niveau  $\nu = 2$  est également défavorisé et la probabilité de formation de Pi augmente pour  $\nu = 0$ . Le décalage des maxima observé sur (d) entre les spectres mesurés par excitation multiphotonique et monophotonique est dû à un décalage en énergie totale d'excitation ( $\sim 30$  meV).

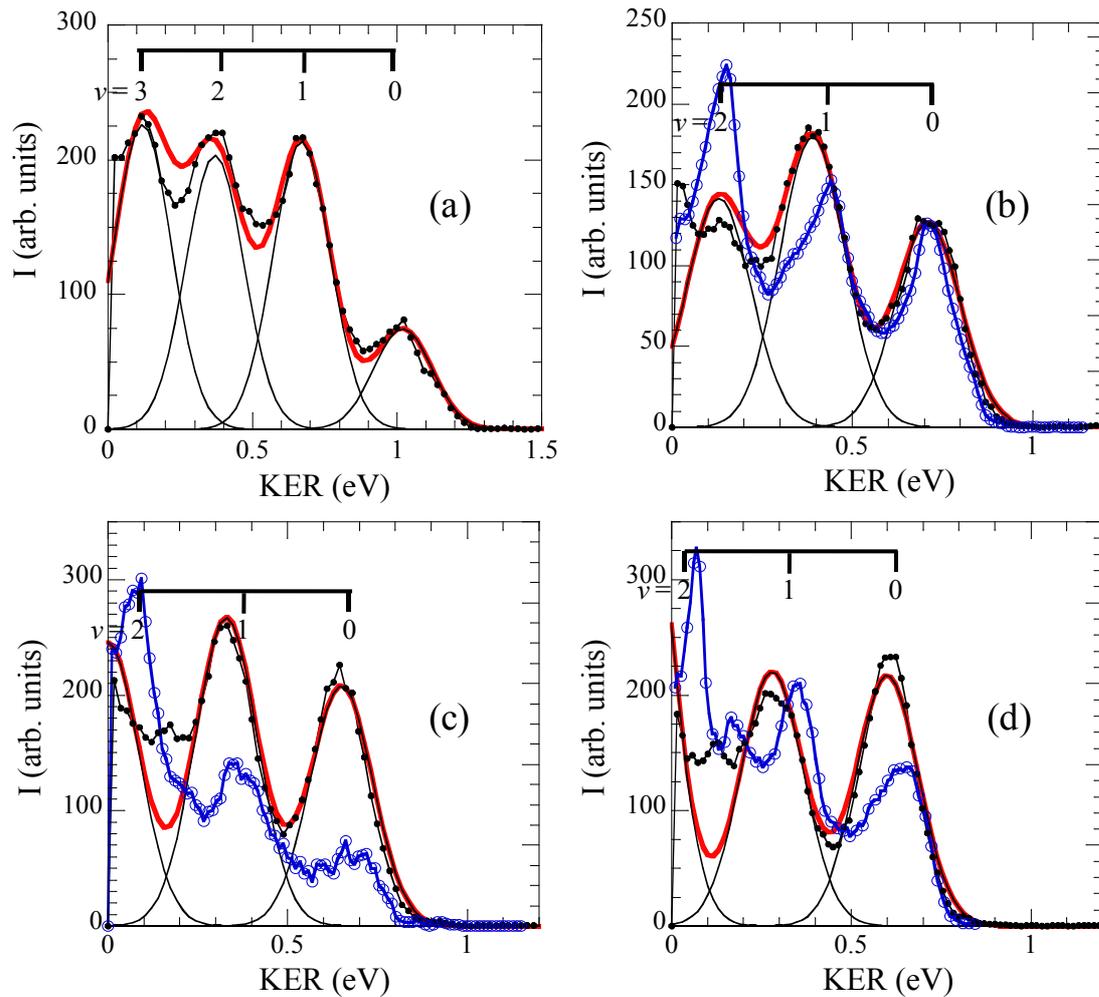


Figure VI-21: Distribution en KER des fragments  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}^-$  (courbe et point noirs) pour des longueurs d'onde (a) 416 nm (b) 425 nm (c) 427 nm et (d) 429 nm. Les spectres sont ajustés (courbe rouge) par une série de Gaussiennes de largeur commune (courbes noirs) pour chaque spectre (entre 200 et 230 meV). Les spectres en KER de PI obtenus à un photon à des énergies d'excitation totale équivalentes sont également montrés sur (b), (c) et (d) (courbe et cercles bleus).

Les structures observées sur ces spectres présentent une largeur à mi-hauteur (FWHM) comprise entre 200 et 230 meV, plus importante que celle mesurée lors de l'excitation à un photon, autour de 170 meV. Cette augmentation ne peut pas être attribuée à cette étape à une plus forte excitation rotationnelle de  $\text{NO}^+$  du fait de la largeur spectrale associée aux mesures multiphotoniques, nettement supérieure à celle caractéristique des expériences réalisées à SOLEIL. Les structures bimodales en KER, reflétant deux maxima rotationnels de  $\text{NO}^+$ , observées lors des expériences de PI à un photon ne le sont pas dans les résultats obtenus par excitation multiphotonique femtoseconde.

## VI.2.2 Distributions angulaires des fragments

Le Tableau VI-7 présente les paramètres d'asymétrie caractérisant la distribution angulaire des fragments par rapport à l'axe de polarisation de la lumière en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée ainsi que du niveau vibrationnel de l'ion  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+, v$ ) peuplé.

## Dépendance spectrale de l'ionisation multiphotonique et de la formation de paires d'ions par impulsions femtosecondes

La distribution angulaire des ions fragments est caractérisée par trois paramètres  $\beta_2$ ,  $\beta_4$  et  $\beta_6$ ;  $\beta_8$  étant toujours proche de zéro. Pour des longueurs d'onde à 398.5 et 405 nm, les paramètres d'asymétrie mesurés sont cohérents avec les valeurs obtenues lors des expériences sur PLFA, publiées précédemment [1].

$\lambda$ (nm)	$\nu$	$\beta_i (\pm 0.1)$				$\alpha$ pour [2, 2, 2p-5] – [2, 2, 2, 4] – [2, 2, 2, 2] (%)
		$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_8$	
398.5	-	2.79	1.46	0.36	0.12	
405	-	2.76	1.43	0.27	0	
416	0	3.01	1.92	0.78	0.09	43 – 16 – 40
	1	2.82	1.44	0.21	-0.01	21 – 21 – 17
	2	2.63	1.07	-0.15	-0.16	14 – 38 – 8
	3	2.50	1.07	0.04	-0.11	22 – 40 – 14
420	0	2.96	1.66	0.33	-0.06	28 – 12 – 26
	1	2.81	1.40	0.21	0.05	21 – 22 – 16
	2	2.58	1.07	0.00	-0.05	18.5 – 38 – 10
425	0	2.95	1.60	0.28	0.14	26 – 13.5 – 24
	1	2.79	1.33	0.21	0.0	20 – 24.5 – 14
429	0	3.10	1.84	0.33	-0.08	39 – 8.5 – 38
	1	2.77	1.28	0.12	-0.02	21 – 31 – 14

Tableau VI-7 : Paramètres d'asymétrie des fragments ( $\text{NO}^+$ , O) en fonction de la longueur d'onde d'excitation et du niveau vibrationnel  $\nu$  de l'ion fragment  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ). Le coefficient  $\alpha$  décrit la déviation standard entre le fit des données expérimentales et des trois modèles [2, 2, 2p-5], [2, 2, 2, 4] et [2, 2, 2, 2].

Ces paramètres montrent de très faibles variations en fonction de l'énergie d'excitation. Cependant, pour toutes les longueurs d'onde explorées ici, nous observons une légère diminution de ces paramètres lorsque  $\nu$ , le niveau vibrationnel de l'ion fragment  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ), augmente de 0 à 3.

Nous allons considérer ici trois chemins réactionnels possibles nommés : [2, 2, 2p-5], [2, 2, 2, 4], [2, 2, 2, 2], en accord avec le formalisme présenté dans le chapitre III modélisant la distribution angulaire associée à un ensemble de transitions d'état lié à état lié, pour différentes symétries des états intermédiaires. L'étude de la formation de Pi à 400 nm [1] a effectivement montré la grande compatibilité de ces trois chemins avec les résultats expérimentaux. Le Tableau VI-7 indique les valeurs de la déviation standard entre le résultat de l'ajustement des données expérimentales et les distributions angulaires associées aux trois chemins réactionnels envisagés, décrites par les valeurs des paramètres d'asymétrie [1] rappelées dans le Tableau VI-8.

Les valeurs de  $\beta$  mesurées pour  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 0$ ) sont proches des valeurs calculées pour un chemin réactionnel [2, 2, 2, 4], les déviations standard entre les données expérimentales et le modèle étant de  $\approx 15\%$ . En revanche, le chemin [2, 2, 2, 2] décrit bien la formation de  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 2$ ). Les valeurs obtenues pour  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ,  $\nu = 1$ ) sont difficilement attribuables à un chemin réactionnel donné ; les déviations standards de l'ordre de 20% sont comparables pour les trois modèles pris en compte ici. De façon similaire, dans l'étude de Pi par excitation autour de 400 nm, Elkharrat *et al.*[1] ont mesuré des paramètres d'asymétrie pour  $\text{NO}^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) dans les niveaux  $\nu$

les plus excités en accord avec le chemin [2, 2, 2, 2] tandis que pour les niveaux  $\nu$  les plus faibles, le chemin [2, 2, 2, 4] était le plus compatible.

Chemins réactionnels	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_6$	$\beta_8$
[2,2,2,4]	3.18	1.83	0.29	-0.02
[2,2,2,2]	2.8	1.012	-0.13	-0.07
[2,2, 2p-5]	2.92	1.06	-0.37	-0.19

Tableau VI-8 : Paramètres d'asymétrie pour trois types de chemins réactionnels, et pour une lumière polarisée linéairement. Les chemins sont décrits en fonction de types de transition (type 1, 2, 3 ou 4) expliqués dans le chapitre III.

## V.4 Discussion des mécanismes de photoionisation et formation de paires d'ions

Les résultats présentés dans ce chapitre pour les réactions de PID, PIND et Pi mettent en évidence deux régions d'énergie d'excitation. Pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 430 nm et 400 nm (région (1)), on observe une évolution progressive des processus principaux de PID, A et B, ainsi que les processus  $\alpha$  et  $\beta$  de PIND, attribués à différentes composantes de la PI vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Les processus A et  $\alpha$  sont caractérisés par un pic de PE dont le maximum se déplace de 0.2 à 0.5 eV et par un paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  unique dans la description de la distribution angulaire des PE dans le référentiel du laboratoire ( $\beta_e \sim 0.9$  et 0.3, respectivement), comme cela a été observé lors des expériences à  $\lambda = 400$  nm (voir chapitre IV). La formation de Pi dans cette région est observée avec une probabilité relative remarquable de l'ordre de 10 à 15 % par rapport à l'ensemble des processus d'ionisation. Pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm (région (2)), l'énergie d'excitation correspondant à l'absorption de 4 photons est supérieure au seuil adiabatique d'ionisation dissociative. L'importance du processus D de PID à 4 photons croît quand la longueur d'onde diminue et il devient dominant pour des longueurs d'onde inférieures à  $\lambda \leq 386$  nm. Les processus A, D et  $\alpha$  sont alors caractérisés par une même valeur du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  de l'ordre de 0.6.

La Figure VI-22 présente un diagramme simplifié de niveaux en énergie de l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ), l'état fondamental  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), le premier état excité  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3b_2$ ) ainsi que les deux séries d'états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] et [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ]. La première limite de dissociation ( $\text{NO}^+$ , O),  $E_D^{(1)}$ , le seuil vertical de PID et le seuil de formation de paires d'ions ( $\text{NO}^+$ , O) sont également indiqués. Les différents mécanismes réactionnels proposés par la suite sont également représentés.

Dans la région (1), le chemin réactionnel proposé dans le chapitre IV pour les expériences réalisées autour de  $\lambda = 400$  nm reste cohérent avec les résultats obtenus pour toute la gamme d'énergie d'excitation. Dans ce schéma, l'absorption de trois photons porte la molécule dans un état excité fortement couplé aux états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ]. L'absorption d'un quatrième photon par ces états de Rydberg, vers le continuum d'ionisation situé entre 11.5 et 12.4 eV, conduit à la population de  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) par ionisation directe, ou par autoionisation impliquant les états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ]. Les surfaces de potentiels des états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] sont très proches de celle de l'état ionique  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ), vers lequel ces états convergent. Comme cela a été décrit dans le chapitre IV, cette situation favorise la conservation des nombres quantiques de vibration pendant l'ionisation : de ce fait, la position des structures observées dans le spectre de PE attribuées à l'ionisation d'états de Rydberg varie comme l'énergie d'un photon en fonction de la longueur d'onde [6]. Ce comportement est effectivement mis en évidence sur les Figure VI-6 et Figure VI-18 qui illustrent le déplacement du maximum des pics A et  $\alpha$  en fonction de l'énergie d'excitation.

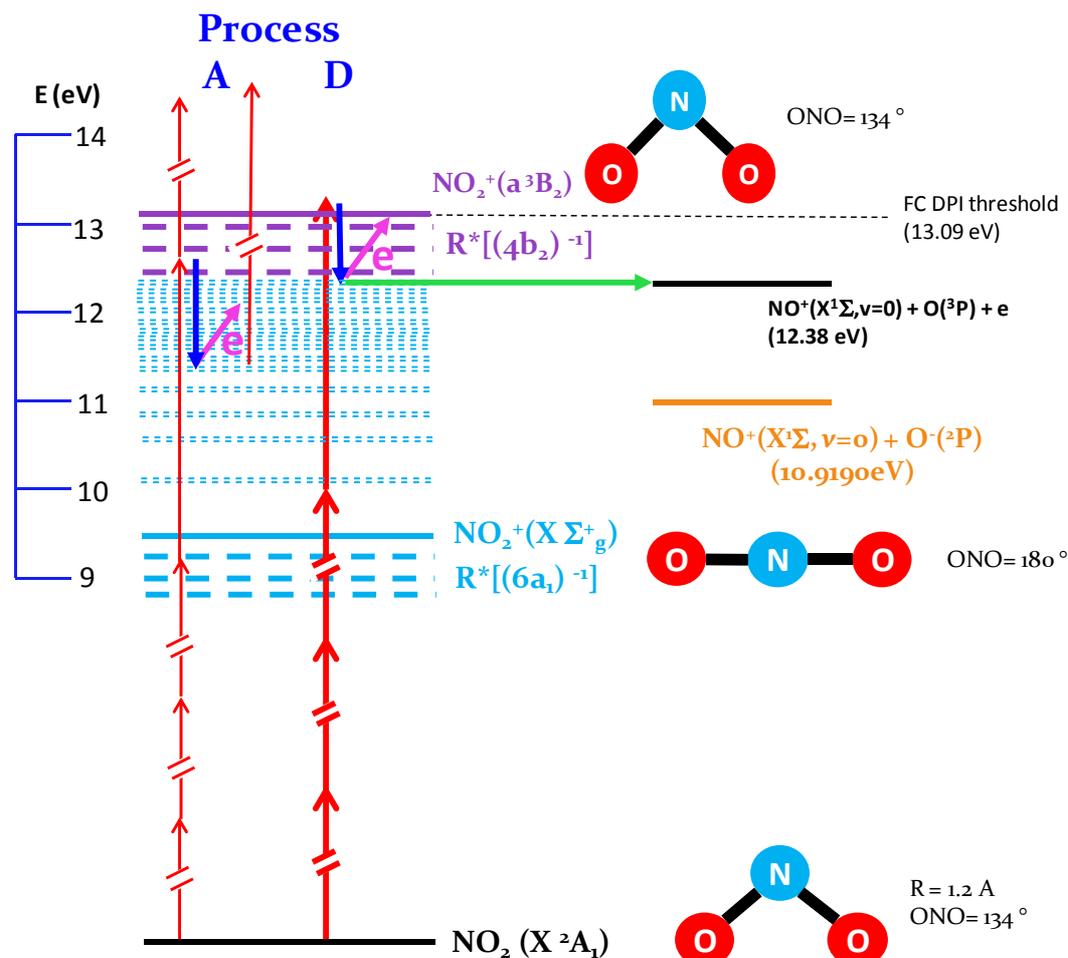


Figure VI-22 : Diagramme simplifié des niveaux en énergie de l'état fondamental de  $\text{NO}_2$ , l'état fondamental et le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$ . Les séries de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  et  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  convergeant vers les états  $\text{NO}_2^+(X^1\Sigma_g^+)$  et  $\text{NO}_2^+(a^3B_2)$ , respectivement, sont également indiquées. Les mécanismes réactionnels proposés dans ce chapitre sont représentés. La première limite de dissociation ( $\text{NO}^+, \text{O}$ ) et ( $\text{NO}^+, \text{O}^-$ ) sont également indiquées.

Ce mécanisme d'ionisation complexe impliquant des couplages vibroniques peut induire l'existence de deux composantes dans la population de  $\text{NO}_2^+(X^1\Sigma_g, \nu_1, \nu_2, \nu_3)$  associées à deux géométries de la molécule, linéaire et pliée, et de ce fait à deux valeurs de  $\beta_e$ , comme discuté dans le chapitre IV. Dans ce schéma, la photodissociation sélective d'une partie des ions moléculaires  $\text{NO}_2^+(X^1\Sigma_g, \nu_1, \nu_2, \nu_3)$ , par absorption du cinquième photon conduisant à la population d'états excités dissociatifs de  $\text{NO}_2^+$ , comme par exemple l'état  $\text{NO}_2^+(B^1B_2)$ , est susceptible d'intervenir comme un filtre entre ces deux populations. On note que la dissociation de l'état excité  $\text{NO}_2^+(B^1B_2)$  vers la limite  $L_1$ , étudiée par Eland *et al* [7], suppose un couplage spin-orbite. La stabilité des deux valeurs de  $\beta_e$  caractérisant la PID et PIND dans toute la région (1) suggère que le mécanisme réactionnel proposé s'applique dans ce domaine d'énergie d'excitation.

Lorsque l'énergie d'excitation varie entre 430 nm et 400 nm, des états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  dont l'orbitale de Rydberg est de caractère  $s$ ,  $p$ , ou  $d$  peuvent être peuplés par absorption à trois photons et contribuer aux processus d'ionisation. On peut remarquer que l'étude spectroscopique à haute résolution de ces états de Rydberg, discutée dans le chapitre VII, met en évidence un couplage des moments angulaires orbitaux des états  $s\sigma$  et  $d\sigma$ . Les caractéristiques des réactions de PID en termes de distribution angulaire des ions fragments et de RFPADs indiquent un chemin

réactionnel de type [2222] et un processus d'ionisation se traduisant par une forte asymétrie « backward-forward » de la photoémission. Les modifications de forme observées sur les RFPADs mesurées pour le processus A peuvent être associées à la contribution de ces différents états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  à la photoionisation impliquant l'autoionisation des états de Rydberg  $[R^*(4b_2)^{-1}]$ .

Les fortes similarités entre les distributions angulaires des ions fragments associées à la PID et à la formation de Pi indiquent que les chemins réactionnels associés à ces deux processus sont caractérisés par des étapes communes. Pour le processus de Pi, le schéma proposé précédemment [1] qui s'applique aux résultats présentés ici met en jeu l'absorption de trois photons menant dans la région des états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  via trois transitions de type-2. L'absorption du quatrième photon, impliquant la population d'états de Rydberg  $[R^*(4b_2)^{-1}]$  comme dans le cas des réactions de Pi à un photon, conduit à l'excitation de niveaux vibrationnels de  $NO^+$  ( ${}^1\Sigma^+$ ,  $\nu$ ) caractérisés par des distributions angulaires de type [2224] et [2222].

Dans la région (2), pour laquelle l'énergie d'excitation totale correspondant à l'absorption de quatre photons est supérieure au seuil adiabatique de PID, situé à 12.38 eV, un mécanisme réactionnel impliquant l'ionisation des états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  vers l'état fondamental  $NO_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) peut aussi être proposé pour interpréter les processus A et D de PID et le processus  $\alpha$  de PIND. Pour le processus D, l'étape de dissociation de l'ion  $NO_2^+$  ( $X^1\Sigma_g$ ) vers la limite  $L_1$  implique l'existence d'un couplage spin-orbite comme invoqué précédemment [2].

A et D diffèrent fortement par l'excitation vibrationnelle du fragment  $NO^+$  ( $X^1\Sigma$ ),  $\nu = 0-6$  pour le processus A et  $\nu \sim 0$  pour le processus D, ce qui conduit à attribuer, dans le schéma proposé, la forte excitation vibrationnelle du processus A à l'étape de photodissociation induite par absorption du cinquième photon.

Les processus A et D diffèrent également par le fait que le processus D est caractérisé par une énergie de liaison fixe au voisinage de 12.4 eV, position de la limite de dissociation  $L_1$ , alors que celle associée au processus A évolue en fonction de la longueur d'onde, ce qui est attribué à la conservation du nombre quantique de vibration dans la PI. La probabilité associée au processus A devient négligeable pour des énergies de liaison  $E_B$  supérieures à la limite de dissociation  $L_1$ . Les caractéristiques du processus  $\alpha$  de PIND sont analogues à celles du processus A de PID pour des valeurs de  $E_B$  inférieures à l'énergie de dissociation de  $L_1$ ,  $E_D^{(1)}$ , alors qu'elles deviennent très similaires à celles du processus D pour  $E_B \geq E_D^{(1)}$ .

Ces observations suggèrent que le processus D correspond à l'ionisation d'états de Rydberg  $[R^*(6a_1)^{-1}]$  différents de ceux invoqués dans le processus A, mais qui implique aussi une composante dissociative et non dissociative.

Il est notable qu'une valeur similaire du paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  ( $\beta_e \sim 0.6$ ) caractérise maintenant les trois processus discutés, qu'on peut regrouper dans la discussion comme A et  $\alpha$  pour  $E_B \leq E_D^{(1)}$  et D et  $\alpha$  pour  $E_B \geq E_D^{(1)}$ . Ceci suggère que les réactions d'ionisation dissociative et non dissociative mettent en jeu un seul type de population de l'ion  $NO_2^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ). Celle-ci peut alors correspondre soit à une géométrie unique de la molécule  $NO_2$ , soit à une population composite impliquant deux géométries qui ne sont plus triées par l'étape de photodissociation. On remarque que la région (2) est aussi celle pour laquelle la probabilité de formation de paire

d'ions diminue fortement indiquant une modification du couplage des états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] immergés dans le continuum d'ionisation avec les états dissociatifs conduisant à la voie ( $NO^+$ ,  $O$ ). Ce constat suggère une modification du rôle de ces états de Rydberg dans la dynamique des couplages vibroniques pour l'ensemble des processus étudiés.

L'analyse des RFPADs pour le processus D présente des analogies et des différences avec celles du processus A. On retrouve la forte asymétrie « backward-forward » observée précédemment, la différence remarquable étant la contribution d'une composante perpendiculaire de la transition qui peut être mise en relation avec la nature de l'état de Rydberg ionisé.

La comparaison détaillée des observables avec les calculs en cours de photoionisation d'états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] impliquant l'autoionisation d'états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ], développés par R. R. Lucchese, constitue l'étape suivante de ce travail en vue de la détermination des chemins réactionnels.

### *Références Bibliographiques*

- [1] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [2] Hirst, D. M., Ab initio potential energy surfaces for excited states of the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> molecular ion and for the reaction of N<sup>+</sup> with O-2, *J. Chem. Phys.* **115**, 9320 (2001).
- [3] Davies, J. A., LeClaire, J. E., Continetti, R. E., and Hayden, C. C., Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging studies of dissociation dynamics, *J. Chem. Phys.* **111**, 1 (1999).
- [4] Davies, J. A., Continetti, R. E., Chandler, D. W., and Hayden, C. C., Femtosecond time-resolved photoelectron angular distributions probed during photodissociation of NO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5983 (2000).
- [5] Elkharrat, C., Ph. D. Thesis, *Dynamique de photoionisation et de photofragmentation de petites molécules non linéaires*, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, Université Paris Sud, (2010).
- [6] Schick, C. P., and Weber, P. M., Ultrafast dynamics in superexcited states of phenol, *J. Phys. Chem. A* **105**, 3725 (2001).
- [7] Eland, J. H. D., and Karlsson, L., Dissociative photoionisation of NO<sub>2</sub> up to 26 eV, *Chem. Phys.* **237**, 139 (1998).



**Chapitre VII. Spectroscopie des  
états de Rydberg de NO<sub>2</sub>**

## Chapitre VII. Spectroscopie des états de Rydberg de NO<sub>2</sub> 229

<b>VII.1 Experimental Set-up .....</b>	<b>231</b>
<b>VII.1.1 Experimental apparatus .....</b>	<b>231</b>
<b>VII.1.2 State-selected excitation.....</b>	<b>231</b>
<b>VII.1.3 Selection Rules .....</b>	<b>232</b>
<b>VII.2 Results .....</b>	<b>235</b>
<b>VII.3 Discussion .....</b>	<b>237</b>
<b>VII.3.1 s-d mixing .....</b>	<b>237</b>
<b>VII.3.2 Spin-Orbit Coupling .....</b>	<b>239</b>
<b>VII.3.3 Other perturbations .....</b>	<b>240</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>241</b>

Les expériences d'excitation multiphotonique de la molécule de dioxyde d'azote avec des impulsions femtosecondes autour de 400 nm ont mis en évidence le rôle des états de Rydberg [R\*(6a<sub>1</sub>)<sup>-1</sup>] convergeant vers l'état fondamental de l'ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) dans les processus de photoionisation et de formation de paire d'ions [1]. Afin de mieux connaître les caractéristiques de ces états de Rydberg, une collaboration avec le Prof. E. Grant (UBC Vancouver) a été mise en place au cours de ce travail de thèse. Dans le cadre de cette collaboration, j'ai profité d'un séjour de six semaines dans son groupe pendant lequel j'ai étudié la spectroscopie des séries de Rydberg de type ns, ndσ, and ndπ convergeant vers l'état NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) dans le niveau vibrationnel *v*<sup>+</sup> = (001). Les résultats de cette courte investigation sont présentés dans ce chapitre.

## VII.1 Experimental Set-up

### VII.1.1 Experimental apparatus

These experiments used an apparatus, employed in several previous studies of NO<sub>2</sub> Rydberg states [2–4]. It consists of a differentially pumped quadrupole mass spectrometer. The molecular beam of NO<sub>2</sub> seeded 1:1:20 in O<sub>2</sub>: Ar, cools by a supersonic expansion from a pulsed nozzle into the source chamber. Here three intersecting laser beams define an interaction volume. These tunable pulsed dye lasers run at 10 Hz with bandwidths in the visible of about 0.2 cm<sup>-1</sup>. The duration of the laser pulses is estimated to be about 10 ns.

Fundamental dye laser output scanned around 465 nm forms the first and the third steps of excitation, A frequency doubled laser beam excites the second step around 280 nm. The laser used for the first step counter-propagates with respect to the other two beams, which are collinear.

A weak field of a few volts cm<sup>-1</sup> directs ions to the entrance of the quadrupole mass spectrometer. Mass filtered ions are detected by a channeltron electron multiplier, the output of which is amplified and collected by a digital oscilloscope.

### VII.1.2 State-selected excitation

Figure VII-1 shows an energy level diagram for the production of NO<sub>2</sub> Rydberg series converging to the NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) (001) vibrationally excited state. The first step ω<sub>1</sub> corresponds to a transition from the ground state to a manifold of long-lived vibronically mixed states, below the first dissociation threshold, which allows a change of geometry in the molecule. A second photon ω<sub>2</sub> excites the molecule to the 3pσ Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (001) Rydberg state. A scan of ω<sub>2</sub> for fixed ω<sub>1</sub> provides a rotationally resolved double-resonance ionization spectrum.

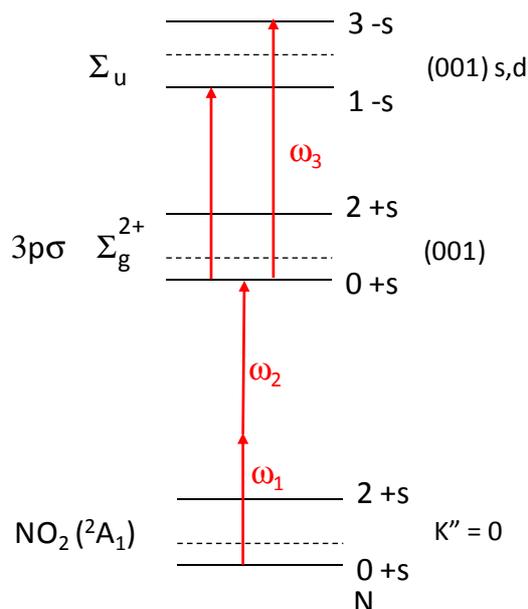


Figure VII-1 : Energy level diagram for the triple-resonance production of NO<sub>2</sub> vibrationally Rydberg series converging to NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>).

Previous work has reported a two photon excitation process leading to individual levels of the 3pσ Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (001) Rydberg state [5,6]. The high-resolution excitation spectra recorded from these levels allowed the identification of high Rydberg series converging to individual rotational states of the ion.

First photon wavelengths are optimized for selected rotational levels of the 3pσ Rydberg state by locking the total two-color energy and then synchronously scanning ω<sub>1</sub> up in energy while scanning ω<sub>2</sub> down. This provides a spectrum of the overall transition as a function of the first-photon intermediate state. A third photon ω<sub>3</sub> is introduced at a wavelength chosen to excite a sharp vibrationally autoionizing resonance. Once ω<sub>2</sub> and ω<sub>3</sub> are locked, ω<sub>1</sub> is scanned in order to obtain a rotational spectrum of the ground state from which specific transitions to the selected 3pσ Rydberg state can be identified.

Finally, for fixed ω<sub>1</sub> and ω<sub>2</sub> wavelengths, the third photon ω<sub>3</sub> scanned from 430 to 520 nm yields a spectrum of Rydberg-Rydberg transitions from a selected ro-vibrational state of the 3pσ Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> Rydberg state to the manifold of (001) Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> Rydberg series converging to NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (X <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), as shown in Figure VII-1. The present work, fixes ω<sub>1</sub> and ω<sub>2</sub> wavelengths so that ω<sub>1</sub> + ω<sub>2</sub> = 57993.75 cm<sup>-1</sup> in order to populate the 3pσ Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (001) N' = 0 Rydberg state from the NO<sub>2</sub> <sup>2</sup>A<sub>1</sub> N'' = 0 ground state.

### VII.1.3 Selection Rules

The symmetry label and selection rules relevant to this experiment have been detailed previously [7,8] considering especially the inversion symmetry, ± and the permutation symmetry for exchange of the oxygen nuclei, s/a. We ignore selection rules for the first-photon transition to the manifold of mixed states, treating the transition from the ground state to the 3pσ Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> (001) Rydberg state as an overall two-photon transition.



vibronic level. Thus, allowed third step transitions populate  ${}^2\Sigma_u^+(001)$  vibronic states with  $\sigma_g$  Rydberg electrons that have even orbital angular momentum,  $l$ , ( $s, d, g$ ).

Hund's case (b) applies to lower- $n$  Rydberg states. Here, spin-orbit coupling is weak and the Rydberg electron spin no longer couples to the orbital angular momentum. But the orbital angular momentum still couples to the internuclear axis. We label these states by  $n\Lambda$ , where  $\Lambda$  refers to the projection of the orbital angular momentum on the internuclear axis. We order levels first by  $\Lambda$ , and then by the total angular momentum without spin,  $N$ . Figure VII-3 shows a diagram of  $s$  and  $d$  series energy levels. Selection rules force  $N = 0$  or  $1$  (because  $\Delta N = 0, \pm 1$ , and  $N' = 0$ ). However,  $N = 0$ , which would have an inversion/permutation symmetry of  $+/a$ , does not exist.

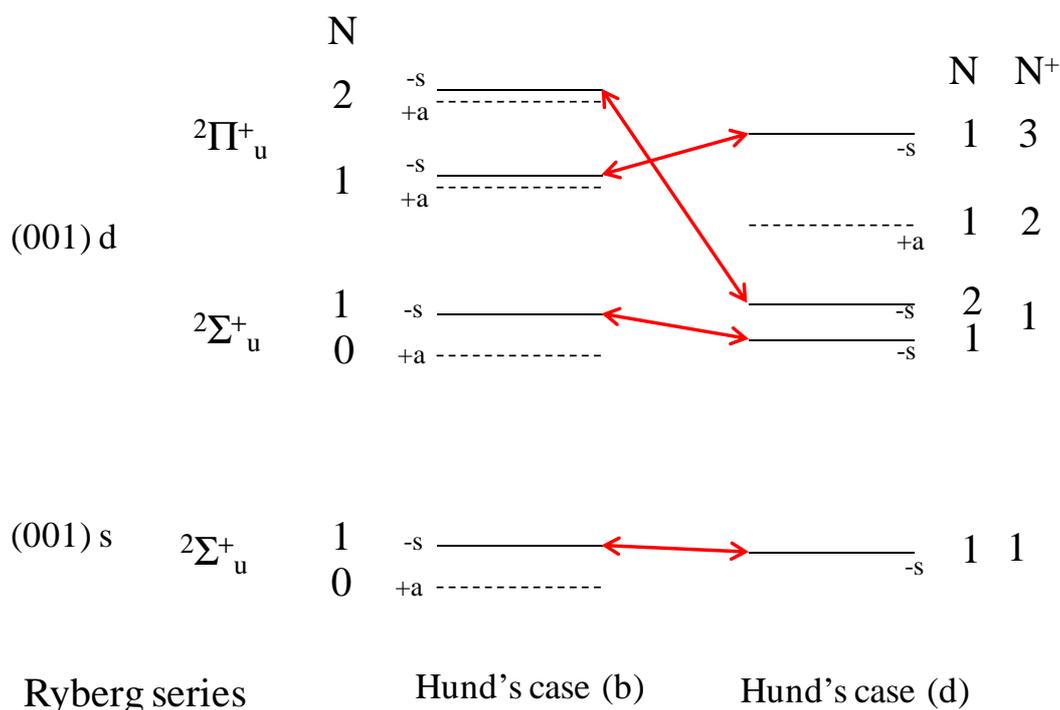


Figure VII-3: Energy levels of Rydberg series populated after 3 photon excitation. Correlation diagram between Hund's case (b) and (d).

When the principal quantum number  $n$  increases, the coupling between the orbital angular momentum and the molecular axis weakens, so that Rydberg electron does not follow molecular rotation making the appropriate coupling case, Hund's case (d).  $l$  is then an approximately good quantum number and the selection rule for the third photon excitation becomes  $\Delta l = 0, \pm 1$  (For  $3p\sigma {}^2\Sigma_g^+(001)$ ,  $l = 1$ , then  $l = 0, 2$ ). In fact,  $N$  can extend from  $N^+ + l$  to  $|N^+ - l|$  by 1; where  $N^+$  represents the rotational angular momentum of the core and  $l$ , the angular momentum of the Rydberg electron. Energy levels do not order by symmetry groups but by  $N^+$ . Figure VII-3 illustrates the transition from case (b) to (d) by a correlation diagram. Its construction reflects the fact that this evolution conserves  $N$  and the inversion/permutation symmetry.

Taking into account selection rules explained above, the spectrum should exclusively show peaks assigned to:  $ns$  ( $l = 0, N^+ = 1, N = 1$ ),  $nd\sigma$  ( $\Lambda = 0, l = 2, N^+ = 1, N = 1$ ) and  $nd\pi$  ( $\Lambda = 1, l = 2, N^+ = 3, N = 1$ ).

## VII.2 Results

Figure VII-4 presents the complete ion-detected absorption spectrum as a function of the third-photon frequency,  $\omega_3$ . Below 21800 cm<sup>-1</sup>, we assign peaks to Rydberg series ns, nd $\sigma$ , and nd $\pi$  converging to NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X <sup>1</sup> $\Sigma_g$ ) with  $v^+ = (001)$ . The intensity of peaks decreases sharply between 19800 and 20800 cm<sup>-1</sup>, and then increases strongly approaching the ionization threshold for the NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X <sup>1</sup> $\Sigma_g$ ) (001) state around 21800 cm<sup>-1</sup>. Above this ionization threshold, we find a more complicated structure of above-threshold resonances, which is not assigned in this work. However, variations observed in this region clearly reflect the presence of interloping resonances converging to other vibrational states of NO<sub>2</sub><sup>+</sup>(X <sup>1</sup> $\Sigma_g$ ).

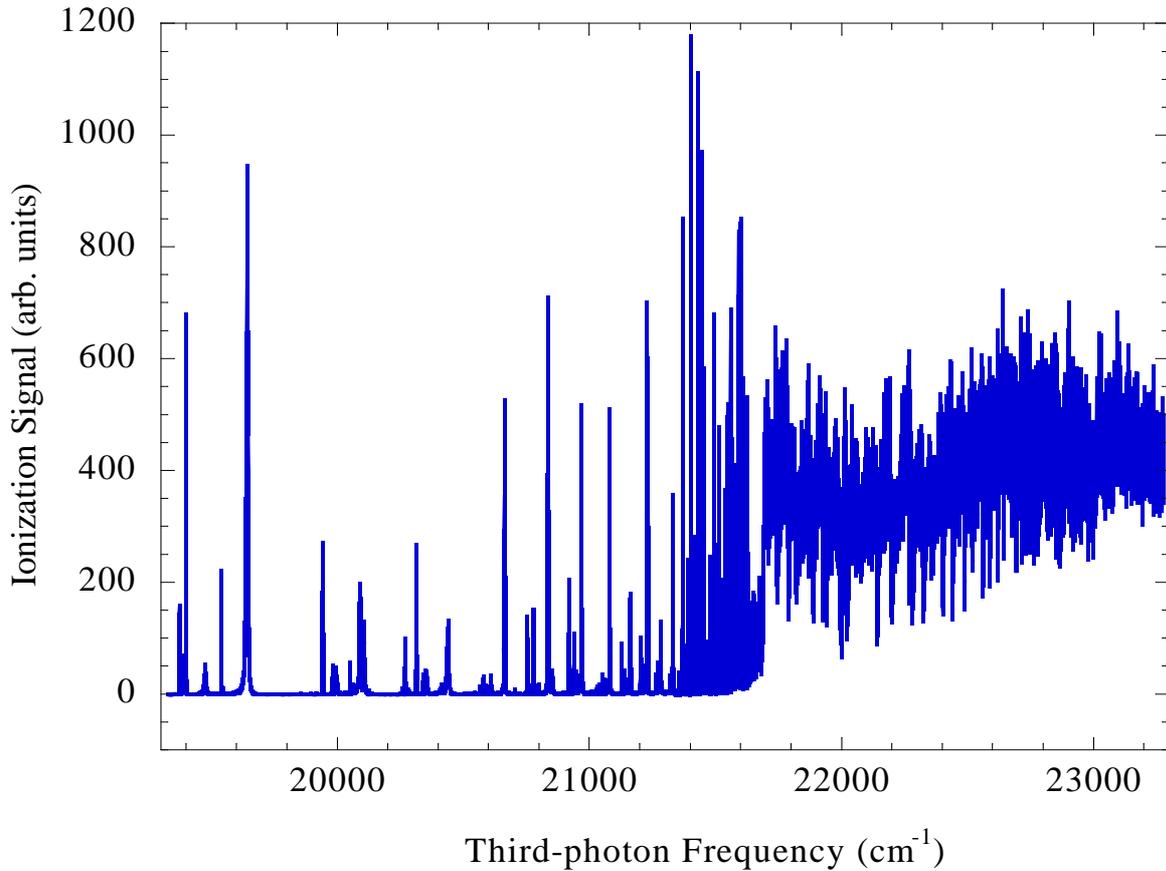


Figure VII-4 : A complete scan of the NO<sub>2</sub> (001) vibrationally autoionizing manifold accessed in one-photon absorption from the N<sup>v</sup>=0  $3p\sigma^2\Sigma_g^+(001)$  state selected by double-resonant excitation.

Figure VII-5 (a)-(d) give expanded views of the complete spectrum below the (001) ionization threshold, including Rydberg series assignment. This assignment uses quantum defects  $\mu$ , deduced from fits to the Rydberg formula [10]:

$$E = IP - \frac{R}{n^{*2}} \quad (\text{VI-1})$$

$$n^* = (n - \mu) = \sqrt{\frac{R}{IP - E}}$$

Where E represents the energy of the peak considered. IP corresponds to the ionization limit towards which the states are judged to converge.  $n^*$  is an effective quantum number and,  $n$

the principal quantum number. We assume here a separation of the molecule in two parts: an ion core and a distant, loosely bound electron. When we consider Rydberg states in a non-hydrogenic core, inner electrons do not screen completely their associated charge in the nucleus. Therefore, it is necessary to introduce the quantum defect to correct the energy levels. The series corresponding to an orbital angular momentum  $l=0, 1$  correspond to “penetrating” orbitals, which have higher quantum defect. Angular momentum barriers cause series with  $l \geq 3$  to behave hydrogenically, exhibiting quantum defect close to zero. Typically, for the Rydberg series studied here,  $ns$  series have  $\mu \approx 0.7$ ,  $nd\sigma$  have  $\mu \approx 0.1$  and  $nd\pi$  by  $\mu \approx -0.1$ .

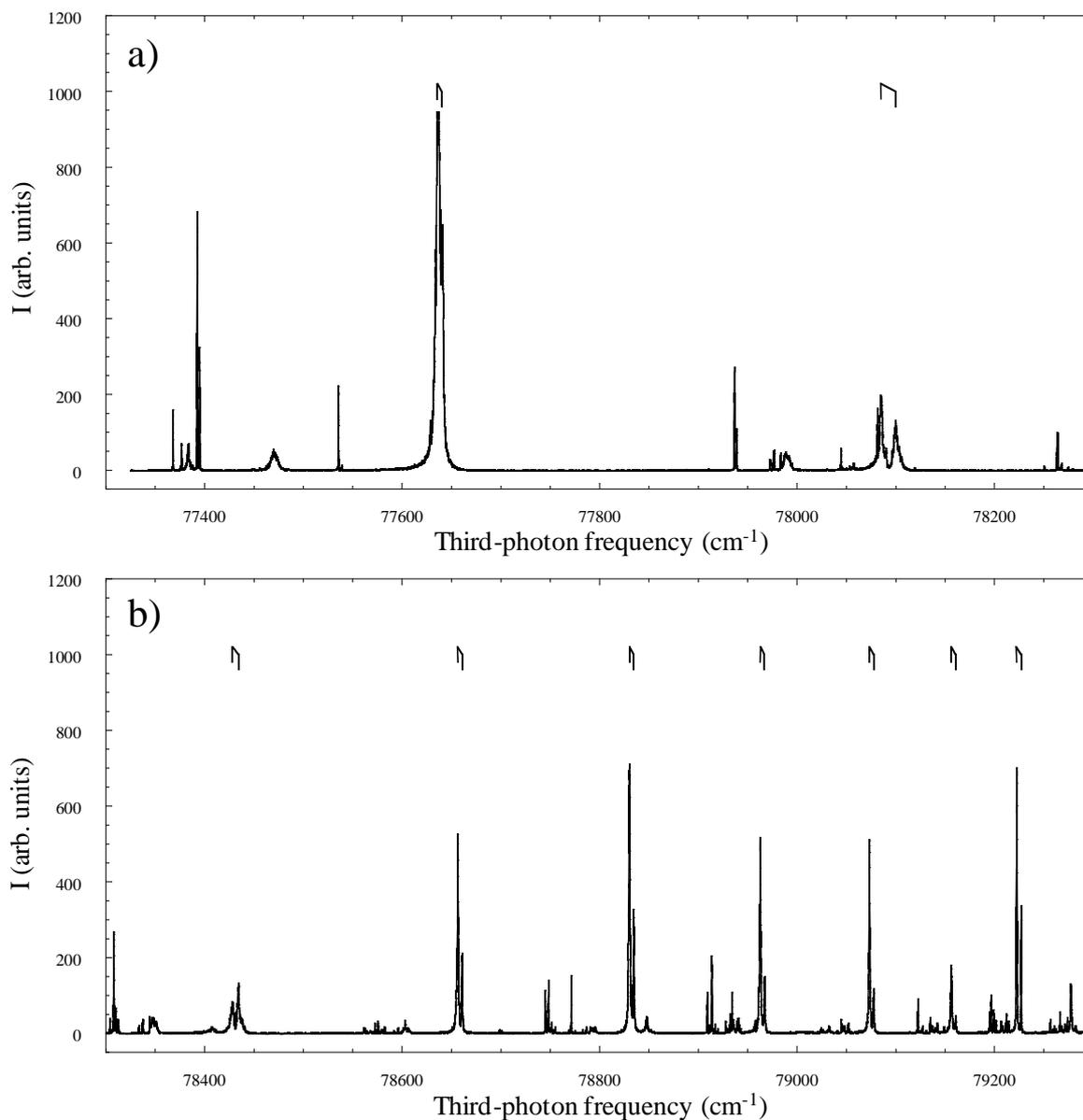


Figure VII-5 : (a)-(d) Expanded views of Figure VII-4 in several regions.

The  $ns$  series shows two peaks at each  $n$ , assigned to rotational levels  $N^+=1$  and  $N^+=3$ .  $nd\sigma$  and  $nd\pi$  series show complex features of lower intensity reflecting discrete interloping Rydberg series associated with other vibrational levels. For  $nd\pi$ , both rotational levels ( $N^+=1$  and  $N^+=3$ ) are identified in the spectrum.

Above 21380 cm<sup>-1</sup> which corresponds to the 19s peak,  $nd\sigma$  and  $nd\pi$  show exclusively one peak of strong intensity associated with the  $N^+ = 1$  rotational level. The complexity of the spectrum as well as changes in width and intensity highlight the presence of several interloper states perturbing the spectrum.

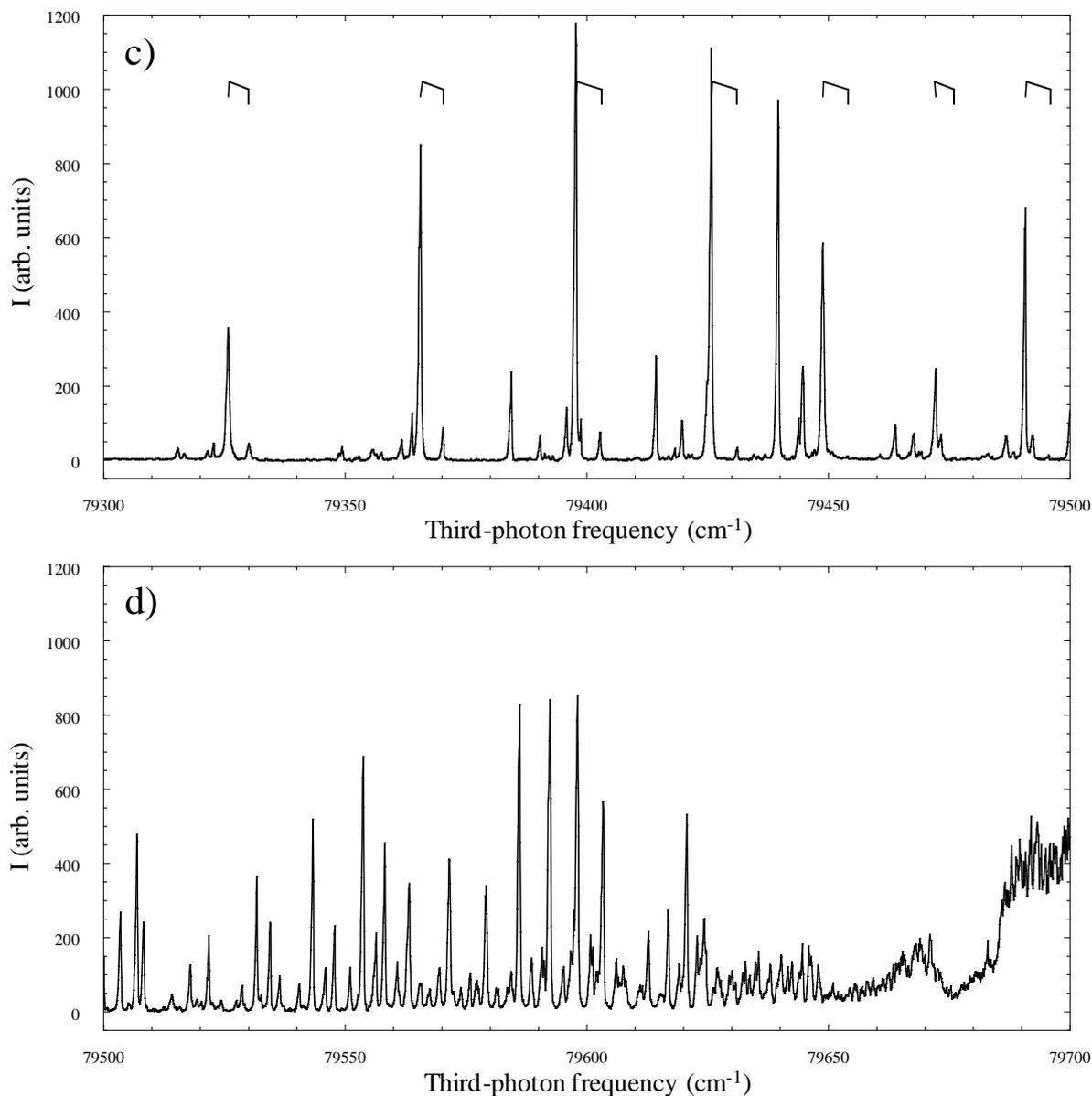


Figure VII-6 : (c)-(d) Continuation of Figure VII-5.

## VII.3 Discussion

### VII.3.1 s-d mixing

$l$  mixing has been observed in Rydberg states spectra of numerous polyatomic molecules such as H<sub>2</sub>, NO, CaF, H<sub>2</sub>O [11–15]. Wörner *et al* [15] discuss the effect of both electron and nuclear spin interaction and  $p$ - $f$  mixing in the autoionisation of Rydberg states in H<sub>2</sub>. The REMPI

spectrum of Rydberg series of NO has also been analyzed taking into account  $l$  mixing between levels with  $l$  values differing by  $\Delta l = \pm 2$ , specially induced by the motional Stark effect [11]. Moreover, Glab and Pratt [12] observed the effect of  $l$  mixing in autoionizing Rydberg states of water as a function of the rotational level.

The presence of  $ns$  ( $l = 0$ ,  $N^+ = 3$ ) lines can be explained if we consider  $l$ -mixing. The coupling of  $s$  with  $d$  states, which means coupling an  $l_1 = 0$  and an  $l_2 = 2$  angular momentum would give permitted final angular momenta given by the Clebsch-Gordan series:

$$(l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, |l_1 - l_2|.$$

This means final  $l = 0$  and an  $l = 2$ . Three final states would then be observed:  $ns$  ( $l = 0$ ,  $N^+ = 1$ ,  $N = 1$ ) and  $ns$  ( $l = 2$ ,  $N^+ = 1$ ,  $N = 1$ ), forming a doublet and  $ns$  ( $l = 2$ ,  $N^+ = 3$ ,  $N = 1$ ). The doublet for  $N^+ = 1$  is not observed, one of them is probably dominant.

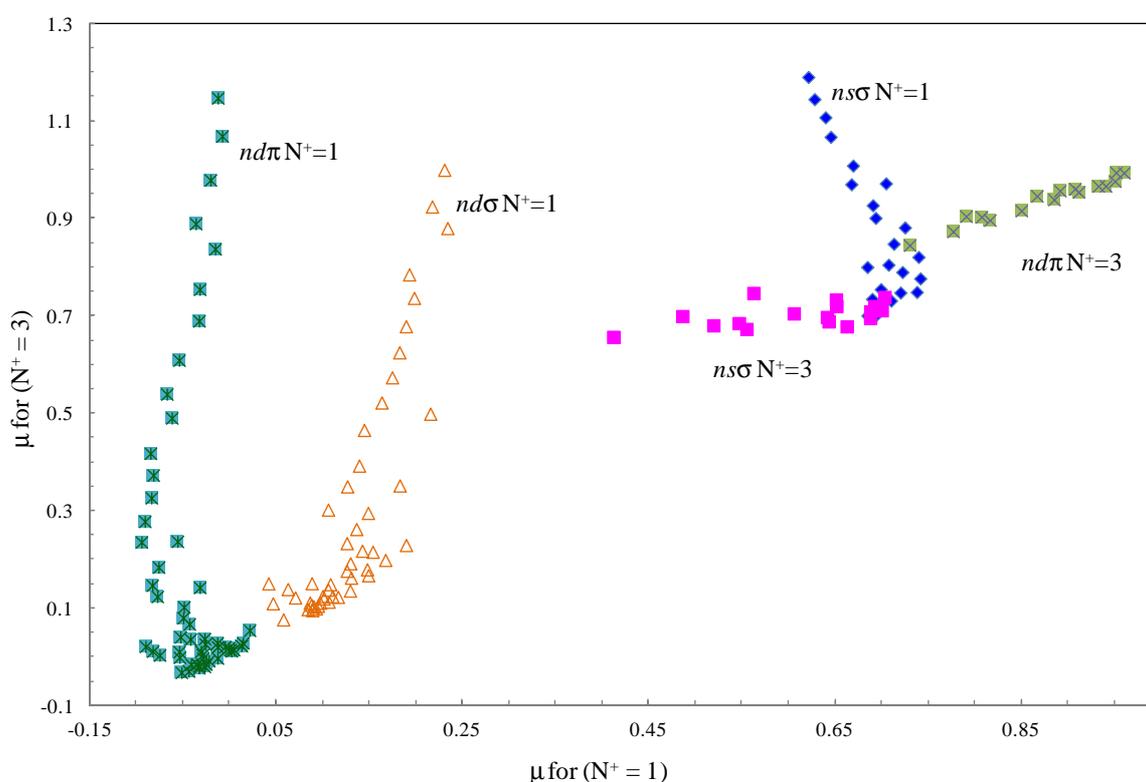


Figure VII-7 : Lu-Fano plot showing the correlation of the quantum defect for  $N^+ = 3$  versus for  $N^+ = 1$  for all the peaks.

Figure VII-7 shows the quantum defect  $\mu$  of all series converging to  $\text{NO}_2^+(\text{X } ^1\Sigma_g^-)$   $N^+ = 3$  versus  $N^+ = 1$ , called a Lu Fano diagram [16]. This plot presents vertical groups of points attributed to lines of  $N^+ = 1$  and horizontal groups of points corresponding to lines of  $N^+ = 3$ . In zeroth order, the quantum defect is constant for all the states belonging to the same series. A deviation from a constant value of  $\mu$  describes a perturbation. When  $n$  increases, the quantum defect  $\mu$  of  $nd\sigma$  series increases (as shown by orange triangles) while for  $ns$  series (blue diamonds),  $\mu$  decreases. On the contrary,  $nd\pi$  and  $ns$  ( $l = 2$ ,  $N^+ = 3$ ,  $N = 1$ ) series show “a normal behavior” where  $\mu$  does not depend on  $n$ . In fact,  $nd\sigma$  ( $\Lambda = 0$ ,  $l = 2$ ,  $N^+ = 1$ ) perturbs the position of the  $ns$  series. Both states do have the same total angular momentum, the same electronic spin and the same inversion/permutation symmetry. This makes  $nd\sigma$  the best candidate to be the state

responsible for the perturbation [17,18]. When  $n$  increases, the energy difference between both series decreases strongly so the perturbation becomes more important. The result of this increasing perturbation is a shift of both the perturbed  $ns$  series and “the perturber”  $nd$  series. This shift, which increases with  $n$ , will always be in the sense of “repulsion” [17]. The increasing  $\mu$  of  $nd\sigma$  series does reflect an energy shift to higher values, and the decreasing  $\mu$  of  $ns$  series reflects an energy shift to lower values.

Figure VII-8 presents the evolution of the quantum defect as a function of the principal quantum number for the  $ns$  series members observed converging to both  $\text{NO}_2^+(\text{X } ^1\Sigma_g) \text{N}^+ = 1$  and  $\text{N}^+ = 3$ . For a quantum number lower than  $n \leq 22$ , the quantum defect  $\mu$  for both series are identical, as expected in a simple case of  $l$  mixing, since the states represent the same vibronic coupling built on different rotational levels of the core. However, for  $n \geq 22$ , the quantum defects change dramatically becoming  $\mu = 0.85$  for  $ns$  ( $l = 2, \text{N}^+ = 3, \text{N} = 1$ ) and  $\mu = 0.65$  for  $ns$  ( $l = 2, \text{N}^+ = 1, \text{N} = 1$ ). The interpretation of this behavior for  $n \geq 22$  requires a rotationally oriented multichannel quantum defect theory model.

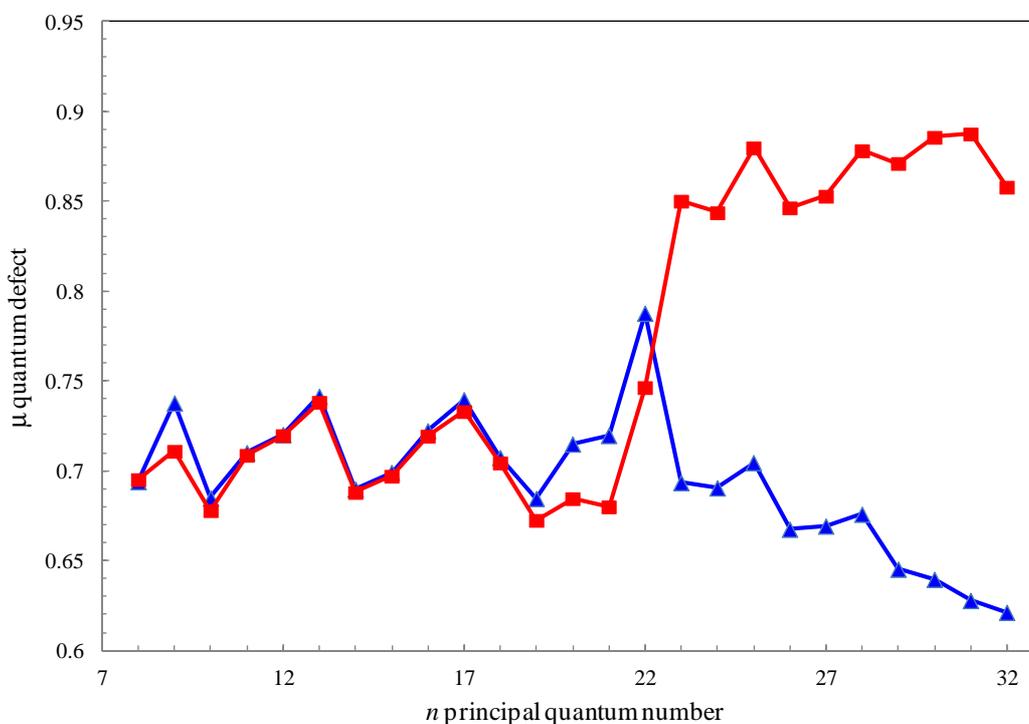


Figure VII-8: Measured quantum defect as a function of the principal quantum number for  $ns$  series converging to  $\text{NO}_2^+(\text{X } ^1\Sigma_g) \text{N}^+ = 1$  (triangles, blue line) and to  $\text{NO}_2^+(\text{X } ^1\Sigma_g) \text{N}^+ = 3$  (squares, red line).

### VII.3.2 Spin-Orbit Coupling

Regarding the presence of  $nd\pi$  ( $\Lambda = 1, l = 2, \text{N}^+ = 1$ ) series, we need to take spin - orbit coupling into account. For this discussion, Hund’s case (a) is most appropriate and the total angular momentum  $J$  becomes a good quantum number. If we consider this case in the  $3p\sigma_u$   $^2\Sigma_g^+$  (001) vibronic level, we have:  $\Lambda' = 0$ , the electron spin  $S' = \frac{1}{2}$  (and the projection of the spin on the internuclear axis is  $\Sigma' = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). This leads to a total angular momentum including

spin of  $J = 1/2$ . The selection rule for the third photon excitation is then  $\Delta J = 0, \pm 1$ , which means  $J = 1/2, 3/2$  are permitted. The Rydberg series have an electronic spin  $S = 1/2$ . Allowed values for the total angular momentum without spin are then  $N = 1, 2$ . Then, third-photon excitation to  $nd\pi$  series  $l = 2, N^+ = 1$  giving  $J = 3/2$  ( $N = 2$ ) is an allowed transition when spin-orbit coupling is considered.

Figure VII-9 gives a schematic correlation diagram describing the transition between Hund's case (d) and (a).

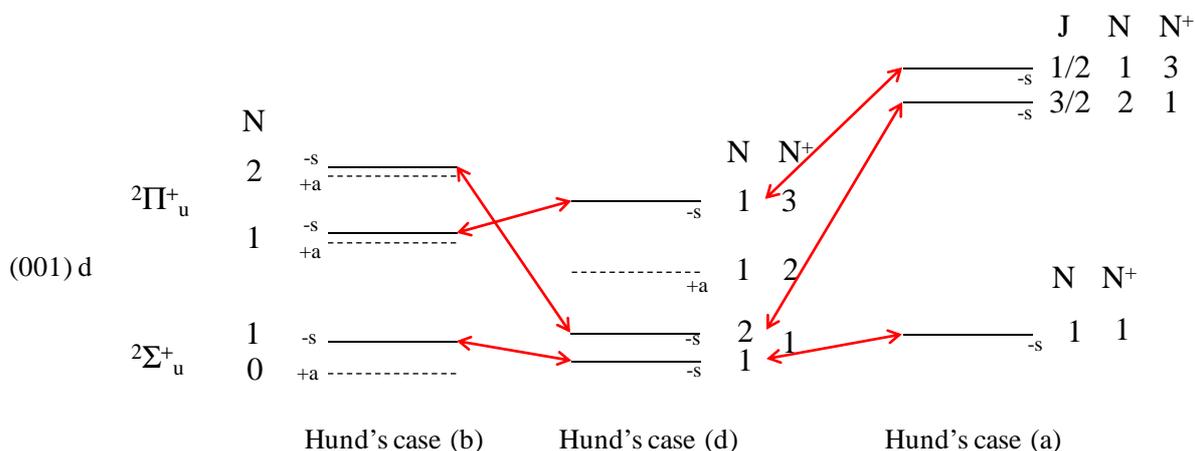


Figure VII-9 : Correlation diagram for nd series between Hund's case (b), (d) and (a).

### VII.3.3 Other perturbations

Dips in the spectrum highlight vibrational coupling between our Rydberg series  $2\Sigma_u^+$  (001) and other series of higher vibrational levels. Selection rules require the vibronic inversion symmetry  $u/g$  to be preserved. Moreover, the spin and the total angular momentum must be retained, and the electronic orbital can only change as  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ . Thus, a  $\sigma_g$  Rydberg electron combined with a  $\Sigma_u$  electronic core and one vibrational quanta of  $\sigma_u$  symmetry (corresponding to the antisymmetric stretch), resulting in s and d series of  $2\Sigma_u^+$  (001) total symmetry can be perturbed by other Rydberg series of total symmetry  $\Sigma_u$  and  $\Pi_u$ . In our spectrum, dips assigned to (002), (011) and (101) interloping states are observed in Figure 1.

Perturbed  $d\sigma$  and  $d\pi$  series showing triplet or quadruplet features reflects a specific vibrational coupling. However, in our case, similar perturbations in d series seem indiscriminant and cannot be assigned to a specific vibrational coupling with Rydberg series converging to higher vibrational levels.

## Références Bibliographiques

- [1] Elkharrat, C., Picard, Y. J., Billaud, P., Cornaggia, C., Garzella, D., Perdrix, M., et al., Ion Pair Formation in Multiphoton Excitation of NO(2) Using Linearly and Circularly Polarized Femtosecond Light Pulses: Kinetic Energy Distribution and Fragment Recoil Anisotropy, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13288 (2010).
- [2] Campos, F., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No2 - Rovibronic Interactions, Autoionization, and L-Uncoupling in the (100) Manifold, *J. Chem. Phys.* **93**, 2308 (1990).
- [3] Campos, F., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No2 .3. /Delta-Nu/-Greater-Than-1 Autoionization and Vibronic Coupling, *J. Chem. Phys.* **94**, 5897 (1991).
- [4] Bryant, G., Jiang, Y., and Grant, E., Triple-Resonance Spectroscopy of the Higher Excited-States of No2 .4. Trends in the Mode Dependence of Vibrational Autoionization Via Asymmetric Stretch Versus Symmetrical Stretch and Bend, *J. Chem. Phys.* **96**, 4827 (1992).
- [5] Tapper, R., Whetten, R., Ezra, G., and Grant, E., The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation, *J. Phys. Chem.* **88**, 1273 (1984).
- [6] Bigio, L., Tapper, R., and Grant, E., The Role of Near-Resonant Intermediate States in the 2-Photon Excitation, *J. Phys. Chem.* **88**, 1271 (1984).
- [7] Bell, P., Aguirre, F., Grant, E. R., and Pratt, S. T., Mode-dependent vibrational autoionization of NO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **119**, 10146 (2003).
- [8] Bunker, P. R., and Jensen, P., *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, (NRC Research Press), (1998).
- [9] Mulliken, R. S., Species classification and rotational energy level patterns of non-linear triatomic molecules, *Phys. Rev.* **59**, 873 (1941).
- [10] Jungen, C., Elements of Quantum Defect Theory, in *Handb. High-Resolut. Spectrosc.*, (John Wiley & Sons, Ltd)(2011).
- [11] Raoult, M., Guizard, S., Gauyacq, D., and Matzkin, A., Quadratic Zeeman effect in Rydberg states of NO, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **38**, S171 (2005).
- [12] Glab, W. L., and Pratt, S. T., Ion rotational distributions following vibrational autoionization of the Rydberg states of water, *J. Chem. Phys.* **120**, 8555 (2004).
- [13] Jungen, C., and Roche, A. L., Quantum defect theory of dipole-mixed Rydberg states in CaF, *Can. J. Phys.* **79**, 287 (2001).
- [14] Bixon, M., and JORTNER, J., Intramolecular coupling between non-penetrating high molecular Rydberg states, *Mol. Phys.* **89**, 373 (1996).
- [15] Wörner, H. J., Mollet, S., Jungen, C., and Merkt, F., Role of spins in molecular photoionization: Spectroscopy and dynamics of autoionizing Rydberg states of ortho-H<sub>2</sub>, *Phys. Rev. A* **75**, 062511 (2007).
- [16] Lu, K. T., and Fano, U., Graphic Analysis of Perturbed Rydberg Series, *Phys. Rev. A* **2**, 81 (1970).

- [17] Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure Volumen I. Spectra of Diatomic Molecule*, (Van Nostrand Reinhold Company), (1950).
- [18] Kronig, R. D. L., *Band Spectra and Molecular Structure*, *Camb. UK Camb. Univ. Press* 2011 (2011).





## Conclusion

Cette thèse est dédiée à l'étude de la dynamique électronique et nucléaire dans la simple photoionisation et photodissociation de la molécule de dioxyde d'azote excitée en couche de valence. L'ensemble des résultats reportés dans ce travail concerne trois réactions par excitation à un photon d'énergie d'excitation autour de 11-13.5 eV et à plusieurs photons de longueur d'onde autour de 400 nm :

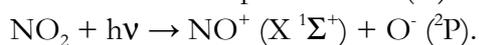
la photoionisation non dissociative (PIND)



la photoionisation dissociative (PID)



et la formation de paires d'ions (Pi)



Nous avons combiné l'utilisation de deux sources lumineuses différentes, les lasers femtosecondes (SPAM, CEA Saclay) et le rayonnement synchrotron (SOLEIL), avec la méthode des corrélations vectorielles. Cette méthode, décrite en détail dans ce travail, basée sur la mesure en coïncidence des vecteurs vitesse d'émission de l'ion et de l'électron, a été adaptée pour l'étude de la formation de paire d'ions ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}^-$ ). La mesure des corrélations vectorielles ( $\mathbf{V}_{\text{A}^+}$ ,  $\mathbf{V}_e$ ,  $\mathbf{P}$ ) ou ( $\mathbf{V}_{\text{NO}^+}$ ,  $\mathbf{V}_{\text{O}^-}$ ,  $\mathbf{P}$ ) conduit à la détermination d'observables détaillées caractérisant la réaction de photofragmentation : pour la PID, le diagramme de corrélation des énergies cinétiques (KECD) électron-ion, pour la PIND, le spectre de photoélectrons, pour la Pi, la distribution en énergie cinétique des fragments (KER) ainsi que pour les trois réactions, la distribution angulaire des photoélectrons et des ions fragments dans le référentiel du laboratoire, caractérisée par un ou plusieurs paramètres d'asymétrie,  $\beta_e$  et  $\beta_i$ , et pour la PID, la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel de recul (RFPAD).

Trois dispositifs expérimentaux de coïncidences ont été utilisés au cours de ce travail. Le spectromètre de corrélations vectorielles CV-40, développé par l'équipe, a été employé lors de la plupart des expériences réalisées auprès du rayonnement synchrotron, sur la ligne DESIRS. Les expériences accomplies auprès du serveur laser SOFOCKLE, bénéficiant d'une large accordabilité dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 375 et 430 nm, s'appuient sur l'utilisation du spectromètre de corrélations vectorielles CELIMENE, conçu initialement pour les expériences auprès de source de rayonnement synchrotron par l'équipe de M. Simon (*Laboratoire Chimie Physique Matière et Rayonnement*, Université Pierre et Marie Curie). Une campagne de mesures complémentaires pour l'étude de la PIND par excitation à un photon a été réalisée en

utilisant le spectromètre de coïncidences DELICIOUSIII, développé par L. Nahon, G. Garcia et collaborateurs (SOLEIL), constitué de deux imageurs des vitesses (VMI) d'électrons et d'ions.

Un formalisme décrivant de façon analytique la photoémission dans le référentiel moléculaire a été développé précédemment dans l'équipe en collaboration avec R.R. Lucchese (Texas A&M University) pour l'étude de réactions de simple photoionisation dissociative de molécules linéaires par excitation à un photon et étendu pour la description de la photoémission dans le référentiel de recul. Cinq fonctions monodimensionnelles  $F_{N,\nu}^L(\theta_e)$  décrivent complètement la distribution angulaire  $I(\chi_i, \theta_e, \phi_e)$  et donnent accès aux éléments de matrice dipolaire, en module et phase, caractérisant complètement la réaction de photoionisation. Ce formalisme, étendu dans ce travail à l'étude de la photoionisation de molécules polyatomiques par excitation multiphotonique, tenant compte alors des transitions entre états liés ayant lieu avant l'étape de photoionisation et induisant un alignement des molécules excitées, est beaucoup plus complexe. Une nouvelle méthode, basée sur la décomposition de la RFPAD multiphotonique en harmoniques azimutales, a été développée dans ce travail afin d'extraire le maximum d'information sur la photoionisation de l'état excité et permettant notamment de tracer la RFPAD multiphotonique pour différentes orientations de la polarisation par rapport à l'axe de recul. Une comparaison détaillée entre les résultats expérimentaux et les calculs de photoionisation peut alors être réalisée en utilisant l'analyse en composantes principales des harmoniques azimutales, réduisant l'information à un nombre limité de fonctions monodimensionnelles  $J(\chi)$  et  $G(\theta)$ . Cela a été illustré par la comparaison des résultats obtenus pour le processus dominant de PID, noté A, par excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  à 397 nm avec les calculs de photoionisation de l'état de Rydberg  $3p\sigma$ , convergeant vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ), à la géométrie d'équilibre de la molécule  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) dans l'hypothèse cohérente avec les résultats expérimentaux d'un chemin réactionnel noté [2222], réalisés par R. R. Lucchese.

Des schémas réactionnels cohérents avec l'ensemble des résultats reportés ici sont proposés mettant en jeu les états de Rydberg  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}]$ , convergeant vers le premier état excité de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $a^3B_2$ ) ainsi que les états de Rydberg  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$ , convergeant vers l'état fondamental de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Le rôle remarquable des états de Rydberg  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}]$  dans les réactions de PIND et Pi par excitation à un photon dans la région comprise entre 11 et 13 eV a été mis en évidence par des spectres de rendement d'ions ( $\text{NO}_2^+$ , e) et ( $\text{NO}^+$ , O).

Les spectres en énergie des PE ainsi que la distribution angulaire des PE caractérisée par un paramètre d'asymétrie  $\beta_e$  associés à la PIND par excitation à un photon, rapportés ici à une énergie d'excitation comprise entre 11 et 13 eV suggèrent l'existence de deux composantes dans la population de l'ion moléculaire  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) formé, associées à deux géométries différentes de la molécule, caractérisées par un paramètre d'asymétrie différent. La PI de la composante associée à des angles de pliage  $\alpha$  supérieurs à l'angle d'équilibre  $\alpha_{\text{eq}}$  est bien décrite par un profil Franck-Condon (FC) alors que celle de la composante associée à  $\alpha \leq \alpha_{\text{eq}}$  présente de fortes déviations au profil FC, qui peuvent être attribuées à un couplage vibronique tels que ceux induits par une intersection conique. D'autre part, deux mécanismes en compétition d'autoionisation des états de Rydberg  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}]$  ont été proposés. L'autoionisation directe de ces états vers l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) mène à une augmentation de la probabilité d'ionisation dans toute la région de FC

associée à l'état fondamental  $\text{NO}_2$  ( $X^2A_1$ ) alors que la formation de photoélectrons de seuil observée sur les spectres de PE est interprétée comme l'autoionisation vibrationnelle d'états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] peuplés via un couplage nonadiabatique entre les deux séries [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] et [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ].

Les résultats de formation de Pi par excitation à un photon dans la gamme 11-13 eV suggèrent un mécanisme de dissociation via un couplage entre les états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] et les états répulsifs corrélés à la formation de Pi, induisant un transfert d'énergie entre le mode vibrationnel de pliage et le mode d'élongation symétrique qui mène à une forte excitation ro-vibrationnelle du fragment  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma$ ).

Les résultats obtenus d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  à des longueurs d'onde incluses dans la gamme 375-430 nm ont mis en évidence deux régions d'énergie d'excitation distinctes. Dans la région (1) correspondant à l'excitation à des longueurs d'onde comprises entre 430 et 400 nm, un chemin réactionnel cohérent avec l'évolution progressive du processus dominant de PID, A, correspondant à l'absorption de cinq photons, et le processus de PIND  $\alpha$ , associé à l'absorption de quatre photons, observée sur le KECD et sur le spectre de PE, respectivement, est proposé. L'absorption de trois photons, suivant un chemin réactionnel de type [222], conduit à l'excitation des états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ]. La conservation des nombres quantiques de vibration lors de la photoionisation de ces états vers l'état  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) par excitation vers le continuum d'ionisation situé à une énergie de liaison entre 11.5 et 12.4 eV par absorption d'un quatrième photon permet de rendre compte du déplacement de la position du pic en énergie de PE observé expérimentalement. Les deux valeurs de  $\beta_e$  mesurées ( $\beta_e \sim 0.9$  pour A et 0.3 pour  $\alpha$ ) suggèrent l'existence de deux composantes de la population de  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g, \nu_1, \nu_2, \nu_3$ ) associées à deux géométries différentes, comme décrit pour la PIND par excitation à un photon. La photodissociation sélective d'une des deux composantes peut alors être induite par absorption d'un cinquième photon portant la molécule vers un état excité de  $\text{NO}_2^+$ , qui se dissocie vers la première limite  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ) + O ( $^3P$ ), cette étape de dissociation étant responsable de la forte excitation ro-vibrationnelle du fragment  $\text{NO}^+$  ( $X^1\Sigma^+, \nu$ ) observée. Les distributions angulaires mesurées pour les fragments correspondant à la formation de Pi et pour les ions  $\text{NO}^+$  de PID sont très similaires, reflétant un chemin réactionnel similaire pour les deux réactions.

Dans la région (2) correspondant à l'excitation à des longueurs d'onde  $375 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$ , l'énergie totale d'excitation correspondant à l'absorption de quatre photons est supérieure au seuil adiabatique de PID,  $E_D^{(1)}$ , situé à 12.38 eV. Les processus A de PID et  $\alpha$  de PIND sont également observés dans cette région, ainsi que le processus D de PID par absorption de quatre photons qui devient rapidement dominant. Les trois processus sont attribués à la photoionisation des états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] vers l'état fondamental  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Pour le processus D, la dissociation invoquée de l'ion  $\text{NO}_2^+$  ( $X^1\Sigma_g^+$ ) vers la première limite suppose un couplage spin-orbite.

Nous pouvons différencier deux situations dans la région (2) : lorsque l'énergie de liaison  $E_B$ , définie comme la différence entre l'énergie d'excitation par absorption de quatre photons et l'énergie de PE, est inférieure à  $E_D^{(1)}$ , le processus  $\alpha$  et le processus A présentent des

caractéristiques analogues alors que lorsque  $E_B \geq E_D^{(1)}$ , A devient négligeable, et les caractéristiques de  $\alpha$  et D sont alors similaires.

Les RFPADs rapportées pour le processus A et pour le processus D présentent une forte asymétrie «backward-forward» dans toute la gamme d'énergie d'excitation explorée. Les modifications de forme observées et la contribution remarquable d'une composante perpendiculaire pour le processus D suggèrent l'ionisation d'un état de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] de nature différente. L'analyse des résultats de spectroscopie à haute résolution des séries s et d d'états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ] réalisée en collaboration avec E. Grant (UBC, Vancouver) a mis en évidence un couplage du moment angulaire orbital de ces états qui est susceptible de jouer un rôle dans les mécanismes de photoionisation discutés ici.

L'étape suivante dans l'analyse des résultats de l'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  consistera à réaliser la comparaison détaillée avec les calculs de photoionisation de différents états de Rydberg [ $R^*(6a_1)^{-1}$ ], pour différentes géométries de la molécule, impliquant l'autoionisation des états de Rydberg [ $R^*(4b_2)^{-1}$ ] actuellement développés par R. R. Lucchese.

Une interprétation plus complète des résultats obtenus demande le développement d'une méthode d'analyse permettant d'extraire la photoémission dans le référentiel moléculaire de la photoionisation de l'état excité à partir de la RFPAD multiphotonique mesurée, afin d'extraire l'information complète donnant accès aux développements en ondes partielles.

Les résultats d'excitation multiphotonique de  $\text{NO}_2$  présentés dans ce travail mettent en évidence une dynamique électronique et nucléaire complexe de photoionisation dans l'échelle femtoseconde. La réalisation d'expériences utilisant une méthode pompe-sonde à cette échelle temporelle serait susceptible d'élucider plus avant les mécanismes réactionnels impliqués dans les réactions des PIND, PID et Pi pendant la durée de quelques dizaines de femtosecondes des impulsions utilisées jusqu'à présent. Bien que le rôle de l'intersection conique entre l'état fondamental et le premier état excité de la molécule  $\text{NO}_2$  n'ait pas été évoqué dans l'interprétation de ces résultats, il n'est pas exclu que la dynamique de paquets d'onde électroniques à l'échelle femtoseconde prédite dans cette région puisse y contribuer.





## Résumé

L'étude comparée des réactions de formation de paires d'ions et de simple photoionisation de la molécule  $\text{NO}_2$  induites par rayonnement synchrotron (RS) d'une part et par impulsions laser femtosecondes (fs) d'autre part, démontre le rôle remarquable de l'excitation résonante d'états de Rydberg dans la dynamique électronique et nucléaire induite. Trois réactions principales, la photoionisation non dissociative ( $\text{NO}_2^+ (\text{X } ^1\Sigma_g^+) + e$ ), la photoionisation dissociative ( $\text{NO}^+ (\text{X } ^1\Sigma^+) + \text{O}(\text{ } ^3\text{P}) + e$ ) et la formation de paires d'ions, ( $\text{NO}^+ (\text{X } ^1\Sigma^+) + \text{O}(\text{ } ^2\text{P})$ ), ont été caractérisées en utilisant la méthode des corrélations vectorielles ou spectroscopie en coïncidence des impulsions du photoélectron et des photoions, auprès des sources RS (SOLEIL, DESIRS) et lasers fs (CEA, Saclay), respectivement. Le diagramme de corrélation des énergies cinétiques électron-ion, première observable issue de ces mesures, met en évidence un partage de l'énergie en excès entre noyaux et électrons qui dépend fortement du mode d'excitation photonique. Les déviations significatives observées par rapport aux profils d'ionisation de type Franck Condon sont attribuées à des couplages vibroniques entre états excités  $\text{NO}_2^*$ , tels que ceux induits par une intersection conique. Les chemins réactionnels identifiés confirment le rôle de l'excitation des séries de Rydberg [ $\text{R}^*(6a_1)^{-1}$ ] et [ $\text{R}^*(4b_2)^{-1}$ ] intervenant comme états intermédiaires dans l'excitation multiphotonique ou dans le continuum d'ionisation exploré. Une étude complémentaire par spectroscopie à haute résolution des états [ $\text{R}^*(6a_1)^{-1}$ ] a été mise en œuvre (UBC, Vancouver).

Pour une réaction de photoionisation dissociative (PID), l'observable la plus complète est la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel lié à la vitesse de recul de l'ion fragment (RFPAD) déduite de la mesure de la corrélation vectorielle ( $\mathbf{V}_e, \mathbf{V}_e, \mathbf{P}$ ). Afin d'accéder aux éléments de matrice dipolaire décrivant la photoionisation de l'état électronique considéré, le formalisme développé en collaboration avec R. R. Lucchese (Texas A&M) décrivant la photoémission dans le référentiel moléculaire pour la simple PID d'une molécule linéaire par excitation à un photon, a été étendu à l'étude des réactions de PID par excitation multiphotonique d'une molécule polyatomique, telle que la molécule  $\text{NO}_2$  de symétrie  $\text{C}_{2v}$ . L'analyse multivariée de la RFPAD multiphotonique proposée constitue une stratégie fructueuse en vue d'extraire l'information optimale sur la dynamique complexe de photoionisation et de réaliser une comparaison détaillée entre les résultats expérimentaux et les calculs de photoionisation des états excités de la molécule.

## Abstract

The comparative study of ion pair formation and simple photoionization of the  $\text{NO}_2$  molecule induced by synchrotron radiation (SR) on the one hand and by femtosecond (fs) pulses on the other hand reveals the remarkable role of Rydberg states in the induced electronic and nuclear dynamics. Three main reactions, namely  $(\text{NO}_2^+ (\text{X } ^1\Sigma_g^+) + e)$  non dissociative photoionization,  $(\text{NO}^+ (\text{X } ^1\Sigma^+) + \text{O} (^3\text{P}) + e)$  dissociative photoionization and  $(\text{NO}^+ (\text{X } ^1\Sigma^+) + \text{O}^- (^2\text{P}))$  ion pair formation have been characterized using the vector correlation method, or photoion and photoelectron coincidence momentum spectroscopy, at SR sources (SOLEIL DESIRS) and at fs laser platforms (CEA, Saclay), respectively. The electron-ion kinetic energy correlation diagram, which is the first observable obtained from these measurements, highlights the excess energy sharing among nuclei and electrons, which strongly depends on the photon excitation mode. The observed remarkable deviations from Franck Condon ionization profiles are attributed to vibronic couplings such as those induced at a conical intersection. The identified reaction pathways confirm the role of the  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$  and  $[\text{R}^*(4b_2)^{-1}]$  Rydberg series excitation as stepping states in multiphoton excitation or in the explored ionization continua. A complementary study of high resolution spectroscopy of  $[\text{R}^*(6a_1)^{-1}]$  Rydberg series has been performed (UBC, Vancouver).

For a dissociative photoionization (DPI) process, the most complete observable is the photoelectron angular distribution in the reference frame attached to the recoil ion fragment velocity (RFPAD) deduced from the measured  $(\mathbf{V}_i, \mathbf{V}_e, \mathbf{P})$  vector correlation. In order to get access to the dipole matrix elements describing photoionization of the considered excited electronic state, the formalism developed in collaboration with R. R. Lucchese (Texas A&M) describing molecular frame photoemission for a DPI of a linear molecule by one-photon excitation has been extended to the study of DPI processes induced by multiphoton excitation for a polyatomic molecule, such as the  $\text{NO}_2$  molecule of  $C_{2v}$  symmetry. The proposed multivariate analysis of the multiphoton RFPAD constitutes a successful strategy to extract the optimal information on the complex photoionization dynamics and to perform a detailed comparison between experimental results and calculations of photoionization of the molecular excited states.