



HAL
open science

Propriétés statiques et dynamiques électroniques ultrarapides dans les molécules carbonées, du régime linéaire au non-linéaire

Thomas Barillot

► **To cite this version:**

Thomas Barillot. Propriétés statiques et dynamiques électroniques ultrarapides dans les molécules carbonées, du régime linéaire au non-linéaire. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10156 . tel-01128292

HAL Id: tel-01128292

<https://theses.hal.science/tel-01128292>

Submitted on 9 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON
Délivrée par
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 09 octobre 2013

par

M. BARILLOT Thomas

**Propriétés statiques et dynamiques électroniques
ultrarapides dans les molécules carbonées, du
régime linéaire au non-linéaire**

Directeur de thèse :
M. BORDAS Christian

JURY :

M. POISSON Lionel, Rapporteur
M. ADOUI Lamri, Rapporteur
M. SURAUD Eric
M. BENICHOU Emmanuel
M. BORDAS Christian, Directeur de thèse
M. LEPINE Franck, Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce manuscrit reflète un travail scientifique de trois ans pour lequel beaucoup de personnes ont contribué activement ou passivement, à développer mes compétences scientifique ou a aider à préserver mon équilibre physique et mental. Par conséquent, je vais essayer de mettre un peu d'ordre et de rigueur dans mes remerciements. De cette manière, chacun pourra sauter aisément jusqu'à la partie qui l'intéresse.

Je commencerai par remercier tout d'abord mon directeur de thèse Christian Bordas de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour les discussions que l'on a pu avoir sur ce manuscrit et sur la physique qui y est présentée.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon co-directeur de thèse Franck Lépine pour toutes les opportunités qu'il m'a donné au cours de ma thèse, que ce soit les instruments scientifiques utilisés, les concepts physiques abordés ou les pays visités. J'ai ainsi pu me consacrer ou être associé à une grande variété de projets. Je voudrais aussi souligner sa capacité à motiver ses collaborateurs et son humanisme dans leur management. Maintenant en post-doctorat, j'essaie d'appliquer sa méthode auprès d'étudiants en thèse avec encore plus ou moins de réussite dans le domaine du sarcasme mais j'y travaille.

Me voila donc arrivé au moment de remercier Vincent Lorient, fraîchement recruté comme maître de conférence dans l'équipe lorsque j'attaquais vaillamment ma troisième année de thèse. Je garderai en tête son regard critique et cette constante remise en question positive des résultats scientifique. Enfin je compte sur lui pour m'envoyer un ouvrage de ses plus fameuses expressions "techniques" lorsqu'il aura décidé d'en faire un recueil.

Parmi les doctorants de l'équipe, je vais commencer, privilège de l'ancienneté, par Cécilia Cauchy pour m'avoir fourni les codes du fonctionnement humain de l'équipe et de Franck en particulier. Merci aussi de m'avoir permis de participer un petit peu a ton travail de thèse et d'être venue par la suite donner un coup de main sur mon expérience.

Merci a Alexandre Marciniak avec qui j'ai partagé une très grande partie de mes campagnes de mesures et qui pourra donner à quiconque lit ce manuscrit la recette du popcorn cuit au rayonnement Synchrotron. C'est aussi le premier

stagiaire/doctorant a qui j'ai appris le peu de chose que je savais au début de ma thèse. Je aussi lui suis très reconnaissant d'avoir contribué à la réussite de ma thèse.

Le dernier doctorant que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années est Victor, arrivé en même temps qu'Alexandre, que je remercie aussi pour les discussions que l'on a eu sur la théorie. Il m'a appris beaucoup plus que moi je ne lui en ai appris dans ce domaine. Je ne peux pas le remercier sans faire référence aux très très longues nuits de mesures passées dans un sous-sol de la banlieue Est de Berlin en écoutant du Rammstein ou autre musique douce pour rester éveillé.

Je tiens a remercier les autres membres de l'équipe, a savoir : Bruno Concina qui m'a supporté 3 ans durant dans la même salle de manip, et qui n'a jamais rien dit sur ma propension a disséminer les outils dans toute la salle. Merci à Isabelle avec qui j'ai pu découvrir l'utilisation d'une source électrospray.

Un immense merci a Jacques Maurelli et Marc Barbaire, deux grands techniciens sans qui un grand nombre des expériences présentées dans ce manuscrit n'auraient pas vu le jour et qui répondaient présent même dans l'urgence. Leurs qualités humaines sont a mettre a leur crédit tout autant que leurs qualités professionnelles.

Merci a Francisco, Sad, Xavier, Véronique, Claude, Aurélie pour leur bonne humeur et leur professionnalisme.

Je remercie également tous mes co-bureaux, dans l'ordre d'ancienneté : Nadia, Denis, Lucile, Emeric, et Anna. Merci pour ces petits dej croissants/jus d'orange idéal pour affronter une journée dans la pénombre du labo et pour cette bonne ambiance a laquelle ont participé toutes ces personnes. Un gros merci en particulier à Jeremy pour les très bons moments de rigolade au bureau et quelques soirées mémorables.

Je ne peux pas passer a coté des remerciements envers mes amis, que ce soit ceux qui ont vécu leur thèse en meme temps que moi ou qui ont partagé les quelques années d'études qui ont précédé le doctorat. Ce "petit" groupe composé de membres éminents : Arnaud D., Arnaud H., Clément, Camille, Dimitri, Guillaume, Julien, Lucas, Maxime, Romrom, Yohan et j'en oublie beaucoup...

Je pense également à tous mes amis non physiciens qui m'ont supporté pendant ces 3 ans et qui ont toujours eu une oreille attentive a mes plaintes. Merci a vous pour votre patiente et votre ouverture. Ici aussi je citerai comme exemples

certaines des plus illustres : Benoît, Florent, Cynthia, Faby, Lilian, Igor...

Je terminerai par mes remerciements à ma famille, mes parents qui ont accompagné mes choix et qui m'ont permis de poursuivre mes études dans des conditions optimales et qui m'ont permis d'en arriver là. Merci à vous deux du fond du cœur. Enfin, un dernier merci et pas de moindres : ma compagne, Amandine pour m'avoir supporté au quotidien, avec des horaires pas toujours évidents, des mouvements d'humeur au gré des réussites et déconvenues expérimentales. Un très grand merci pour avoir été là, mon point d'équilibre et mon soutien pendant ces 3 ans.

Résumé

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre du projet MUSES (MULTiscale Electron Spectroscopy) qui consiste en une approche expérimentale et théorique combinée de l'étude des dynamiques électroniques dans les molécules sur une large fenêtre de temps.

Ils se concentrent particulièrement sur les dynamiques électroniques dans les molécules carbonées aux échelles femtoseconde et attoseconde. Pour comprendre les processus à l'oeuvre dans ces systèmes complexes, il est nécessaire d'effectuer une étude approfondie de leurs propriétés électroniques en régime d'excitation à la fois linéaire et non linéaire. En effet, une grande partie des modèles de dynamiques électroniques valides dans le cas d'atomes s'effondrent lorsque l'on considère des molécules polyatomiques. Par ailleurs, l'accès à des sources de lumière ultrarapides permet maintenant de sonder expérimentalement des processus multiélectroniques ultrabrefs et de les confronter aux modèles théoriques.

Les systèmes modèles C_{60} , PAHs (Naphtalène, Anthracène et Pyrène) et les bases de l'ADN/ARN (bases pyrimidiques Cytosine, Thymine, Uracile) ont été les principaux systèmes étudiés dans cette perspective. Les expériences ont été conduites en spectroscopie de photoélectrons résolue en angle (VMIS) et spectroscopie de masse des produits d'ionisation, sous excitation XUV (10-30 eV) en champ faible (rayonnement synchrotron) ou proche Infrarouge en champ laser intense ($\sim 10^{13}$ W/cm²) ainsi que sur une ligne laser pompe sonde XUV-IR disposant d'une résolution temporelle d'une centaine d'attosecondes.

A l'aide de ces outils, nous avons mis en évidence et modélisé l'influence de la résonance plasmon de surface à 20 eV dans la dynamique de photoionisation du C_{60} à l'échelle attoseconde. Nous avons identifié la population d'états de Rydberg similaires lors de l'excitation des bases de l'ADN/ARN par un champ laser infrarouge intense, ce qui permet de contraindre les modèles théoriques sur la réponse non linéaire de systèmes complexes exposés à ce type de rayonnement. Enfin nous avons pu observer en temps des dynamiques non adiabatiques (couplages électrons-noyaux à l'échelle de plusieurs femtosecondes) dans les PAH consécutives à des processus d'ionisation et d'excitation multiélectroniques (mécanisme de shake-up).

Abstract

The works presented in this thesis are part of project MUSES (MUltiscale Electron Spectroscopy) which consist in a combined experimental and theoretical approach on the study of electronic dynamics in molecules over a large time range.

They concentrate particularly on electrons dynamics in carbonates molecules at the femtosecond and attosecond timescales. In order to understand processes occurring in those complex systems, it is necessary to study them in linear excitation regime as well as non linear one. Indeed, many electron dynamics theoretical models, valid in case of atoms or diatomic systems collapse in the case of polyatomic molecules. Moreover, the access to ultrafast light sources now allows to probe multielectronic processes and confront experimental results to theoretical calculations.

Model systems C_{60} , PAHs (Naphtalene, Anthracene and Pyrene) as well as DNA/RNA bases (pyrimidic bases Cytosine, Thymine, Uracile) have been the principal objects of study in that purpose. Experiments have been done in angularly resolved photoelectron spectroscopy and ionisation products mass spectroscopy, under XUV (10-30 eV) weak field synchrotron excitation, intense near infrared ($I \sim 10^{13} \text{ W/cm}^2$) excitation as well as on a pump-probe XUV-IR laser beamline that give access to a hundred attosecond time resolution.

With help of those tools, we evidenced and modeled the influence of the surface plasmon resonance of C_{60} at 20 eV in its photoionization dynamics at the attosecond timescale. We identified the population of Rydberg states during multiphoton ionisation of DNA/RNA bases similar for all the bases. This constraints theoretical models about non linear response of complex system under those excitation conditions. Finally we have been able to observe non adiabatic dynamics (electrons-nucleus couplings at a few tens of femtoseconds timescale) that appear consecutively of multielectronic excitation and ionisation processes (shake-up mechanism).

Table des matières

Introduction	3
Bibliographie	7
1 Interaction Lumière-molécules : concepts fondamentaux et outils expérimentaux	11
1.1 Introduction	11
1.2 Modélisation des dynamiques électroniques dans les molécules	12
1.2.1 Structure électronique fondamentale d'une molécule	12
1.2.1.1 Orbitales atomiques et modèle hydrogénoïde	12
1.2.1.2 Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)	14
1.2.1.3 Principe variationnel	15
1.2.1.4 Méthodes <i>ab-initio</i> : Théorie Hartree-Fock (HF).	16
1.2.1.5 Interaction de Configurations (CI)	16
1.2.1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	17
1.2.1.7 Représentation : exemples des carbynes et des bases azotées	19
1.2.2 Dynamiques électroniques	21
1.2.2.1 Approximation Born-Oppenheimer	21
1.2.2.2 Interaction lumière-matière	22
1.3 Ionisation de molécules complexes	23
1.3.1 Transition électronique vers le continuum dans une molécule	23
1.3.1.1 Energie d'ionisation et théorème de Koopmans	23
1.3.1.2 Représentation de la transition dans le continuum	25
1.3.1.3 Diffusion d'une onde sphérique dans le continuum	25
1.3.1.4 Emission d'un paquet d'ondes électronique	26
1.3.2 Régimes d'ionisation moléculaire	27
1.3.2.1 Régime linéaire	27
1.3.2.2 Régime non linéaire	28
1.4 Sources de lumière	35
1.4.1 Impulsions femtoseconde intenses et ultrabrèves	35
1.4.2 Impulsions attosecondes	35
1.4.2.1 Génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG)	35

1.4.2.2	Génération d'impulsions Attoseconde	37
1.5	Spectroscopie de photoélectrons par imagerie de vitesse	37
1.5.1	Imagerie spatiale	38
1.5.2	Temps de vol	39
1.5.3	Imagerie de vitesse	40
1.5.4	Traitement des images	40
1.5.4.1	Inversion de la projection 2D vers la distribution 3D	40
1.5.4.2	Section efficace de photoionisation	42
1.5.4.3	Section efficace différentielle de photoionisation et paramètre d'asymétrie β	42
1.5.4.4	Calibration en énergie	43
1.6	Etapas importantes dans l'étude des dynamiques électroniques et conclusion	43
1.6.1	Etapas historiques importantes	44
1.7	Conclusion	45
	Bibliographie	47
2	Photoionisation de NaI, SF₆ et C₆₀ par rayonnement XUV et dy- namiques ultrarapides de diffusion d'électrons.	55
2.1	Introduction	55
2.2	Dispositif expérimental	56
2.2.1	ligne de lumière I3	57
2.2.2	Sources de molécules	58
2.2.3	VMIS	59
2.2.3.1	Calibration en énergie	59
2.3	Resultats	60
2.3.1	NaI	60
2.3.2	SF ₆	61
2.3.3	C ₆₀	64
2.4	Simulation du comportement de la distribution angulaire des photo- électrons de C ₆₀ autour de la résonance plasmon	70
2.4.1	Modélisation de la résonance plasmon dans C ₆₀	71
2.4.1.1	Transition électronique et résonance plasmon	71
2.4.1.2	Champ moyen	71

2.4.2	Signature de la polarisabilité α de la molécule dans la distribution angulaire de photoélectrons	73
2.4.2.1	Section efficace de photoionisation	73
2.4.2.2	Distribution angulaire : le paramètre d'asymétrie β traduit la diffusion d'électrons	73
2.4.3	Diffusion dans un potentiel et écrantage	78
2.4.3.1	Potentiel d'écrantage	78
2.4.3.2	Approximation semi-classique WKB	79
2.4.3.3	Relation entre la phase de diffusion et le temps de photoémission	82
2.4.3.4	Délai de photoémission dans C_{60}	82
2.5	Conclusion	86
	Bibliographie	88

3 Photoionisation de molécules complexes par champ laser IR intense **93**

3.1	Introduction	93
3.2	Dispositif expérimental	94
3.2.1	Source laser infrarouge intense	94
3.2.1.1	1er étage : oscillateur	95
3.2.1.2	2ème étage : Amplificateur	96
3.2.1.3	Caractérisation des impulsions amplifiées	97
3.2.1.4	Préparation du faisceau en sortie de laser	98
3.2.2	Chambre de source et d'interaction	100
3.2.2.1	Source de molécules	100
3.2.2.2	Imagerie de photoélectrons	101
3.2.2.3	Calibration de l'intensité laser	102
3.3	Excitation non linéaire du C_{60}	103
3.3.1	Caractérisation du spectre ATI de C_{60}	103
3.3.2	Comparaison avec la théorie	107
3.4	Excitation des bases pyrimidiques uracile, thymine et cytosine en champ fort infrarouge	109
3.4.1	Propriétés des molécules	109
3.4.2	Résultats : uracile	114
3.4.2.1	Photoionisation et fragmentation	114

3.4.2.2	Spectroscopie de photoélectrons	116
3.4.3	Résultats : thymine	123
3.4.3.1	Photoionisation et fragmentation	123
3.4.3.2	Spectroscopie de photoélectrons : résultats	126
3.4.4	Résultats : cytosine	131
3.4.4.1	Photoionisation et fragmentation	131
3.4.4.2	Spectroscopie de photoélectrons : résultats	134
3.4.5	Discussion	136
3.4.5.1	Comparaison du comportement des différentes pyrimidiques en champ fort IR	136
3.4.5.2	Modélisation de la photoionisation des bases de l'ADN à l'aide de la TDDFT temps réel et espace réel	141
3.5	Conclusion	143
	Bibliographie	145
4	Mise en évidence de processus ultrabrefs dans les PAHs et bases de l'ADN	151
4.1	Introduction	151
4.2	Dispositif pompe sonde XUV-IR femtoseconde	153
4.2.1	Ligne de lumière IR-XUV	153
4.2.1.1	Séparation des faisceaux et génération des harmoniques	153
4.2.1.2	Recombinaison des faisceaux XUV et IR	155
4.2.2	Source de molécules.	155
4.2.3	Spectromètre et acquisition	157
4.2.3.1	Temps de vol	157
4.2.3.2	Calibration du délai pompe sonde par mesures RABBITT et Streaking en imagerie de vitesse	158
4.2.3.3	Caractérisation du train d'impulsions attosecondes	163
4.3	Mise en évidence de dynamiques électroniques aux échelles de temps picoseconde et femtoseconde dans les PAHs	164
4.3.1	Structures électroniques de l'anthracène et du pyrène	164
4.3.2	Absorption du rayonnement par les PAHs	166
4.3.3	Réponse linéaire et non linéaire des PAH à travers le rendement d'ionisation et de fragmentation	167

4.3.4	Rendements d'ionisation et de fragmentation en fonction du délai	170
4.3.5	Dynamiques picosecondes : Mécanismes de fragmentation de l'ion M^+	171
4.3.5.1	Produits de fragmentation de l'anthracène et du pyrène	171
4.3.5.2	Discussion	175
4.3.6	Dynamiques femtosecondes : augmentation transitoire de la génération des dications de l'anthracène et du pyrène	177
4.3.6.1	Resultats	177
4.3.6.2	Discussion : Shake-up des électrons de valence	182
4.4	Localisation cohérente de charge lors de la fragmentation de la thymine	185
4.4.1	Rappel des mécanismes principaux de relaxation de la thymine	186
4.4.1.1	Comportement de la molécule en IR seul	186
4.4.1.2	Comportement de la molécule en XUV seul	186
4.4.2	Augmentation de la production de $HCNO^+$ en pompe sonde	188
4.5	Conclusion et perspectives	194
	Bibliographie	196
	Conclusion	201

Introduction

Dans une molécule, les processus induits par une excitation lumineuse se caractérisent par des couplages complexes à la fois électroniques, vibrationnels et rotationnels pouvant déboucher sur des effets d'isomérisation, de changement de conformation, de fragmentation/dissociation, transfert de charge, ionisation. La compréhension de ces processus constitue un enjeu de recherche majeur qui a des répercussions sur un grand nombre de domaines tel que la biologie et la médecine, la chimie ou plus récemment les perspectives en électronique moléculaire. L'opportunité d'étudier ces processus moléculaires à l'échelle femtoseconde a permis l'essor de la femtochimie avec notamment l'attribution du prix Nobel de chimie à Ahmed Zewail en 1999. Il reste cependant un domaine très peu exploré : les dynamiques intervenant à une échelle de temps de l'attoseconde jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes. Cette gamme de temps constitue la frontière entre des dynamiques purement électroniques (typiquement attosecondes) et des dynamiques non Born-Oppenheimer. Depuis 2005, un grand nombre d'équipes internationales s'intéressent aux dynamiques électroniques dans les atomes et dans certaines molécules diatomiques (H_2 , N_2 , ...) [1-5]. L'utilisation de la technique de génération d'harmoniques d'ordre élevé (High Harmonic Generation, HHG) et les récents dispositifs pompe-sonde générant des impulsions XUV de quelques femtosecondes à plusieurs dizaines d'attosecondes ont en effet permis de mettre en évidence des dynamiques électroniques ultra-rapides dans ces systèmes et d'offrir une interprétation des mécanismes à l'oeuvre. L'évolution naturelle de ces travaux réside dans la compréhension des mécanismes électroniques intervenant à ces échelles de temps dans les molécules polyatomiques complexes [6]. Dans ce contexte, les systèmes carbonés sont en particuliers de bons candidats pour ce type d'études. Ces systèmes sont d'abord d'un intérêt général : ils sont abondamment présents dans la nature et les fullerenes comme les PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) constituent la majorité des molécules complexes existant dans l'espace [7]. Environnement dans lequel ils sont régulièrement soumis à des rayonnements d'énergie XUV. D'un point de vue fondamental, il a été aussi montré que l'irradiation de ces systèmes à l'aide de photons XUV se traduit par des mécanismes d'excitation multiélectronique [8, 9], ce qui renforce l'intérêt de l'étude de ces molécules carbonées.

Historiquement, l'équipe "dynamique des états excités" dirigée par de Christian Bordas de l'Institut Lumière Matière (iLM) s'est intéressée aux mécanismes statistiques dans les agrégats aux échelles de temps allant de la microseconde à la nanoseconde. A partir de 2005, le groupe a souhaité aussi s'orienter vers une étude aux temps courts de la dynamique électronique jusqu'à l'échelle intrinsèque du mouvement électronique, l'attoseconde. Cette thématique s'est d'abord développée à travers des collaborations internationales. Dans ce contexte, l'ANR Muses (MUltiScale Electron Spectroscopy), dirigée par Franck Lépine, a été initiée pour étudier ces dynamiques à différentes échelles de temps et de tailles de molécules à l'aide notamment de l'imagerie de vitesse de photoélectrons (Velocity Map Imaging Spectroscopy, VMIS). L'objectif à long terme est de comprendre ces dynamiques sur toute la gamme de temps qu'elles recouvrent : de la microseconde à l'attoseconde. Ceci notamment avec l'aide de développements théoriques réalisés à toulouse par le groupe d'Eric Suraud. Un travail important à été effectué par la précédente doctorante de l'équipe, Cécilia Cauchy, sur les mécanismes statistiques d'ionisation thermoélectronique et thermoionique ainsi qu'une mesure des taux de dissociation des fullerènes et en particulier du C_{60} à l'aide notamment du laser à électrons libres FELICE. Ces études ont mis en avant les couplages électroniques et vibrationnels qui interviennent sur des échelles de temps allant de plusieurs dizaines de femtoseconde jusqu'à la picoseconde. Par ailleurs, elles se sont accompagnés d'études de dynamiques d'ionisation ultrarapides dans cette même molécule. Une grande partie des activités du groupe s'est depuis tournée vers l'étude des dynamiques électroniques dans les molécules à l'échelle femtoseconde et attoseconde. Or, les techniques actuelles de mesures de dynamiques électroniques énoncées plus haut reposent sur une interaction avec des impulsions laser à haute énergie (XUV) et/ou à forte intensité (InfraRouge intense) . Il est donc impératif de connaître les mécanismes d'interaction avec ces champs laser dans ces domaines de longueur d'onde pour interpréter les dynamiques électroniques résolues à l'aide d'un dispositif HHG ou pompe-sonde. Ceci est d'autant plus vrai qu'il n'existe encore à ce jour aucune étude pompe-sonde à ces échelles de temps pour un système moléculaire complexe.

Mon travail de thèse se situe donc dans le cadre du développement de ce domaine naissant de la physique, dans lequel les processus à l'échelle de temps

du mouvement des électrons sont observés. L'objectif de mon travail a été de tenter de répondre aux questions suivantes : Dans quelle mesure est-il possible de mettre en évidence expérimentalement des dynamiques électroniques aux échelles femtoseconde et attoseconde dans des molécules carbonées complexes ? Quels sont les systèmes moléculaires pour lesquels il nous est possible d'observer et de comprendre ces dynamiques ? Quel est le rôle des effets multiélectroniques et le domaine de validité de l'approximation monoélectronique dans ces systèmes ?

J'ai donc étudié les propriétés et les mécanismes d'interaction des molécules fullerène C_{60} , PAH et bases de L'ADN/ARN avec des sources lumineuses XUV et IR intense ainsi qu'à l'aide d'un dispositif pompe-sonde XUV-IR. L'étude de l'irradiation XUV à l'aide d'un synchrotron nous permet de connaître la réponse des molécule sur une gamme d'énergie autour de 20 eV. De la même manière, la connaissance de l'interaction entre lumière-matière en champ laser infrarouge intense sur ces systèmes est indispensable avant de les étudier en temps réel à l'aide d'un dispositif pompe sonde XUV-IR.

Nous avons effectué un grand nombre de mesures en collaborations à l'étranger et particulièrement sur la source synchrotron (XUV) MAX-Lab en Suède avec le Dr. Sophie Canton et au Max Born Institute à Berlin en Allemagne, avec l'équipe du Prof. Dr Marc J. Vrakking pour les expériences pompe-sonde femto-attoseconde. Mon arrivée dans le groupe a coïncidé avec l'acquisition d'une source laser femtoseconde brève (~ 25 fs) et intense par l'équipe nous permettant d'effectuer les expériences de spectroscopie de photoélectrons résolues en angle sur les molécules en régime d'excitation IR non linéaire à Lyon.

Je présenterai dans le chapitre 1 les concepts fondamentaux de l'interaction lumière matière et des propriétés électroniques des molécules. Je rappellerai les processus connus qui se rapportent aux régimes d'ionisation linéaire et non linéaire et nous verrons les outils expérimentaux (sources de lumière, détection, techniques d'analyse) dont nous disposons pour réaliser cette étude, je reviendrai en particulier sur le VMIS qui constitue l'élément central de toutes les expériences présentées dans cette thèse.

Le chapitre 2 est consacré à l'étude de la réponse de molécules complexes sous

excitation synchrotron XUV au moyen d'un VMIS. Nous verrons les avantages de ce type d'étude et leurs limites. Nous nous intéresserons particulièrement au fullerène C60 et à la signature du plasmon dans la distribution angulaire de photoélectrons. Cela montre qu'il est possible de voir apparaître indirectement des dynamiques d'ionisation attosecondes et que cela justifie une étude dynamique dans ce type de système.

Une étude des molécules C60 et des bases pyrimidiques uracile, thymine et cytosine en champ laser intense infrarouge sera présentée au chapitre 3. Ces mesures ont pour but de comprendre les mécanismes d'interaction non linéaire entre des molécules complexes et un champ fort infrarouge, les approximations généralement utilisées dans le cas d'atomes n'étant pas applicables pour des systèmes polyatomiques complexes. La complexité des états électroniques moléculaires qui jouent un rôle dans l'ionisation, ainsi que l'induction de mécanismes de fragmentation sont autant de mécanismes indispensables à comprendre pour interpréter des mesures de dynamiques électroniques que ce soit par une méthode HHG ou pompe-sonde XUV-IR.

Enfin, le chapitre 4 expose une des premières mesures pompe-sonde XUV-IR aux temps courts effectuée sur des molécules complexes, à savoir les PAHs anthracène et pyrène ainsi que la base de l'ADN thymine. Ces travaux mettent en évidence des mécanismes ultra-rapides d'interactions multiélectroniques dans les PAHs et de migration de charge dans la thymine.

Finalement, je conclurai en donnant les perspectives de ce travail et en présentant les travaux en cours dans le groupe.

Bibliographie

- [1] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, and U. Kleineberg. "Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy". *Nature*, 419 :803–807, 2002.
- [2] H. Niikura, F. Legare, R. Hasbani, M.Y. Ivanov, D.M. Villeneuve, and P.B. Corkum. "Probing molecular dynamics with attosecond resolution using correlated wave packet pairs". *Nature*, 421(6925) :826–829, 2003.
- [3] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. "Tomographic imaging of molecular orbitals". *Nature*, 432 :867–871, 2004.
- [4] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L’Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin, and M. J. J. Vrakking. "Electron localization following attosecond molecular photoionization.". *Nature*, 465 :763–766, 2009.
- [5] C. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M.J.J. Vrakking, K. Klünder, M. Miranda, C.L. Arnold, T. Fordell, A. L’Huillier, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, M.P. Dinh, E. Suraud, P.-G. Reinhard, V. Despré, M.A.L. Marques, and F. Lépine. "Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale". *Phys. Rev. Lett.*, 111 :033001, 2013.
- [6] F. Lépine, G. Sansone, and M.J.J. Vrakking. "Molecular quantum mechanics". *Chem. Phys. Lett*, 578 :1–14, 2013.
- [7] B.T. Draine and A. Li. "Infrared emission from interstellar dust. IV. The silicate-graphite-PAH model in the post-Spitzer era". *The Astrophysical Journal*, 657(2) :810, 2007.
- [8] L.S. Cederbaum and J. Zobeley. "Ultrafast charge migration by electron correlation". *Chem. Phys. Lett.*, 307 :205–210, 1999.
- [9] M.S. Deleuze, A.B. Trofimov, and L.S. Cederbaum. "Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. I. Benzene and Naphthalene and Anthracene and Naphthacene and Pentacene". *The Journal of Chemical Physics*, 115 :5859, 2001.

Interaction Lumière-molécules : concepts fondamentaux et outils expérimentaux

1.1 Introduction

L'interaction lumière-molécules entraîne une diversité de processus de relaxation des systèmes moléculaires. L'un d'entre eux est particulièrement utile pour comprendre ou sonder les dynamiques suivant une irradiation par un champ lumineux, il s'agit du mécanisme de photoionisation. C'est un processus commun lors de l'interaction entre un champ laser suffisamment intense (régime d'ionisation multiphotonique) ou énergétique (énergie de photons supérieure au potentiel d'ionisation du système) et la matière. Il est à la base d'un grand nombre d'expériences portant sur la structure et les dynamiques moléculaires. L'étude de l'évolution de molécules après ionisation (mécanismes de relaxation, fragmentation) ou encore la spectroscopie de photoélectrons pour déterminer la densité d'états électroniques en sont deux exemples. Les expériences pompe-sonde en femtochimie permettent de sonder la dynamique moléculaire à l'échelle femtoseconde et picoseconde.

Les nouvelles sources de lumière ultrabrèves permettent d'étendre les études faites en femtochimie aux échelles de temps de la dynamique électronique dans les molécules jusqu'au régime attoseconde. Ceci permet d'appréhender les mécanismes primordiaux de la photochimie. A ces échelles de temps les mécanismes électroniques ont été largement étudiés dans les atomes mais restent inexplorés pour des systèmes moléculaires complexes. Le rôle des couplages électrons-ions ainsi que de l'échange corrélation sont des questions clés auxquelles il faut répondre pour comprendre les processus électroniques dans les molécules.

Ce chapitre a pour but d'exposer les concepts essentiels sur la structure et la dynamique électronique dans les molécules ainsi que les principaux mécanismes d'ionisation de molécules par un champ lumineux. Il présente aussi les outils expérimentaux et théoriques à notre disposition pour sonder ces mécanismes.

La première partie du chapitre est consacrée à la modélisation de la structure électronique des molécules, il introduit les théories Hartree-Fock, configuration d'interaction et fonctionnelle de la densité pour calculer l'état fondamental des molécules et présente les outils utilisés et les hypothèses avancées pour modéliser l'évolution du système au cours du temps.

La seconde partie du chapitre porte sur les des processus d'ionisation en régime linéaire et non linéaire. Je rappellerai la représentation que l'on peut avoir de l'ionisation en formalisme quantique et je soulignerai les avancées dans la compréhension des mécanismes d'ionisation dans les deux régimes tout en mettant en lumière les difficultés auxquelles sont confrontés les expérimentateurs comme les théoriciens.

Les outils expérimentaux que sont les différentes sources de lumières et le spectromètre par imagerie de vitesse (Velocity Map Imaging Spectrometer, VMIS) seront présentés en partie 3. Je m'arrêterai sur la stabilisation en phase des impulsions femtosecondes et la génération d'impulsions attosecondes pour les sources de lumières. Je présenterai ensuite le VMIS ainsi que les méthodes d'analyse d'images associées.

Enfin la dernière partie se concentrera sur un bref rappel des étapes historiques importantes dans l'étude des dynamiques électroniques en spectroscopie de photo-électrons et des perspectives qu'elles ouvrent.

1.2 Modélisation des dynamiques électroniques dans les molécules

1.2.1 Structure électronique fondamentale d'une molécule

1.2.1.1 Orbitales atomiques et modèle hydrogénoïde

La représentation quantique d'un atome se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger à N corps représentant l'interaction entre centres coulombiens et électrons. Dans le cas le plus simple qu'est l'atome d'hydrogène, cette équation se réduit à [1] :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze}{r}\right)\chi(\mathbf{r}) = E\chi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Où χ est une solution de l'équation et représente la fonction d'onde de l'électron, le premier terme correspondant à l'énergie cinétique de l'électron et le second au potentiel créé par le noyau avec Z la charge du noyau, $-e$ la charge de l'électron, m_e la masse de l'électron et \mathbf{r} le vecteur position. Plus généralement les solutions χ de l'équation (1.1) sont appelées orbitales atomiques qui sont fonction de \mathbf{r} et définis par les bons nombres quantiques n , ℓ et m avec ℓ le moment angulaire et $m=[-\ell,\ell]$ le moment magnétique, cette représentation étant rigoureusement valable dans le cas d'une symétrie sphérique parfaite :

$$\chi(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi), \quad (1.2)$$

avec $R_{n,\ell}(r)$ la partie radiale de la fonction d'onde et $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ la partie angulaire correspondant à une harmonique sphérique.

Dans le cas d'un atome à plusieurs électrons, la fonction d'onde électronique totale est construite comme le produit des fonctions d'onde monoélectroniques hydrogénéoïdes solutions de l'équation (1.1). L'interaction entre les électrons du système fait intervenir le terme $\frac{e^2}{r_{i,j}}$, où $r_{i,j}$ est la distance entre les deux électrons, ce dernier terme étant traité de manière perturbative.

Le principe d'exclusion de Pauli interdit l'existence de deux électrons dans les mêmes états quantiques : à savoir mêmes fonctions d'onde spatiales et mêmes fonctions d'onde de spin. Pour satisfaire la condition d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde d'un état multiélectronique doit être antisymétrisée et s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi = (N_e!)^{-\frac{1}{2}} \det|\varphi_a(1)\varphi_b(2)\dots\varphi_z(N_e)|, \quad (1.3)$$

avec $\varphi_k(i)$ la fonction d'onde spin-orbitale correspondant au produit de la fonction d'onde spatiale χ_i et de la fonction d'onde de spin σ_i pour l'électron i et k l'indice de l'orbitale. N_e est le nombre d'électrons total de l'atome.

La représentation de la structure électronique sur la base des orbitales atomiques hydrogénéoïdes est un modèle valide dans les atomes. Néanmoins le traitement de la structure électronique des atomes lourds ou des molécules nécessite

des approximations et des méthodes de calcul numérique telles que la méthode de champ auto-consistant Hartree-Fock. Je vais donc discuter des différentes techniques d'approximation de la structure électronique des molécules.

1.2.1.2 Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

Un grand nombre de molécules que nous étudions et particulièrement les molécules organiques sont constituées d'atomes formant des liaisons covalentes. Les électrons de coeur des atomes ne participent pas aux liaisons, leurs orbitales moléculaires sont souvent localisées près des noyaux et se rapprochent d'orbitales atomiques. Ce n'est évidemment pas le cas pour les électrons de valence qui mis en commun dans la molécule participent aux liaisons chimiques.

L'approximation la plus simple des orbitales moléculaires est la LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [1]. Chaque orbitale est définie par l'expression :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \chi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.4)$$

où \mathbf{r}_i est la position par rapport au noyau auquel est rattachée l'orbitale χ_i dans le cas d'un atome. Les coefficients c_i sont calculés en résolvant l'équation séculaire $\sum_i c_i \{H_{i,j} - ES_{i,j}\} = 0$ avec $H_{i,j}$ l'élément de matrice du hamiltonien entre les orbitales atomiques i et j et $S_{i,j}$ l'intégrale de recouvrement des deux orbitales. Cette méthode est rapide et donne de bons résultats dans le cas de molécules diatomiques.

La LCAO donne un schéma de principe de la construction des orbitales moléculaires et permet de définir une terminologie pour les différents types de liaisons. Cependant elle s'avère difficile à mettre en oeuvre pour l'étude de systèmes complexes. De plus, toutes les interactions électroniques ne sont pas rigoureusement prises en compte. En effet, les interactions entre électrons telles que la répulsion coulombienne interviennent dans les orbitales atomiques mais la correction induite lorsque les électrons de valence des différents atomes sont mis en commun n'est pas explicitement prise en compte. Cela peut conduire à une erreur importante sur les énergies des orbitales moléculaires lorsque le système est composé d'un grand nombre d'atomes.

Pour résoudre la structure de systèmes plus complexes que les molécules diatomiques, il n'est plus possible d'utiliser efficacement la LCAO. Il faut tout de

même noter que certaines approximations comme la théorie d'Hückel donnent de bons résultats dans l'estimation des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires dans les systèmes carbonés et en particulier les chaînes de carbone [2].

Les orbitales des électrons de valence dans les systèmes carbonés peuvent à l'instar de ce qui se passe dans les molécules diatomiques être séparées en orbitales π et σ . L'hybridation des orbitales atomiques en sp , sp^2 et sp^3 autorise l'utilisation des termes π et σ pour caractériser les orbitales.

Pour éviter cela, il faut recourir à des théories résolvant une expression approchée de l'équation de Schrödinger pour le système moléculaire dans son ensemble (recherche des fonctions propres d'un hamiltonien approximé). Les approximations effectuées pour pouvoir résoudre cette équation reposent seulement sur l'application des premiers principes de la mécanique quantique. Les théories sont donc dites *ab-initio*.

1.2.1.3 Principe variationnel

Le principe variationnel ou théorème des variations est une méthode permettant de déterminer la fonction d'onde solution d'un hamiltonien H par minimisation de son énergie avec la formule :

$$E = \frac{\int \psi_{test}^* H \psi_{test} d\tau}{\int \psi_{test}^* \psi_{test} d\tau} \quad (1.5)$$

pour une fonction d'onde de la forme (1.4), la formule devient :

$$\sum_j c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \quad (1.6)$$

avec la condition $\det|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$. H_{ij} est le hamiltonien s'appliquant à ψ_i et S_{ij} l'intégrale de recouvrement des orbitales χ_i et χ_j . Le minimum de E est considéré comme une limite haute de l'énergie réelle du système et on peut ainsi obtenir la valeur des coefficients c_i .

Ce principe est à la base des calculs *ab-initio* que je vais maintenant présenter.

1.2.1.4 Méthodes *ab-initio* : Théorie Hartree-Fock (HF).

La théorie Hartree-Fock est une méthode de calcul utilisée à la fois dans la description d'atomes et de molécules. Elle consiste à remplacer le hamiltonien du système par une somme d'opérateurs de Fock agissant sur les orbitales moléculaires :

$$H\Psi^0 = E\Psi^0 \quad H = \sum_i^{N_e} h_i \quad (1.7)$$

$$\Rightarrow h_i\psi_m(i) = E_m\psi_m(i) \quad (1.8)$$

La fonction d'onde électronique totale de la molécule est le déterminant de Slater $\Psi^0 = (N_e!)^{-\frac{1}{2}} \det|\psi_a(1)\psi_b(2)\dots\psi_z(N_e)|$ et chaque orbitale moléculaire ψ_m se décompose comme la somme de fonctions de base. La base sur laquelle sont projetées les fonctions ψ_m n'est pas nécessairement une base d'orbitales atomiques mais peut être une base de fonctions gaussiennes par exemple. Il faut signaler que le nombre d'orbitales moléculaires calculées N_0 est égal à la taille de la base utilisée. Il peut être supérieur ou égal à $N_e/2$ et les $(N_0 - N_e/2)$ orbitales d'énergie supérieure sont dites virtuelles car non occupées par des électrons.

En injectant l'expression des orbitales moléculaires définie comme (1.4) (avec χ_i les fonctions composant la base de représentation) dans (1.8), on obtient un jeu d'équations (équations de Roothaan) que l'on peut résoudre en appliquant le théorème des variations. La méthode est dite de champ auto-consistant (SCF). Le hamiltonien h_i dépend explicitement des fonctions d'onde du système. Un calcul itératif est nécessaire pour déterminer les fonctions d'onde qui minimisent l'énergie.

Les effets de corrélation sont pris en compte de manière moyennée lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de prendre en compte ces effets de manière plus précise comme par exemple les théories d'interaction de configurations (CI) ou de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1.2.1.5 Interaction de Configurations (CI)

Cette méthode se base sur un calcul HF de la fonction d'onde électronique du système sous forme de déterminant de Slater Ψ^0 en y ajoutant une correction pour tenir compte des corrélations électroniques. Cette correction se traduit par

la promotion d'électrons dans des orbitales virtuelles. La fonction d'onde Ψ s'écrit donc :

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,p} c_a^p \Psi_a^p + \sum_{a<b,p<q} c_{ab}^{pq} \Psi_{ab}^{pq} + \sum_{a<b<c,p<q<r} c_{abc}^{pqr} \Psi_{abc}^{pqr} + \dots \quad (1.9)$$

Où $a \rightarrow p, ab \rightarrow pq$ et $abc \rightarrow pqr$ représentent les simples, doubles et triples excitations et les états Ψ_a^p, Ψ_{ab}^{pq} et Ψ_{abc}^{pqr} sont des déterminants de Slater.

Pour tenir compte des corrélations électroniques dans l'état fondamental, seules les doubles excitations interviennent (règle de Condon Slater). On calcule les coefficients c_0 et c_{ab}^{pq} en diagonalisant l'hamiltonien du système, il n'y a pas d'optimisation des orbitales moléculaires. Les approximations en configuration d'interaction sont notées CIS, CISD,... pour le premier ordre, le second etc...

D'autres méthodes de calcul sont basées sur HF. Je citerai la méthode MCSCF (Multi-Configurational Self Consistent Field) pour laquelle il y a optimisation des orbitales moléculaires en parallèle du calcul en interaction de configurations et la méthode Coupled-Cluster (CCSCF) [1].

Ces outils de calcul numérique (CI,MCSCF,CCSCF) ont en commun d'être des méthodes de calcul exactes : en dehors de l'ordre d'excitation, ces méthodes n'impliquent pas d'hypothèses sur la forme des interactions électroniques. Elles sont en conséquences plus précises. En revanche le temps de calcul nécessaire avec ces outils peut s'avérer extrêmement long et peut ne pas être adapté à des calculs de dynamique au contraire de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui donne de bons résultats pour des temps de calcul réduits.

1.2.1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée principale de la DFT se base sur la méthode de Thomas-Fermi selon laquelle les propriétés d'un système électronique sont déterminées par la densité électronique ρ et l'énergie s'écrit sous la forme d'une fonctionnelle de ρ . C'est là une différence importante entre les méthodes de chimie quantique basées sur HF et la DFT. Avec cette dernière, nous n'avons pas accès à la fonction d'onde multiélectronique Ψ de l'état fondamental du système. La résolution du problème s'effectue aussi à l'aide du principe variationnel selon le théorème de Hohenberg-Kohn [3].

La formulation du problème la plus courante est de considérer un système

d'équations de N_e électrons indépendants évoluant dans un potentiel extérieur effectif. Ce sont les équations de Kohn-Sham [4] :

$$h_i^{KS} \psi_m^{KS}(i) = \varepsilon_m^{KS} \psi_m^{KS}(i) \quad (1.10)$$

avec $h_i^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_{eff}(r_i)$ et $H = \sum_{i=1}^{N_e} h_i^{KS}$, H étant le hamiltonien total du système. Les orbitales $\psi_m^{KS}(i)$ sont les orbitales de Kohn-Sham et satisfont la relation :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_e} \psi_m^{KS} * \psi_m^{KS} \quad (1.11)$$

Par ailleurs, elles diffèrent des orbitales moléculaires LCAO et HF par le fait qu'elles sont fonctions propres du hamiltonien traduisant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel extérieur effectif. Seule la densité électronique est considérée comme étant égale à la densité électronique exacte du système. Le potentiel effectif dans lequel évoluent les électrons s'exprime comme :

$$v_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{XC}(r), \quad (1.12)$$

où $v(r)$ est le potentiel ionique ou pseudo potentiel lorsque les électrons de coeur des atomes sont inclus dans la représentation des ions. L'intégrale représente l'interaction coulombienne des $N_e - 1$ électrons. Le potentiel $v_{XC}(r)$ est un terme critique en DFT car il traduit l'échange-corrélation. Son expression générale est :

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}, \quad (1.13)$$

avec $E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$ la fonctionnelle d'échange corrélation. La fonctionnelle la plus utilisée est l'approximation locale de la densité (LDA). Il s'agit d'une approximation locale des effets d'échange corrélation et elle ne prend pas en compte des effets à longue distance tels que le transfert de charge dans les molécules de grosse taille. Il existe un grand nombre de fonctionnelles et je ne détaillerai pas ici leur construction.

Je signalerai tout de même l'existence de fonctionnelles hybrides comme la fonctionnelle B3LYP [5] qui mélangent une fonctionnelle DFT et un terme d'échange exact, chaque terme étant pondéré par un coefficient adapté. Ces fonctionnelles donnent de bons résultats sur le calcul de la structure fondamentale d'un grand nombre de molécules, néanmoins elles s'écartent des méthodes purement *ab-initio* par la paramétrisation de la quantité d'échange exact introduite dans le calcul.

1.2.1.7 Représentation : exemples des carbynes et des bases azotées

Nous avons vu que les outils de calcul des structures fondamentales des molécules nous permettent d'obtenir les orbitales moléculaires ainsi que leurs énergies. Si les méthodes LCAO et HF nous donnent directement accès aux ψ_i , elles portent l'erreur correspondant aux corrélations électroniques. Les deux autres méthodes CI et DFT sont plus précises mais ne donnent pas accès aux orbitales moléculaires exactes. Pour avoir une représentation intuitive de la structure électronique d'une molécule en termes d'orbitales, il est nécessaire de projeter la fonction d'onde totale du système sur une base. La DFT calcule les orbitales moléculaires de Kohn-Sham mais celles-ci correspondent à des états électroniques dans le cas d'électrons non interagissant. Ces orbitales sont donc une forme approchée des orbitales exactes du système. Elles permettent néanmoins de définir la symétrie et la localisation approchée des électrons.

Le terme HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) correspond à l'orbitale moléculaire occupée la moins énergétique. En général, le potentiel d'ionisation d'une molécule se réfère à l'ionisation à partir d'un électron appartenant à cette orbitale. L'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspond quant à elle à la première orbitale moléculaire virtuelle (non occupée). Dans l'état fondamental de la molécule, aucune orbitale au dessus de la HOMO (LUMO, LUMO+1, ...) n'est occupée. Par ailleurs, le premier état excité d'une molécule se réfère généralement au transfert d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO.

Discutons à titre illustratif de la structure fondamentale d'une chaîne de carbone (carbyne) et d'une base azotée : l'uracile. La figure 1.1-a,b,c,d présente les orbitales HOMO et HOMO-1 des deux molécules. Comme il est dit dans le paragraphe 1.2.1.2, les orbitales des molécules carbonées peuvent être classées en deux catégories σ et π en fonction de leur symétrie par rapport aux axes des liaisons chimiques. Cette classification est directe dans le cas de C_6 car cette molécule a

une symétrie équivalente à celle des molécules diatomiques. Les modèles LCAO et en particulier le modèle d'Hückel pour les orbitales π peut aussi être appliqué à des molécules carbonées planaires comme le benzène.

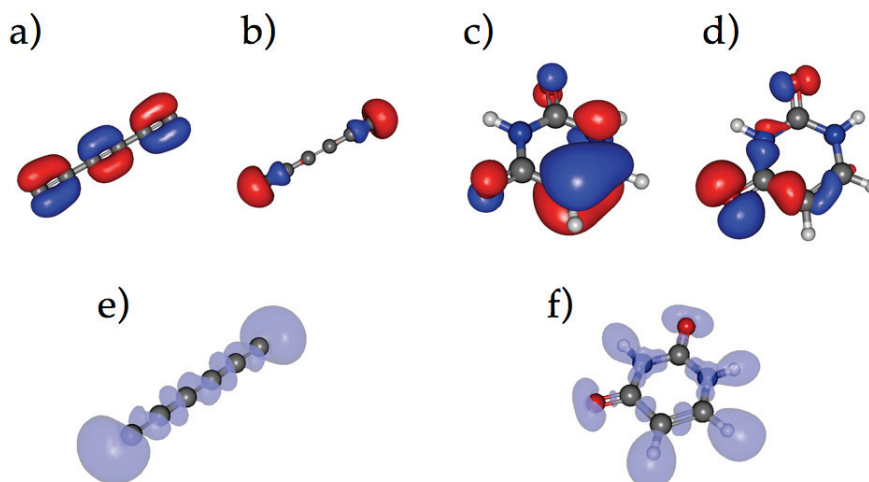


FIGURE 1.1 – Orbitales moléculaires et fonctions de localisation électronique (ELF) de la chaîne de carbone C_6 et de l'uracile. a) et b) Orbitales de Kohn-Sham HOMO et HOMO-1 de C_6 calculées en DFT avec la fonctionnelle B3LYP. c) et d) Orbitales naturelles HOMO et HOMO-1 de l'uracile calculées avec la méthode CCSCF. e) et f) représentation de l'ELF des molécules C_6 et Uracile.

Cependant, dès que l'on s'éloigne d'une structure modèle, la nature des orbitales se complexifie. La localisation des orbitales HOMO et HOMO-1 de l'uracile illustre bien cette complexité. On observe en effet un mélange d'orbitales à caractère atomique (particulièrement visibles pour l'orbitale HOMO-1 de l'uracile, au niveau des atomes d'oxygène) et d'orbitales plus délocalisées.

Les orbitales moléculaires donnent des renseignements sur la localisation électronique mais leur réalité physique est discutable, particulièrement en DFT, méthode pour laquelle les orbitales sont celles d'électrons non-interagissant. Au contraire, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une observable intuitive qui rend compte de la distribution de charges dans le système.

La fonction de localisation électronique (Electron Localisation Function ELF) $D(\mathbf{r})$ est une grandeur associée à la densité électronique [6]. Elle se définit à partir

de :

$$D(\mathbf{r}) = \sum_i^\sigma |\nabla\psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.14)$$

qui définit la probabilité de trouver deux électrons de même spin au point \mathbf{r} , avec ψ_i les orbitales moléculaires et ρ la densité électronique définie par $\rho = \sum_i^\sigma |\psi_i|^2$.

Elle permet une visualisation des liaisons chimiques covalentes et, dans certaines molécules simples, il est possible de relier la topologie de l'ELF aux simples, doubles, triples liaisons et doublets d'électrons non liants du modèle de Lewis [7]. On observe les doubles liaisons ainsi que les doublets non liants sur la figure 1.1-e représentant l'ELF de C_6 . Celle de l'uracile (1.1-f) est plus difficile à projeter sur le modèle de Lewis. Cette représentation de la densité électronique a l'avantage de présenter distinctement la force ou la faiblesse des liaisons chimiques. Lors des calculs de dynamique électronique, elle peut nous renseigner sur le processus conduisant à la fragmentation d'une molécule [8].

1.2.2 Dynamiques électroniques

1.2.2.1 Approximation Born-Oppenheimer

La représentation de l'état fondamental d'une molécule est par nature une représentation statique dans laquelle le système est à l'équilibre et donc le mouvement nucléaire est absent. En revanche, l'évolution de ce même système en fonction du temps doit prendre en compte les dynamiques nucléaires au même titre que les dynamiques électroniques. A l'échelle femtoseconde et sub-femtoseconde un grand nombre de méthodes de calcul des dynamiques électroniques se placent dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Il semble donc approprié de rappeler en quoi elle consiste et d'en discuter la validité.

Cette approximation stipule qu'un électron peut répondre de manière quasi instantanée au mouvement des noyaux. En d'autres termes le mouvement des électrons et celui des noyaux est découplé du fait de leur grande différence de masse. Cela se traduit dans la solution de l'équation de Schrödinger par une factorisation sous forme de produit des fonctions d'onde nucléaires et électroniques :

$$H_0\psi_e\psi_N = E\psi_e\psi_N \quad (1.15)$$

avec ψ_e la fonction d'onde électronique totale et ψ_N la fonction d'onde nucléaire

totale et avec H_0 l'hamiltonien de la molécule dans son état fondamental. A titre d'exemple, pour la molécule H_2^+ , il est défini comme :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - \sum_{I=1}^2 \frac{\hbar^2}{2m_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2), \quad (1.16)$$

où $V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ représente le potentiel d'interaction coulombienne entre l'électron et les noyaux et la répulsion coulombienne de deux noyaux. \mathbf{R}_1 et \mathbf{R}_2 sont les positions des noyaux.

Si l'on s'intéresse au mouvement des électrons dans le cadre de cette approximation, il faut les considérer comme des particules se déplaçant dans un champ nucléaire stationnaire. Le hamiltonien 1.16 peut donc se résumer à :

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}). \quad (1.17)$$

Ici $V(\mathbf{r})$ est le champ nucléaire s'appliquant sur l'électron et tenant intrinsèquement compte de la répulsion coulombienne entre les deux noyaux puisqu'ils sont considérés comme des champs stationnaires.

Cette approche est valable lorsque les dynamiques électroniques interviennent à l'échelle attoseconde et elle ne l'est pas en général à l'échelle femtoseconde, sa validité dépendant de la nature de la molécule et en particulier de sa masse. Dans le cas de molécules lourdes, l'approximation sera valable pour un grand nombre de dynamiques électroniques mais ce ne sera pas le cas pour des molécules plus légères.

En effet, si le temps caractéristique de rotation d'une molécule est supérieur à la centaine de femtosecondes, certains modes de vibrations peuvent avoir une période de quelques dizaines de femtosecondes à quelques femtosecondes. Par exemple, H_2 a un mode de vibration de période 5 fs. La prise en compte précise de la dynamique multielectronique est complexe et souvent, limite les approches théoriques qui prendraient également en compte le mouvement nucléaire.

1.2.2.2 Interaction lumière-matière

L'application d'un champ électromagnétique sur un système moléculaire se traduit en première approximation par le hamiltonien (en unités atomiques) :

$$H = H_0 + \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{p} \quad (1.18)$$

où H_0 est le hamiltonien de la molécule, $\mathbf{A}(t)$ est le potentiel vecteur du champ électromagnétique et \mathbf{p} l'impulsion de l'électron. Dans cette expression, le champ magnétique est négligé et le champ électrique n'est pas quantifié. La résolution de cette équation est complexe dans le cas du problème à N corps. Nous avons le plus souvent recours à des approximations en fonction du régime d'intensité et de longueur d'onde considérés.

Le cas le plus simple considéré est l'approximation dipolaire dans laquelle le champ électromagnétique est remplacé par le terme $-er$ avec e la charge électrique de l'électron. Dans ce cas le champ introduit des transitions dites dipolaires électriques qui s'écrivent sous la forme :

$$D_{i,f} = -e \langle \psi_f | \hat{r} | \psi_i \rangle \quad (1.19)$$

Dans cet élément de transition, ψ_i et ψ_f sont les fonctions d'onde électroniques totales initiales et finales du système. Dans le cas hydrogénoïde, la symétrie du système impose des règles de sélection qui déterminent les nombres quantiques de l'état final. Dans le cas d'une polarisation linéaire, $\Delta\ell = \pm 1$ et $\Delta m = 0, \pm 1$. Toutes ces considérations sont valables dans le cas du régime d'interaction linéaire ou le champ peut être traité comme une perturbation. Dans les cas qui nous intéressent l'interaction lumière-matière mène à l'ionisation du système. Deux cas sont à considérer : les longueurs d'onde courtes (rayonnement XUV) à faible flux de photons et les impulsions intenses pour lequel le champ ne peut parfois plus être traité comme une perturbation (transitions multiphotoniques, ionisation tunnel).

1.3 Ionisation de molécules complexes

1.3.1 Transition électronique vers le continuum dans une molécule

1.3.1.1 Energie d'ionisation et théorème de Koopmans

L'énergie d'ionisation d'une molécule est, comme pour un atome, simplement définie par l'énergie à fournir au système neutre pour arracher l'électron le moins lié. Les énergies d'ionisations multiples sont aussi définies à partir du système neutre.

Contrairement à un système atomique, il faut distinguer l'énergie d'ionisation verticale et l'énergie d'ionisation adiabatique. Le premier cas correspond à une transition dans la région de Franck-Condon vers un état vibrationnel élevé de l'ion et le second représente la transition vers l'état fondamental de l'ion (figure 1.2).

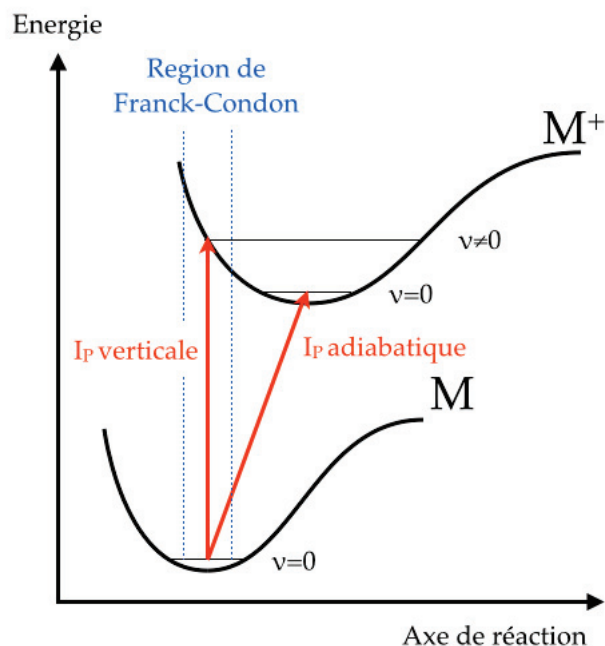


FIGURE 1.2 – Illustration des potentiels d'ionisation vertical et adiabatique entre une molécule neutre M et son ion M⁺

Dans la Théorie Hartree-Fock le seuil d'ionisation d'une molécule est déterminé par le théorème de Koopmans [9]. Celui-ci stipule que l'énergie d'ionisation verticale est définie comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron à la molécule à partir de l'orbitale HOMO :

$$\varepsilon_{liaison}(HOMO) = -I_p \quad (1.20)$$

L'égalité (1.20) n'est valable qu'à une erreur sur l'énergie de HOMO près, correspondant généralement à l'effet des corrélations électroniques. Cette relation peut se généraliser à d'autres théories plus précises comme la DFT.

1.3.1.2 Représentation de la transition dans le continuum

La promotion d'un électron dans un état du continuum se traite par la modification du hamiltonien décrivant le système avec l'addition d'un potentiel issu d'un champ extérieur. Dans une grande majorité de cas, si le champ extérieur a une longueur d'onde comprise entre le proche Infrarouge et l'XUV (typiquement $\mu\text{m} > \lambda > 10 \text{ nm}$, ce qui correspond à la gamme spectrale dans laquelle des transitions entre états électroniques sont possibles, conduisant potentiellement à l'ionisation du système pour les photons les plus énergétiques), il est possible d'utiliser l'approximation dipolaire électrique dans le traitement de l'ionisation à savoir que $\lambda \gg R_{mol}$ où R_{mol} est la taille caractéristique de la molécule.

En régime d'ionisation linéaire (processus à un photon) qui peut être traité de manière perturbative, la probabilité de transition d'un électron dans le continuum est donnée par le module carré du moment de transition dipolaire :

$$|D_{i,f}|^2 = |\langle \psi_f | \hat{H}_{ext} | \psi_i \rangle|^2 \quad (1.21)$$

Avec \hat{H}_{ext} le hamiltonien d'interaction correspondant à l'application d'un champ lumineux extérieur et ψ_i et $\psi_f = \psi_\varepsilon$ l'orbitale initiale de l'électron et l'état du continuum respectivement. Les états du continuum sont solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire pour des énergies $\varepsilon > 0$. Si le potentiel moléculaire est central alors ils peuvent être écrits sous la forme :

$$\psi_{\varepsilon,\ell}(\mathbf{r}) \propto \frac{u_{\varepsilon,\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad \text{avec} \quad u_{\varepsilon,\ell}(r) \propto \sin(kr + \Phi_\ell) \quad (1.22)$$

Où $Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$ est la partie angulaire de la fonction d'onde sous forme d'harmonique sphérique et Φ_ℓ est la phase induite par le potentiel moléculaire sur l'électron. θ et ϕ les angles de colatitude et de longitude dans le référentiel sphérique.

1.3.1.3 Diffusion d'une onde sphérique dans le continuum

La fonction d'onde (1.22) est une onde sphérique. Nous pouvons la reconstruire en traitant la diffusion d'une onde plane par un potentiel central. La fonction d'onde d'un électron diffusant sur un potentiel quelconque s'exprime sous la forme [10] :

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.23)$$

Avec f_k l'amplitude de diffusion du potentiel moléculaire. Dans un potentiel central, la dépendance en ϕ disparaît. De plus, l'ionisation de la molécule correspond à l'émission d'une onde électronique ce qui signifie que le terme e^{ikz} disparaît lui aussi (il n'y a pas d'onde entrante, le problème se résume à une demi collision). Nous obtenons donc :

$$\psi(r, \theta) = f_k(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.24)$$

En projetant $f_k(\theta)$ sur une base d'harmoniques sphériques : $f_k(\theta) = \sum_{\ell} f_{\ell} Y_{\ell,0}$, il est possible de reconstruire l'expression (1.22) avec $u_{\varepsilon,\ell}(r) = f_{\ell} e^{ikr}$. La somme sur ℓ se réduit à un ou deux termes dans le cas d'une transition dipolaire. La construction de la fonction radiale réelle est directe en considérant la réflexion de l'onde sur le potentiel.

La phase Φ_{ℓ} de l'onde du continuum est contenue dans f_{ℓ} et peut donc être interprétée comme la diffusion de l'électron par le potentiel moléculaire. Cette interprétation directement valable pour un potentiel central [10]. Cependant, la description de la diffusion par un potentiel moléculaire autre n'est pas aussi aisée. Ce concept de phase de diffusion est un élément important de l'interprétation de mesures de temps de photoémission dans des atomes [11].

1.3.1.4 Emission d'un paquet d'ondes électronique

Nous avons vu la transition d'une orbitale moléculaire vers un état du continuum. Cependant l'ionisation d'un système (aussi bien un atome qu'une molécule) se produit par l'excitation d'une impulsion de lumière d'une certaine largeur spectrale $2\delta\omega$. La transition s'effectue donc entre une orbitale donnée et un continuum d'états. La fonction d'onde totale du photoélectron émis sera donc :

$$\Psi_{continuum}(x, t) = \int_{\varepsilon-\delta\varepsilon}^{\varepsilon+\delta\varepsilon} c(\varepsilon', t) \psi(x, \varepsilon') e^{i\frac{\varepsilon't}{\hbar}} d\varepsilon' + C.C \quad (1.25)$$

Qui correspond à un paquet d'onde électronique. Son énergie est comprise entre $\varepsilon - \delta\varepsilon = (\hbar\omega_0 - \hbar\delta\omega) - I_p$ et $\varepsilon + \hbar\delta\varepsilon = (\hbar\omega_0 + \delta\omega) - I_p$, avec I_p le potentiel d'ionisation de la molécule. $c(\varepsilon', t)$ est l'amplitude de transition vers les état $\psi(x, \varepsilon')$ déterminée par (1.21).

La vitesse classique du paquet d'onde est donc définie par sa vitesse de groupe :

$$v_g = \frac{d\varepsilon}{dk} \quad (1.26)$$

La propagation d'un paquet d'onde électronique et celle d'un paquet d'onde électromagnétique diffèrent en ce qui concerne la dispersion. La durée d'une impulsion lumineuse est constante lors d'une propagation dans le vide alors que celle d'un paquet d'onde électronique va s'élargir dans le temps car la vitesse de chaque onde est fonction de son énergie.

1.3.2 Régimes d'ionisation moléculaire

L'échelle d'énergie correspondant aux excitations électroniques s'étend du proche infrarouge à l'XUV ($1\mu m$ - $10nm$). Dans les molécules, l'énergie d'ionisation dépasse rarement une dizaine d'électrons-volts. L'émission d'électrons est donc accessible à partir de l'UV en régime linéaire. Elle peut intervenir à partir du proche infrarouge en régime non linéaire et nécessite donc des impulsions lumineuses intenses.

1.3.2.1 Régime linéaire

Le rayonnement UV ou XUV permet d'ioniser les états de valence d'une molécule. Dans le cas de corrélations électroniques faibles, cela revient à effectuer une cartographie des états électroniques. De manière générale, plusieurs mécanismes d'ionisation peuvent intervenir :

- L'ionisation simple ou multiple de la molécule.
- L'excitation résonnante vers un état excité pouvant conduire à un processus d'autoionisation.
- L'excitation de type shake-up pour laquelle plusieurs électrons sont excités simultanément.
- L'ionisation séquentielle de plusieurs électrons par effet "cascade" (shake-off ou knock-out) [12, 13].

Ces régimes d'ionisation mettant en jeu des effets de corrélations, sont d'autant plus importants à caractériser qu'ils constituent le sujet principal des études à l'échelle femtoseconde et attoseconde qui utilisent des impulsions courtes XUV.

1.3.2.2 Régime non linéaire

Les développements technologiques des 30 dernières années ont permis d'accéder à des sources lumineuses à l'échelle de temps femtoseconde très intenses à même de modifier significativement le potentiel atomique ou moléculaire. Cela a ouvert des canaux d'excitation et d'ionisation non-linéaire inatteignables auparavant. Les impulsions générées peuvent descendre à des durées inférieures à la dizaine de femtosecondes pour des intensités atteignant typiquement 10^{16} W/cm².

L'habillage d'un système par le champ laser se traduit par un décalage Stark de ses états électroniques d'une quantité maximum égale à $\frac{e^2 E^2}{4m\omega^2}$ correspondant au potentiel pondérateur U_p . Avec e la charge électronique, E l'amplitude du champ laser et m la masse d'un électron. Ce potentiel est défini comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron dans un champ oscillant de la forme $E \cos(\omega t)$.

Historiquement, les processus d'ionisation en champ laser intense ont été observés et interprétés sur les atomes. Ils se distinguent par deux mécanismes que sont l'ionisation tunnel ou l'ionisation multiphotonique. Le passage de l'un à l'autre des mécanismes est déterminé par le paramètre de Keldysh [14] :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.27)$$

Où I_p est le potentiel d'ionisation de l'atome et U_p le potentiel pondérateur du champ laser. L'ionisation par effet tunnel correspond à une déformation du potentiel atomique qui crée une barrière de potentiel finie. La probabilité de passer cette barrière pour un électron est directement dépendante de sa hauteur et de sa largeur. Pour mieux comprendre le paramètre de Keldysh, nous pouvons le réécrire :

$$\gamma = \frac{\tau_{tunnel}}{T_{laser}} \quad (1.28)$$

Sous cette forme, γ correspond au rapport entre le temps nécessaire τ_{tunnel} à un électron pour traverser la barrière de potentiel et la période du champ laser T_{laser} . Dans le cas où $\gamma \ll 1$ le mécanisme d'ionisation prépondérant est tunnel alors que si $\gamma \gg 1$ le processus est majoritairement multiphotonique (figure 1.3). Autour de la valeur $\gamma = 1$ les deux régimes tunnel et multiphotoniques coexistent.

En régime multiphotonique (figure 1.3-a), le champ laser ne modifie pas suffisam-

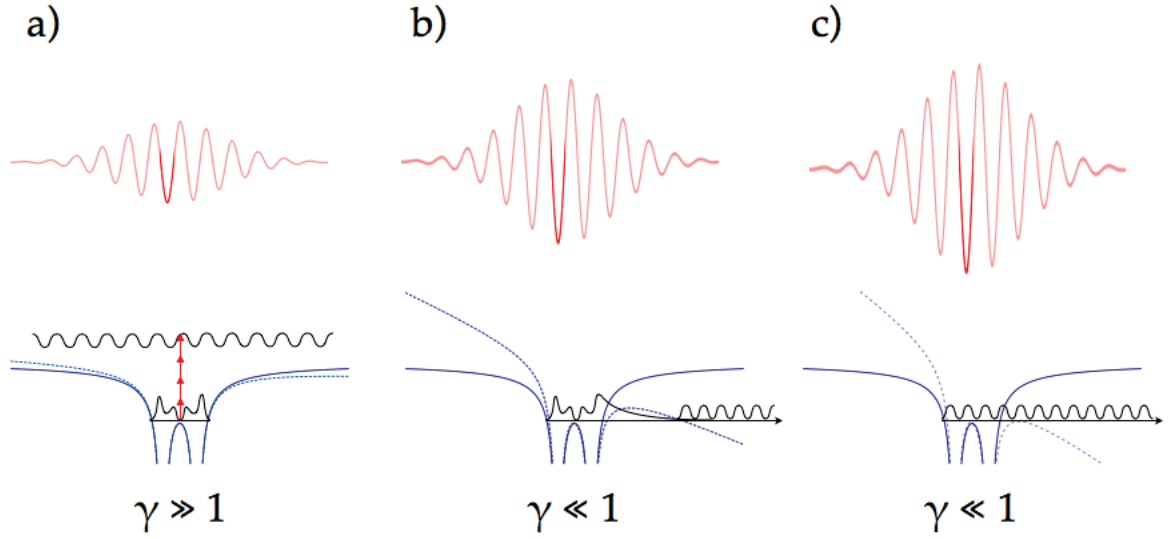


FIGURE 1.3 – *Processus d'ionisation en fonction de l'intensité du champ laser pour une molécule diatomique. Le champ laser est représenté en haut et les différents régimes d'ionisation pour le maximum d'amplitude du champ sont représentés en bas. (a) Ionisation multiphotonique. (b) Ionisation tunnel. (c) Ionisation par suppression de barrière.*

ment le potentiel moléculaire et l'ionisation s'effectue par absorption de N photons d'énergie $\hbar\omega$ avec $N\hbar\omega \geq I_p$. L'abaissement de la barrière de potentiel par le champ laser conduit au régime d'ionisation tunnel. Au delà de ce dernier, la barrière de potentiel peut être supprimée. A la limite de suppression de barrière, l'électron le moins lié se trouve dans le continuum et l'ionisation se produit avec une probabilité élevée (figure 1.3-c). L'intensité de saturation qui correspond à la suppression de la barrière de potentiel [15] est donnée par

$$I_{sat}(W/cm^2) = 4 \times 10^9 I_p(eV)^4 \quad (1.29)$$

En augmentant l'intensité, de plus en plus d'électrons se retrouvent dans le continuum et sont donc émis. La déplétion d'une molécule de ses électrons conduit à des mécanismes de fragmentation. Le processus le plus connu est l'explosion coulombienne de la molécule H_2 [16]. Après une double ionisation en champ fort, la répulsion coulombienne des deux protons entraîne une fragmentation extrêmement rapide du système.

Pour avoir un ordre de grandeur de I_{sat} dans une molécule, prenons l'exemple de la molécule O_2 dont l'énergie d'ionisation vaut $\sim 12\text{eV}$. D'après l'équation (1.29), $I_{sat}^{O_2} = 8.4 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$. Cette intensité diminue avec le potentiel d'ionisation de la molécule. L'intensité de saturation du fullerène C_{60} , dont l' I_p vaut 7.6 eV , est estimée à $I_{sat}^{C_{60}} = 1.33 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ et est particulièrement basse au regard des observations expérimentales effectuées sur cette molécule dans les mêmes conditions (avec une intensité moyenne des impulsions de $1.33 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$). En effet à cette intensité, le régime d'ionisation de cette molécule semble, dans l'expérience, multiphotonique. Cela souligne le problème de la validité de l'approche de Keldysh pour estimer le régime d'ionisation dans une molécule. Le paramètre γ semble être un bon indicateur pour un atome mais pas pour une molécule.

Approximation à un seul électron actif (SAE) et champ fort (SFA). La plupart des travaux effectués en champ laser intense se basent sur les hypothèses d'un seul électron actif (théories KFR et ADK [17]) et de champ fort (Strong Field Approxiamtion, SFA). L'approximation SAE (Single Active Electrons) vaut principalement pour $\gamma \ll 1$.

- Le champ laser a une fréquence suffisamment basse pour ne considérer que des transitions à partir de l'état fondamental.

- De plus l'intensité ne dépasse pas I_{sat} ce qui signifie que l'ionisation reste faible. La déplétion de la population d'électrons des molécules est négligeable.

- En SFA, une fois émis dans le continuum, l'électron ne voit plus le champ ionique moléculaire. Il évolue selon l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{d\psi(\mathbf{r}, t)}{dt} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + E_0 \mathbf{r} \cos(\omega t) \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.30)$$

Des solutions de cette équations sont les états de Volkov [18] construits comme :

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \propto e^{i[(\mathbf{p}-e\mathbf{A}(t))\cdot\mathbf{r}-S_p(t)]} \quad (1.31)$$

avec

$$S_p(t) = \frac{1}{2m_e} \int^t [\mathbf{p} - e\mathbf{A}(t')]^2 dt' \quad (1.32)$$

\mathbf{p} est l'impulsion de l'électron pour une énergie cinétique ε et $\mathbf{A}(t)$ est le potentiel vecteur du champ laser. L'impulsion de l'électron dépend du temps et traduit son accélération par le champ laser et l'intégrale d'action $S_p(t)$ représente

la phase accumulée par l'électron dans le champ laser à partir de son instant d'émission jusqu'au temps t . Les états de Volkov sont des ondes planes, car ils sont solutions de (1.30) dans laquelle le potentiel moléculaire est négligé.

Si SFA peut se justifier dans les atomes comme dans les molécules, ce n'est pas le cas de l'approximation SAE. La taille et la complexité d'une molécule par rapport à un atome ouvre un grand nombre de canaux d'excitation autres que l'ionisation directe de l'électron le moins lié. M. Lezius et al. ont proposé en 2001 [19] un modèle corrigé de l'ionisation en champ fort d'une molécule en tenant compte de la taille du système et de la réponse non résonnante de la densité électronique mais il ne prend pas en compte d'éventuelles résonances et effets de corrélations électroniques.

Ionisation au dessus du seuil (ATI) Les premiers spectres ATI (Above Threshold Ionization) ont été mis en évidence par P Agostini et al en 1979 [20]. L'interprétation corpusculaire de l'ATI est l'absorption par un électron d'un nombre de photons supérieur à celui qui est nécessaire pour franchir le seuil d'ionisation. La figure 1.4 présente un spectre d'énergie cinétique de photoélectrons caractéristique d'un processus ATI sur lequel on peut distinguer des pics de signal de photoélectrons séparés de l'énergie d'un photon infrarouge à 800nm soit 1.55eV. La période de l'émission de paquets d'onde électroniques (à chaque cycle optique du champ laser) détermine la séparation spectrale des pics. Leur résolution dépend du nombre de cycles optiques dans lesquels un paquet d'onde électronique identique est émis. Une synthèse des études théoriques menées sur le mécanisme d'ionisation au dessus du seuil en traitement classique et quantique a été effectuée par Paulus et al. dans l'approximation SFA [21].

Il faut distinguer deux types de photoélectrons ATI. Les électrons directs aux faibles énergies cinétiques et les électrons rediffusés qui peuvent atteindre des énergies cinétiques cinq fois supérieures (classiquement).

Les électrons directs correspondent aux électrons émis dans le continuum puis accélérés par le champ laser sans venir recollisionner avec le système. L'énergie E_{derive} que le paquet d'onde électronique va gagner dans le champ électrique est bornée. En effectuant un traitement classique et pour une polarisation du champ électrique linéaire, ces bornes valent :

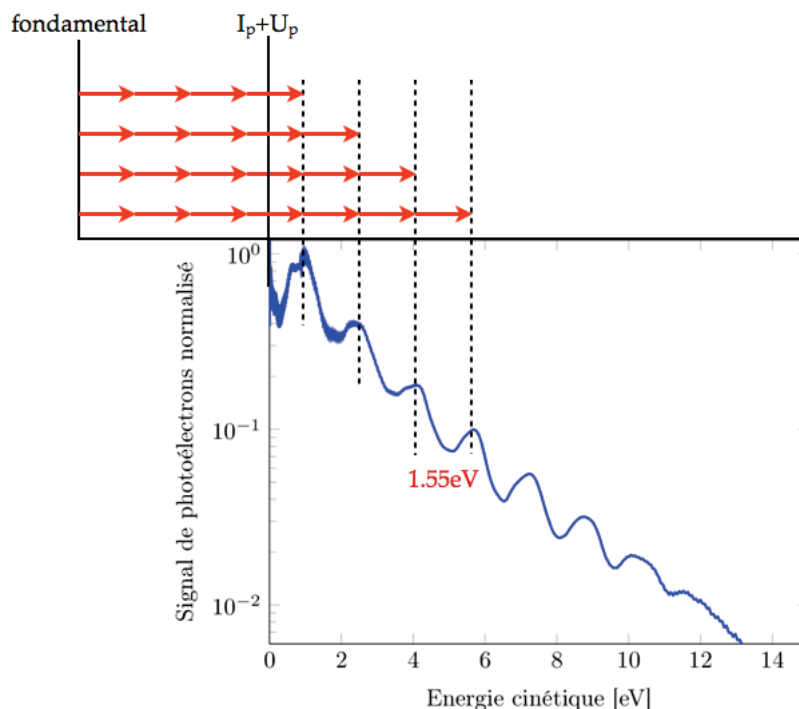


FIGURE 1.4 – Spectre d'énergie cinétique des photoélectrons du C_{60} en régime ATI. Le spectre a été mesuré pour une durée d'impulsion infrarouge à 800nm de 27 fs et pour une intensité de $1.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$

$$0 \leq E_{derive} \leq 2U_p \quad (1.33)$$

Le paquet d'onde créé pendant le cycle optique est soumis à l'influence du champ laser pendant toute la durée de sa traversée du volume focal. Pour satisfaire à cela les électrons créés pendant chaque cycle optique doivent avoir une impulsion non nulle à l'instant de leur transition dans le continuum, ce que peut satisfaire le processus d'ionisation multiphotonique mais pas le mécanisme tunnel qui suppose l'émission d'un paquet d'onde électronique dont l'impulsion est nulle.

Si l'intensité laser est suffisamment élevée pour autoriser des mécanismes d'ionisation tunnel, les photoélectrons créés par ce biais peuvent tout de même participer au spectre ATI. Ce sont les électrons rediffusés. Les électrons sortent du potentiel avec une impulsion nulle et sont accélérés dans le champ laser. Au changement de signe du champ électrique, ils sont renvoyés sur le potentiel ionique et diffusent élastiquement. Le paquet d'onde peut effectuer plusieurs rediffusions ce qui détermine

une gamme d'énergies que le photoélectron peut atteindre par ce mécanisme [22] :

$$2U_p \leq E_{rediffusion} \leq 10U_p \quad (1.34)$$

Ionisation multiphotonique résonnante. L'habillage de la molécule par le champ laser induit une augmentation dynamique du seuil d'ionisation (décalage Stark) d'une quantité d'énergie équivalente au potentiel pondérateur [23]. Il se traduit par une dérive des pics ATI vers les faibles énergies cinétiques sur les spectres de photoélectrons lorsque l'intensité du champ laser augmente. Notons que le décalage pondérateur est présent dans la partie du spectre ATI correspondant aux électrons émis directement mais pas pour les électrons rediffusés (partie du spectre supérieure à $2U_p$). Ceci est dû à la nature de l'ionisation des électrons directs ou rediffusés, les premiers étant émis par mécanisme multiphotonique quand les seconds le sont par franchissement tunnel de la barrière de potentiel.

L'addition du potentiel pondérateur U_p à I_p rend possible la résonance transitoire entre l'état fondamental de la molécule et certains états excités proches du seuil d'ionisation. La figure 1.5 illustre ce mécanisme. Ces processus d'ionisation multiphotoniques par l'intermédiaire d'états excités sont des résonances de Freeman mises en évidence dans les atomes [24] et peuvent mettre en jeu des états de type Rydberg. La transition entre les états excités et le continuum est le plus souvent linéaire.

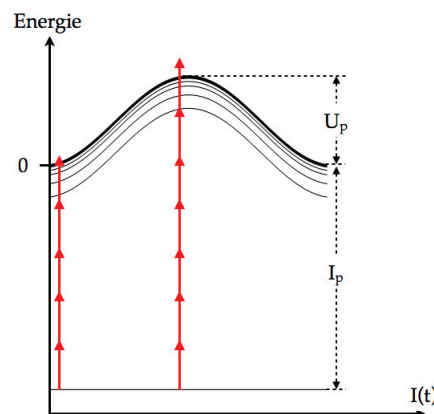


FIGURE 1.5 – Décalage pondérateur du seuil d'ionisation d'une molécule en fonction de l'intensité laser. La différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités suit l'évolution de l'enveloppe de l'impulsion laser.

Le peuplement de ces états excités se traduit par des pics de signal invariants en énergie avec la variation de l'intensité laser dans un spectre de photoélectrons.

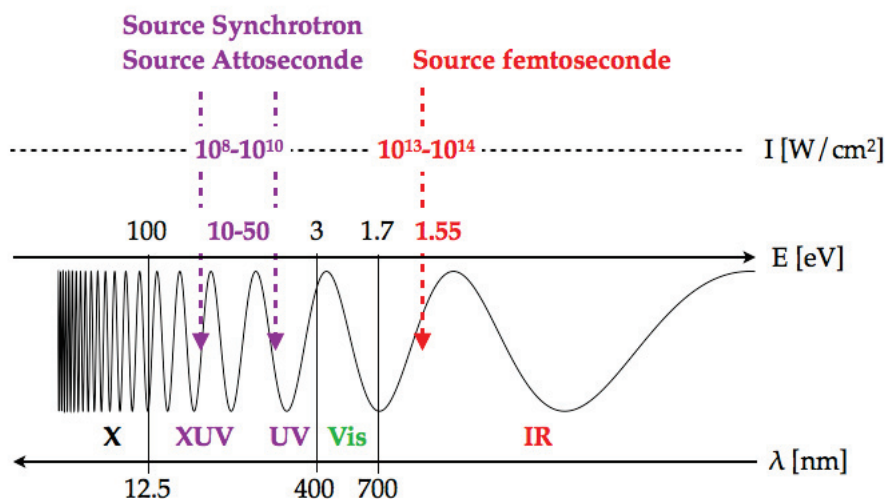


FIGURE 1.6 – Représentation des différents régimes d'étude des dynamiques électroniques par spectroscopie de photoélectrons

Les régimes d'ionisation présentés sont accessibles grâce au développement de sources de lumières énergétiques et intenses. La figure 1.6 synthétise les différents régimes de longueur d'onde et d'intensité ainsi que les sources de lumière utilisées lors des expériences présentées dans ce manuscrit. Les sources de lumière attosecondes et synchrotron produisent un rayonnement situé dans le domaine XUV du spectre électromagnétique en régime linéaire (10^8-10^{10} W/cm²) et la source femtoseconde en proche infrarouge (800 nm) peut développer des intensités suffisamment élevées pour induire des processus fortement non linéaires ($10^{12}-10^{15}$ W/cm²).

1.4 Sources de lumière

1.4.1 Impulsions femtoseconde intenses et ultrabrèves

Grâce à la technique "Chirped Pulse Amplification" (CPA) [25], nous avons maintenant accès à des sources de lumière capables de délivrer des intensités de plusieurs centaines de TW/cm^2 avec des taux de répétition de l'ordre du kHz à la dizaine de kHz pour des durées d'impulsions de quelques dizaines de femtosecondes, les meilleurs systèmes commerciaux actuels atteignant typiquement 25 fs.

1.4.2 Impulsions attosecondes

1.4.2.1 Génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG)

L'émission tunnel d'un électron d'un atome ou d'une molécule dans un champ laser intense peut être suivie de sa recombinaison avec le système. Dans ce cas, l'énergie accumulée par l'électron dans le champ est émise par le système sous la forme de photons dans la gamme d'énergie XUV. La génération d'harmoniques d'ordre élevé (High Harmonic Generation, HHG) repose sur ce processus.

P. Corkum [26] et K.J. Schafer et al [27] ont développé un modèle semi-classique en 3 étapes décrivant l'interaction atome-champ laser intense qui a permis une compréhension des mécanismes de HHG observés quelques années auparavant [28, 29] dans les gaz rares. Il a été développé en utilisant les approximations SAE et SFA.

- L'électron est d'abord émis par l'atome par un processus d'ionisation par effet tunnel.

- Le paquet d'onde électronique est ensuite accéléré dans le champ laser infra-rouge et sa trajectoire le ramène au voisinage du potentiel atomique.

- Enfin le paquet d'onde rediffuse sur le potentiel. Il peut ainsi recombiner avec le système et émettre ainsi un photon d'énergie équivalente au potentiel d'ionisation plus l'énergie cinétique accumulée dans le champ laser. L'énergie des photons émis est bornée classiquement :

$$\hbar\omega \leq I_p + 3.17 \times U_p \quad (1.35)$$

Avec I_p le potentiel d'ionisation du système considéré et U_p le potentiel pondéromoteur du champ laser. L'énergie accumulée par les électrons lors de leur excursion

dans le continuum évolue entre 0 et $3.17 \times U_p$ en fonction de leur trajectoire dans le champ laser. Une interprétation purement quantique a été développée par la suite par M. Lewenstein et al en 1994 [30].

La génération d'harmonique d'ordre élevé implique une recollision entre les paquets d'onde émis et le système qui intervient dans chaque cycle optique du champ laser. Les paquets d'onde électroniques sont émis périodiquement : tous les demi cycles optiques [31]. Dans chaque demi cycle optique, la distribution d'énergie des photons sera continue et comprise dans l'intervalle défini en (1.35). De la même manière que pour les électrons ATI, les photons XUV émis à chaque demi cycle vont interférer les uns avec les autres produisant un spectre large et discrétisé dont les pics sont séparés de 2ω avec ω la fréquence du champ électrique incident (figure 1.7). Le spectre se compose de 3 parties : les pics dits perturbatifs, le plateau pour lequel les amplitudes des harmoniques sont proches et la coupure (cut-off) au delà de laquelle il est impossible classiquement de voir apparaître des harmoniques. Dans le formalisme quantique, la limite $3.17U_p$ ne traduit que la fin du plateau et non pas la fin du spectre. La centrosymétrie du milieu générateur impose la génération d'harmoniques impaires seulement, bien qu'il soit possible dans certains cas de briser cette centrosymétrie et d'obtenir à la fois des harmoniques paires et impaires [32].

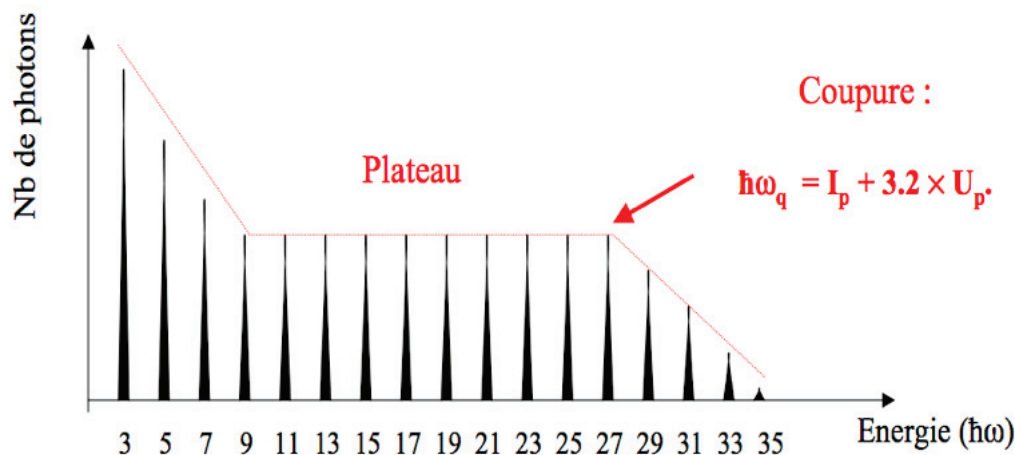


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'un spectre d'harmoniques d'ordre élevé. L'énergie de coupure est une valeur classique, le phénomène étant quantique, il apparaît sur le spectre quelques harmoniques d'énergie supérieure à la coupure

1.4.2.2 Génération d'impulsions Attoseconde

La transformée de Fourier d'un spectre large XUV [33] produit en HHG correspond à un train d'impulsions de durées attoseconde [34].

L'utilisation d'une impulsion de plusieurs dizaines de femtosecondes génère un train d'impulsions attosecondes dont l'enveloppe temporelle est proche de celle de l'impulsion génératrice et dont le spectre est discrétisé comme sur la figure 1.7. L'utilisation des techniques de post-compression permet de réduire les durées d'impulsions infrarouge de quelques dizaines à moins de 10 femtosecondes [35] ouvrant la possibilité de créer des trains d'impulsion attoseconde réduits voire des impulsions attosecondes uniques. On peut citer les travaux du groupe de F. Krausz qui ont obtenu des impulsions attosecondes de 80 as [36] et le groupe de M. Nisoli qui utilise une porte de polarisation pour confiner temporellement la recollision [37].

Il faut tout de même noter que le rendement du processus de génération d'harmoniques est faible ce qui se traduit par un taux de conversion de l'intensité infrarouge en intensité XUV de l'ordre de 10^{-6} . De nouvelles approches d'optimisation des impulsions attosecondes ont été testées pour augmenter leur intensité [38].

Ces impulsions donnent donc accès à l'échelle de temps attoseconde. Leur spectre XUV implique que leur interaction avec des molécules se traduit par l'ionisation de ces dernières. La spectroscopie de photoélectrons et de photoions est donc appropriée lorsque l'on travaille avec ces sources de lumière et le VMIS est tout adapté.

1.5 Spectroscopie de photoélectrons par imagerie de vitesse

La détection repose sur une mesure en imagerie de vitesse de photoélectrons à l'aide d'un VMIS. Il est composé de 2 électrodes percées au centre desquelles a lieu l'interaction entre le jet moléculaire et le faisceau de lumière. Dans une configuration typique, deux des électrodes sont mises sous tension : le repeller et l'extracteur, la troisième est mise à la masse. Des tensions positives sont appliquées pour détecter un signal d'ions et des tensions négatives permettent d'extraire les électrons ou des ions négatifs. Les particules créées dans la zone d'interaction suivent des trajectoires quasi-paraboliques jusqu'au détecteur. Il est

possible d'utiliser l'approximation de trajectoires balistiques dans ces conditions. Le détecteur est composé de 2 galettes de micro-canaux jointives suivies d'un écran de phosphore qui convertit le signal électronique en signal lumineux collecté par une caméra CCD. L'entrée des galettes est à la masse et la sortie est polarisée avec une tension positive de 2 kV, ce qui nous assure une homogénéité de détection sur toute la surface du détecteur et une amplification du signal atteignant un facteur 10^6 . Un écran de phosphore situé à une distance inférieure à 1 mm de la seconde galette dispose d'une électrode fine en entrée polarisée à +1.5 kV par rapport à la seconde galette de microcanaux. La différence de potentiel entre les galettes et l'écran de phosphore assure une faible dispersion des signaux d'électrons en sortie des canaux et une bonne efficacité de conversion du signal électronique en signal lumineux (les électrons étant plus fortement accélérés). Ce dernier est ensuite collecté par une caméra CCD (figure 1.8). L'intégralité du système de détection est entouré d'un blindage en μ -métal relié à la masse et isolant les électrodes et le détecteur des champs électriques et magnétiques extérieurs. Le blindage n'est pas représenté sur le schéma pour faciliter la compréhension.

Chaque impact sur le détecteur est associé à un électron ou un ion et est retranscrit sous la forme d'une distribution gaussienne en deux dimensions dont la largeur a mi hauteur équivaut à quelques pixels sur la caméra. Les impacts enregistrés par la caméra sont accumulés à l'aide d'un programme d'acquisition. Une technique de comptage permet d'enregistrer chaque impact comme la position d'un électron sur un pixel donné et dont les coordonnées x et y correspondent au barycentre de l'impact. Cela nécessite d'avoir des impacts distincts les uns des autres (aucun recouvrement) et donc de limiter le flux de signal sur le détecteur.

Le spectromètre peut fonctionner selon 3 modes : imagerie spatiale, temps de vol et VMI.

1.5.1 Imagerie spatiale

En imagerie spatiale, les électrodes repeller et extracteur sont polarisés avec une tension quasi identique (négative pour les électrons et positive pour les ions), soit un rapport $R_{ext/rep} \sim 0.96$. Ce rapport change en fonction de la géométrie des électrodes et en particulier pour compenser des inhomogénéités du champ créées par la présence d'une ouverture au centre de l'électrode repeller. Les particules sont

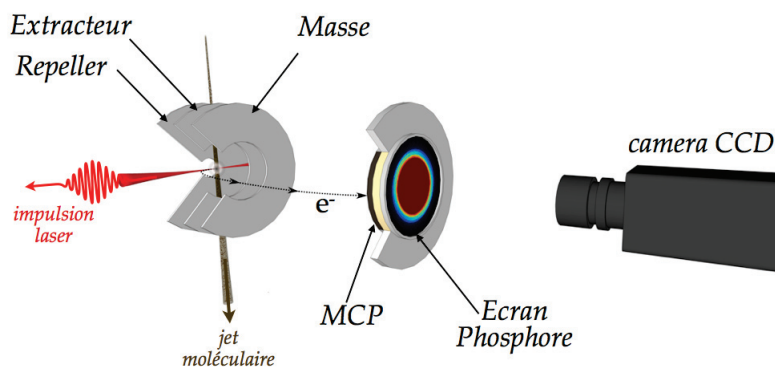


FIGURE 1.8 – Schéma représentant les différents éléments composant le spectromètre.

projetées sur le détecteur à partir de leur position initiale dans la zone d'interaction. Ce mode fonctionne particulièrement pour les ions d'énergie faible ou nulle. Il s'avère moins efficace pour des électrons pouvant avoir une énergie élevée.

Ce mode de fonctionnement du spectromètre s'avère très utile pour aligner le faisceau de lumière (synchrotron ou laser) par rapport au détecteur et par rapport au jet moléculaire en imagerie d'ions. En effet, l'image magnifiée correspond à la trajectoire du faisceau lumineux incident. De plus le faisceau moléculaire dense peut être identifié par contraste avec le signal de fond émis par le gaz résiduel.

1.5.2 Temps de vol

L'adaptation des tensions du repeller et de l'extracteur selon le rapport $R_{ext/rep} \sim 0.55$ permettent le fonctionnement du spectromètre en mode temps de vol de type Wiley-McLaren [39]. L'électron ou l'ion évolue dans un gradient de champ. Il est accéléré de façon homogène quelle que soit sa position dans la zone d'interaction. La résolution du spectre de masse dépend des tensions appliquées en absolu ainsi que de la distance de propagation des particules entre les électrodes et le détecteur et atteint 200 unités de masse atomique (uma) pour notre dispositif.

Le spectre de masse est une observable complémentaire des mesures en spectroscopie de photoélectrons, notamment dans les cas de mécanismes de fragmentation.

1.5.3 Imagerie de vitesse

Le VMI a été conçu sur le principe de compensation, au moyen d'un champ électrique inhomogène, de la dispersion initiale en position des électrons émis afin que tous ceux ayant le même vecteur vitesse initial soient projetés en un même point sur le détecteur.

La propagation des électrons dans le VMI est analogue à la propagation de rayons lumineux à travers une lentille à partir d'une source ponctuelle [40]. Avec un rapport $R_{ext/rep} \sim 0.75$, le champ électrique inhomogène entre le repeller et l'extracteur forme une lentille électrostatique dont la distance focale équivaut à la distance extracteur-détecteur. La zone d'interaction correspond à une source de particules analogue à une source lumineuse et l'approximation d'une source ponctuelle reste valable même si le volume de la zone d'interaction peut aller jusqu'au mm^3 . Le détecteur étant dans le plan focal image de la lentille, on obtient la distribution de vitesses des particules au lieu de la distribution de position. La distance r du signal par rapport au centre du détecteur est proportionnelle à la vitesse, ce qui signifie qu'au centre, les particules mesurées ont une vitesse nulle. Plusieurs facteurs contraignent la résolution du détecteur : la dimensions des canaux des galettes de microcanaux ($40\mu\text{m}$ de largeur pour le détecteur utilisé à Lyon), la plage d'énergie imagée ainsi que l'énergie absolue de chaque signal.

Les images de distributions de vitesse des électrons sont des projections des distributions réelles des vitesses en 3 dimensions. Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement numérique d'inversion pour retrouver la distribution 3D originale. Le lecteur notera que dans la suite de ce manuscrit, la polarisation du champ laser est verticale sur toutes les images prises en VMI.

1.5.4 Traitement des images

1.5.4.1 Inversion de la projection 2D vers la distribution 3D

Lors de l'émission d'un électron, l'image obtenue sur le détecteur est la projection 2D de la distribution de vitesse des électrons (sphères de Newton)(figure 1.9). Ce faisant, le signal correspondant à une vitesse donnée contribue sur une grande partie de l'image. Il faut donc effectuer une inversion de l'image en partant du principe que la distribution a une symétrie cylindrique autour de l'axe de polarisation du champ laser.

Nous obtenons ainsi la distribution de vitesse réelle des photoélectrons. Les

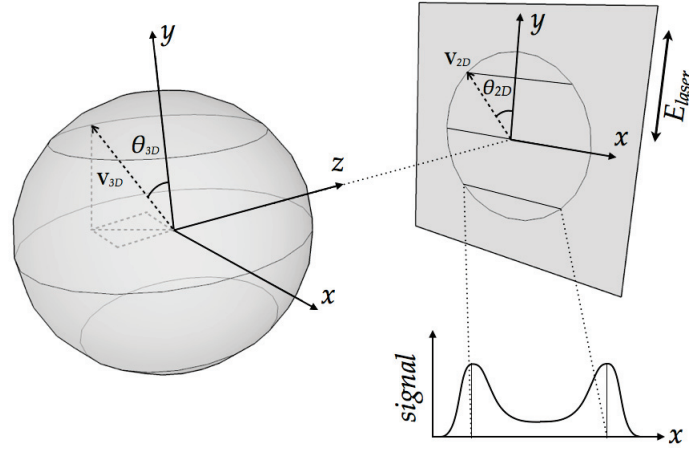


FIGURE 1.9 – *Projection de la sphère de Newton sur un plan pour une énergie d'électrons donnée. Insert : coupe du signal résultant de la projection en 2D.*

techniques d'inversions se basent sur la transformation d'Abel inverse. On peut citer les méthode "Onion peeling" [41], Basex [42], P-Basex [43] ou l'expansion sur les polynômes de Legendre [44]. J'utiliserai principalement cette dernière lors des expériences présentées dans ce manuscrit. Cette technique se base sur l'ajustement de l'image 2D par une série de polynômes de Legendre :

$$D_{2D}(v_{2D}, \theta_{2D}) = \sum_{\ell} b_{v_{2D}, \ell} P_{\ell}(\cos \theta_{2D}) \quad (1.36)$$

Avec $b_{v_{2D}, \ell}$ les coefficients d'expansion sur les polynômes de Legendre de la distribution 2D. La distribution 3D s'écrit :

$$D_{3D}(v_{3D}, \theta_{3D}, \varphi_{3D}) = \sum_{\ell} a_{v_{3D}, \ell} P_{\ell}(\cos \theta_{3D}) \quad (1.37)$$

En effectuant la transformation d'Abel inverse il est possible de retrouver $a_{v_{3D}, \ell}$ à partir de $b_{v_{2D}, \ell}$. Cette méthode à l'avantage d'être rapide (la matrice de transformation inverse peut se calculer 1 fois pour une série d'images) et l'ajustement a pour conséquence de réduire le bruit sur la distribution. Elle est néanmoins à utiliser avec précautions car l'ordre maximum des polynômes de Legendre pris en compte est paramétré par l'utilisateur avant l'inversion et il est possible de perdre de l'information si la base est mal choisie.

Une fois l'image inversée, le signal donne accès au spectre de photoélectrons en

fonction de l'énergie cinétique ε ainsi qu'à la distribution angulaire des différentes contributions au spectre.

1.5.4.2 Section efficace de photoionisation

La section efficace de photoionisation dans l'approximation dipolaire est donnée par la formule :

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{n,\ell} \sum_{\ell'=\ell\pm 1} |\langle \psi_{\varepsilon,\ell'} | \hat{D} | \psi_{n,\ell} \rangle|^2 \quad (1.38)$$

Avec \hat{D} l'opérateur dipolaire électrique, n, l les nombres quantiques caractérisant l'orbitale moléculaire initiale d'un électron, ε l'énergie cinétique du photoélectron créé et ℓ' son moment angulaire. Elle peut être dérivée sur les angles pour obtenir la section efficace différentielle.

1.5.4.3 Section efficace différentielle de photoionisation et paramètre d'asymétrie β

La section efficace différentielle de photoionisation est la section efficace définie par l'équation (1.38) en fonction de l'angle. Elle s'écrit $\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega}$ avec $d\Omega = d\theta d\varphi$. Elle correspond à la distribution angulaire du signal et est décomposable sur une base de polynômes de Legendre :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_1 P_1(\cos(\theta)) + \beta_2 P_2(\cos(\theta)) + \beta_3 P_3(\cos(\theta)) + \beta_4 P_4(\cos(\theta)) + \dots) \quad (1.39)$$

Les termes pairs correspondant à une distribution symétrique et les termes impairs à une distribution non symétrique.

Dans le cas d'une ionisation directe à un photon, la section efficace différentielle correspondante se réduit généralement à :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + \beta_2 P_2(\cos(\theta))) \quad (1.40)$$

Pour des molécules non alignées ou orientées. Les expériences sur la ligne de lumière synchrotron mettent en jeu des processus de photoionisation à un photon dû au faible flux de photons, nous considérerons des transitions dipolaires électriques. C'est pourquoi le terme β fera référence au β_2 de l'équation (1.40) dans le chapitre

2. Dans le cas d'une excitation par champ IR intense, la section efficace différentielle ne peut pas se réduire à (1.40).

Dans le cas (1.40), lorsque $\beta=0$, la distribution angulaire de photoélectrons est isotrope, dans le cas contraire elle est anisotrope : le long de l'axe de polarisation du champ électrique incident si $0 < \beta \leq 2$ ou perpendiculaire à celui-ci si $-1 \leq \beta < 0$.

1.5.4.4 Calibration en énergie

La calibration en énergie des images obtenues s'effectue en mesurant le spectre de photoélectrons d'atomes dont les énergies d'ionisation sont parfaitement connues comme les gaz rares à l'aide de la formule :

$$E = cV_{rep}r^2 \tag{1.41}$$

E étant l'énergie des électrons correspondant à un anneau, c le coefficient de calibration du détecteur, V_{rep} la tension appliquée à l'électrode repeller et r le rayon de l'anneau sur l'image (proportionnel à la vitesse).

Nous venons de voir que les outils expérimentaux et théoriques se renouvellent et se perfectionnent pour explorer les dynamiques électroniques à l'échelle femtoseconde et attoseconde. Je voudrais présenter ici brièvement les travaux ayant apporté une contribution forte dans la compréhension des dynamiques électroniques sur les atomes et les molécules. Ils servent de repères historiques auxquels se réfèrent les travaux que j'ai effectué au cours de mes 3 années de thèse.

1.6 Etapes importantes dans l'étude des dynamiques électroniques et conclusion

L'étude des dynamiques électroniques dans les atomes ou les molécules est un sujet en constante évolution et beaucoup de groupes de recherche s'y intéressent dans le monde. Il ne s'agit pas ici de faire un inventaire de tout ce qui est produit dans le domaine mais il semble important de rappeler les axes de recherches ayant fortement contribué à son évolution.

1.6.1 Etapes historiques importantes

Je commencerai par la tomographie d'orbitales moléculaires [45]. Il s'agit d'une méthode de reconstruction d'orbitales moléculaires à partir des phases induites dans le spectre d'harmoniques d'ordre élevé. En effet l'amplitude et la phase des harmoniques dépend de la phase des électrons servant à les générer. Cette technique est intéressante car elle fait partie des premières méthodes à introduire une phase atomique ou moléculaire intervenant au moment de l'ionisation et de la recollision des électrons. Le grand nombre de groupes de recherche s'intéressant aux dynamiques électroniques dans les molécules qui ont développé des dispositifs de mesure de tomographie d'orbitales moléculaires et la facilité de production de molécules diatomiques telles que H_2 expliquent la profusion de travaux sur le sujet. Cependant, le point faible de cette technique est la quantité d'approximations nécessaires pour arriver à un résultat et sa limitation à l'étude de molécules diatomiques. Il s'agit d'une méthode indirecte d'étude des dynamiques électroniques.

D'autres expériences portant cette fois sur des atomes ont permis des mesures directes de fonctions d'ondes électroniques. Cela a été conduit dans l'atome de lithium et dans l'atome d'hydrogène [46, 47]. Des mécanismes d'interférences entre un paquet d'onde électronique émis directement et un paquet d'onde diffusé par le potentiel atomique ont été observés. La géométrie d'une molécule complexe ainsi que son grand nombre d'électrons rendent ces mécanismes difficiles à mettre en évidence dans ce type de système.

Le concept de diffusion d'électron sur un potentiel ionique a été mis en évidence expérimentalement par une mesure d'holographie quantique dans l'atome de xénon [48] sous excitation par un champ fort infrarouge. L'interférence entre un paquet d'onde émis directement et un paquet d'onde rediffusé sur le potentiel ionique encode la phase de l'électron diffusé qui renferme l'information sur le potentiel ionique. On peut citer, sur le même principe la spectroscopie d'électrons très lents dans les atomes.

L'information sur la structure du potentiel est capitale. Il intervient dans la phase de diffusion des électrons qui peut être interprétée comme un temps de photoémission. Cette approche a été développée par le groupe de F. Krausz dans leurs expériences de mesure de variation de temps de photoémission à partir de différentes orbitales atomiques dans l'atome de Néon [11]. Les phases absolues des

électrons émis à partir de deux orbitales ne sont pas connues mais la phase relative est enregistrée dans le spectre de photoélectrons. La variation de phase traduit par une variation de temps de photoémission de 20 attosecondes.

Dans un registre similaire, je citerai également les travaux de Drescher et al. [49] portant sur la mesure de la dynamique Auger dans le Krypton avec un temps de recombinaison électronique mesuré à 7.9 fs.

Un bond en avant a également été franchi en 2009 dans la mesure et le contrôle des dynamiques électroniques dans les molécules avec les travaux de G. Sansone et al. [50]. Cette expérience a prouvé qu'il était possible de sélectionner la localisation de la charge sur un des fragments de l'ion H_2^+ après ionisation. Enfin, la variation de polarisation à l'échelle attoseconde dans une molécule a été observée sur des systèmes moléculaires plus complexes et en temps réel sur les molécules N_2 , O_2 et C_2H_4 ouvrant la porte à des études de la dynamique électronique à l'échelle attoseconde dans les molécules de plus en plus complexes.

1.7 Conclusion

Comme je l'ai rappelé précédemment, un certain nombre d'axes de recherche marquants sur les dynamiques électroniques aux échelles de temps femtoseconde et attoseconde se sont portés sur des atomes ou sur des molécules simples. Le passage de ces systèmes à des molécules polyatomiques complexes ne peut pas se faire sans une remise en question des hypothèses bien établies sur l'interaction lumière-matière lorsque l'on s'intéresse aux molécules. Les trois chapitres suivants s'inscrivent dans cette démarche en étudiant des systèmes complexes dans les différents régimes d'excitation et d'ionisation avec le développement, en collaboration, d'un support théorique.

Bibliographie

- [1] P.W. Atkins and R.S. Friedman. "*Molecular quantum mechanics*", volume 3. 1997.
- [2] G.F. Bertsch. "*Excitations in clusters*". 2001.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, 1964.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, 1965.
- [5] A.D. Becke. "A new mixing of Hartree Fock and local density functional theories". *J. Chem. Phys.*, 98 :1372–1378, 1993.
- [6] A.D. Becke and K.E. Edgecombe. "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems". *J. Chem. Phys.*, 92 :5397–5404, 1990.
- [7] S. Silvi and A. Savin. "Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions". *Nature*, 371 :683–686, 1994.
- [8] A. Castro, T. Burnus, M.A.L. Marques, and E.K.U Gross. "Time-dependent electron localisation function : A tool to visualise and analyse ultrafast processes". *Springer Series in Chemical Physics*, 87 :555–576, 2007.
- [9] T. Koopmans. "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms". *Physica and Elsevier*, 1 :104 – 113, 1934.
- [10] C.C. Tannoudji. "*Mécanique quantique vol. 2*". Hermann, 1997.
- [11] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A.L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C.A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A.M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V.S. Yakovlev. "Delay in photoemission.". *Science*, 328 :1658–62, 2010.
- [12] T. Pattard and J. Burgdörfer. "Half-collision model for multiple ionization by photon impact". *Phys. Rev. A*, 64 :042720, 2001.
- [13] "Separation and Identification of Dominant Mechanisms in Double Photoionization)", author = T. Schneider and P.L. Chocian and J.M. Rost, journal = *Phys. Rev. Lett.*, volume = 89, pages = 073002, year = 2002.

- [14] L.V. Keldysh. "Aber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms". *Sov. Phys. JETP*, 20 :1307, 1965.
- [15] S. Augst, D.D. Meyerhofer, D. Strickland, and S.L. Chint. "Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression". *Journal of the Optical Society of America B*, 8 :858, 1991.
- [16] K. Codling, L.J. Frasinski, and P.A. Hatherly. "Multiphoton ionisation of H₂ and D₂ using an intense sub-picosecond laser". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 21 :L433, 1988.
- [17] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and V.P. Krainov. "Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in alternating electromagnetic field". *Sov. Phys. JETP*, 91 :2008–2013, 1986.
- [18] D.M. Volkov. "Über eine klasse von l'sungen der diracschen gleichung". *Z. Phys*, 94 :250, 1935.
- [19] M. Lezius, V. Blanchet, D.M. Rayner, D. Villeneuve, A. Stolow, and M.Y. Ivanov. "Nonadiabatic Multielectron Dynamics in Strong Field Molecular Ionization". *Phys. Rev. Lett.*, 86 :51–54, 2001.
- [20] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N.K Rahman. "Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms". *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1127–1130, 1979.
- [21] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D.B. Milosevic, G.G Paulus, and H. Walther. "*Above-threshold ionization : from classical features to quantum effects*", volume 48. 2002.
- [22] G. G. Paulus, W. Becker, W. Nicklich, and H. Walther. "Rescattering effects in above-threshold ionization : a classical model". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 27 :L703, 1994.
- [23] P. Mulser, S. Uryupin, R. Sauerbrey, and B. Wellegehausen. "Ponderomotive potential and dynamical Stark shift in multiphoton ionization". *Phys. Rev. A*, 48 :4547–4550, 1993.
- [24] R.R Freeman, P.H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, and S. Schumacher. "Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses". *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1092–1095, 1987.
- [25] D. Strickland and G. Mourou. "Compression of amplified chirped optical pulses". *Optics Communications*, 56 :219–221, 1985.

- [26] P.B. Corkum. "Plasma perspective on strong field multiphoton ionization". *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994–1997, 1993.
- [27] K.J. Schafer, B. Yang, L.F. DiMauro, and K.C. Kulander. "Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff". *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1599–1602, 1993.
- [28] M. Ferray, A. L'Huillier, X.F. Li, L.A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus. "Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 21 :L31, 1988.
- [29] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. "Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases". *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 :595–601, 1987.
- [30] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Yu, A. L'huillier, and P.B. Corkum. "Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields". *Phys. Rev. A*, 49 :2117–2132, 1994.
- [31] P. Salières, A. L'Huillier, and M. Lewenstein. "Coherence Control of High-Order Harmonics". *Phys. Rev. Lett.*, 74 :3776–3779, 1995.
- [32] T. Kriebich, M. Lein, V. Engel, and E.K.U Gross. "Even-harmonic generation due to beyond-born-oppenheimer dynamics". *Phys. Rev. Lett.*, 87 :103901–103901, 2001.
- [33] Y. Mairesse. "*Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*". PhD thesis, 2005.
- [34] G. Farkas and C. Toth. "Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced multiple-harmonic conversion processes in rare gases". *Phys. Lett. A*, 168 :447, 1992.
- [35] T. Brabec and F. Krausz. "Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics". *Reviews of Modern Physics*, 72 :545–591, 2000.
- [36] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V.S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A.L. Aquila, E.M. Gullkison, D.T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz, and U. Kleinberg. "Single-cycle nonlinear optics.". *Science*, 320 :1614, 2008.
- [37] I. J. Sola, E. Mével, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Poletto, P. Villoresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone, and M. Nisoli. "Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating.". *Nature Physics*, 2 :319–322, 2006.

- [38] A. Dubrouil. "Post compression d'impulsions intenses ultra-brèves et mise en forme spatiale pour la génération d'impulsions attosecondes intenses". PhD thesis, 2011.
- [39] W.C. Wiley and L.H. McLaren. "Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution". *Review of Scientific Instruments*, 26 :1150, 1955.
- [40] M. M. Harb, S. Cohen, E. Papalazarou, F. Lépine, and C. Bordas. "Transfer-matrix-based method for an analytical description of velocity-map-imaging spectrometers". *Review of Scientific Instruments*, 81 :125111, 2010.
- [41] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm, and D.L. Huestis. "Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method". *Review of scientific instruments*, 67 :2257–2268, 1996.
- [42] C.J. Dasch. "One-dimensional tomography : a comparison of Abel and onion-peeling and filtered backprojection methods.". *Applied optics*, 31 :1146–52, 1992.
- [43] Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon, and Ivan Powis. "Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion.". *Review of Scientific Instruments*, 75 :4989–4996, 2004.
- [44] S. Ma, H. Gao, L. Wu, and G. Zhang. "Abel inversion using Legendre polynomials approximations". *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109 :1745 – 1757, 2008.
- [45] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve. "Tomographic imaging of molecular orbitals". *Nature*, 432 :867–871, 2004.
- [46] S. Cohen, M.M. Harb, A. Ollagnier, F. Robicheaux, M.J.J Vrakking, T. Barillot, F. Lépine, and C. Bordas. "Wave Function Microscopy of Quasibound Atomic States". *Phys. Rev. Lett.*, 110 :183001, 2013.
- [47] A.S. Stodolna, A. Rouzée, F. Lépine, S. Cohen, F. Robicheaux, A. Gijsbertsen, J.H. Jungmann, C. Bordas, and M.J.J Vrakking. "Hydrogen Atoms under Magnification : Direct Observation of the Nodal Structure of Stark States". *Phys. Rev. Lett.*, 110 :213001, 2013.
- [48] Y. Huismans, A. Rouzée, A. Gijsbertsen, J.H. Jungmann, A.S. Smolkowska, P.S.W.M Logman, F. Lépine, C. Cauchy, S. Zamith, T. Marchenko, J.M. Bakker, G. Berden, B. Redlich, A.F.G. Van Der Meer, H.G. Muller, W. Vermin,

- K.J. Schafer, M. Spanner, M.Y. Ivanov, O. Smirnova, D. Bauer, S.V. Popruzhenko, and M.J.J Vrakking. "Time-Resolved Holography with Photoelectrons". *Science*, 331 :61–64, 2011.
- [49] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, and U. Kleineberg. "Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy". *Nature*, 419 :803–807, 2002.
- [50] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin, and M. J. J. Vrakking. "Electron localization following attosecond molecular photoionization.". *Nature*, 465 :763–766, 2009.

Photoionisation de NaI, SF₆ et C₆₀ par rayonnement XUV et dynamiques ultrarapides de diffusion d'électrons.

2.1 Introduction

Les sources de rayonnement XUV délivrent des photons dont l'énergie se situe souvent au dessus du seuil d'ionisation des molécules entraînant des processus de photoémission. L'utilisation d'une source XUV permet donc, par la spectroscopie de photoélectrons, d'extraire des informations sur la structure électronique d'une molécule (densité d'états et orbitales électroniques). Néanmoins les transitions électroniques induites par l'excitation XUV ne peuvent pas toujours se réduire à des transitions monoélectroniques mais sont parfois fortement influencées par les effets d'échange-corrélation. On parle d'excitation multiélectronique. C'est le cas dans les mécanismes "shake up" et "shake off".

La spectroscopie de photoélectrons nous renseigne sur ce type de mécanismes et a été largement utilisée sur les sources de type synchrotron. Sur de telles installations, des mécanismes multiélectroniques ont été observés dans des atomes, des molécules ou encore sur des surfaces. Ces mesures étant non résolues temporellement, il n'y a pas d'observation en temps réel de ces processus mais elles permettent une identification des détails des mécanismes comme les états contribuant à l'ionisation.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus sur des systèmes moléculaires modèles (SF₆, NaI et C₆₀) nous ont servi d'étude préliminaire à de futures expériences pompe-sonde à l'échelle femto-attoseconde ainsi que de tests des performances du VMI sur la ligne de lumière du MAX-Lab.

Je présenterai le dispositif expérimental constitué d'une source de rayonnement synchrotron délivrant des énergies de photons allant de 5 à 50 eV ainsi que d'un détecteur VMIS pour mesurer des spectres de photoélectrons résolus en angle.

Pour les molécules NaI et SF₆ nous avons étudié le paramètre d'asymétrie pour différents états électroniques et vibrationnels des molécules ce qui nous a permis de tester les performances de ce dispositif sur la ligne de lumière. Ce travail a été effectué en collaboration avec Sophie Canton (Université de Lund). Dans le cas du C₆₀, nous avons étudié l'influence de la résonance plasmon à 20 eV sur le spectre de photoélectrons résolu en angle. Nous avons observé une dépendance du paramètre d'asymétrie en fonction de l'énergie d'excitation autour de la résonance. Cette dépendance se traduit physiquement par une modification de la diffusion des électrons photoémis par la molécule.

2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est la combinaison d'une source de lumière synchrotron dans le domaine spectral XUV et d'un spectromètre à imagerie de vitesse (VMIS). Il s'agit d'une conception d'expérience peu utilisée sur des lignes de lumière synchrotron. Beaucoup d'expériences de spectroscopie de photoélectrons sous excitation synchrotron s'effectuent à l'aide de spectromètres à temps de vol ou hémisphériques avec très souvent des méthodes de coïncidences. Un dispositif de détection permettant une détection de la distribution angulaire des vitesses des électrons ainsi que la mesure des ions correspondants est le COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) [1] ou microscope à réaction. Il permet d'effectuer des mesures en coïncidences d'ions et d'électrons et donne un accès direct à la distribution en 3 dimensions des vitesses des électrons sans avoir recours à un traitement d'inversion comme c'est le cas pour le VMI. Les contraintes de ce dispositif sont cependant importantes. Il est nécessaire de disposer d'une source de lumière présentant un taux de répétition très élevé pour avoir une représentation statistique suffisante car les mesures s'effectuent en coïncidence. De plus, l'alignement de ce système est aussi beaucoup moins aisé et l'encombrement de l'appareil est à mettre en perspective avec la compacité d'un VMIS.

Le dispositif a été assemblé au synchrotron MAX-Lab à Lund en Suède sur la ligne de lumière I3. Deux sources de molécules : un jet moléculaire pulsé pour les systèmes à l'état gazeux et un four à sublimation pour les échantillons à l'état solide

complètent le dispositif. L'ensemble est maintenu sous ultravide à une pression de $\sim 10^{-9}$ mbar.

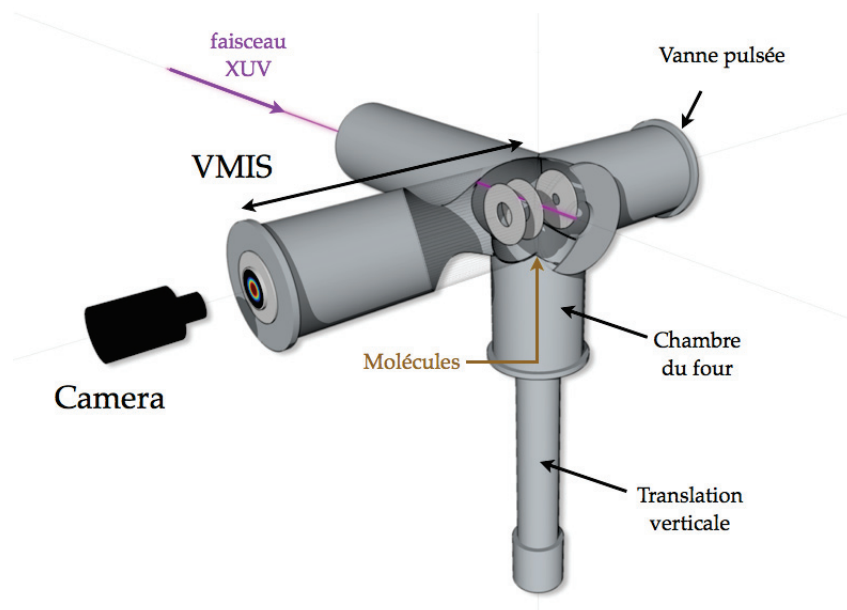
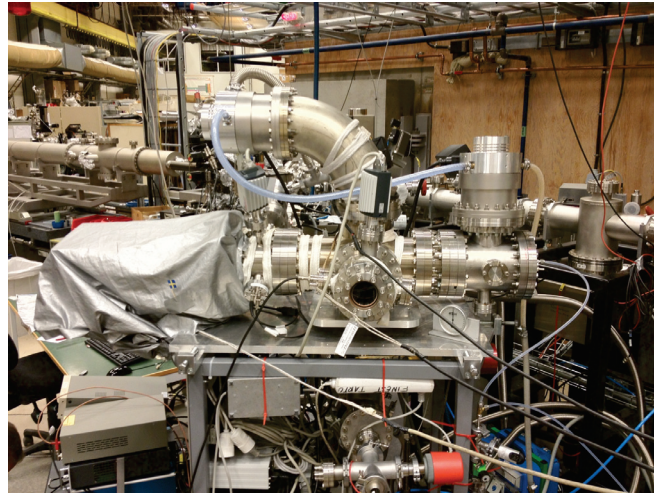


FIGURE 2.1 – Haut : Photographie du dispositif expérimental. Le VMI est situé à gauche de l'image. Bas : Schéma en 3D représentant le dispositif installé sur la ligne de lumière I3.

2.2.1 ligne de lumière I3

La ligne de lumière synchrotron I3 est une ligne de basses énergies et de haute résolution. Elle délivre ainsi des énergies de photons de 5 à 50 eV et sa résolution

spectrale vaut $\Delta E/E = 10^{-5}$. Elle délivre des impulsions à un taux de répétition MHz pour un flux de photons de 10^{12} photons/s environ. Il est donc possible de balayer une large gamme d'énergie tout en ayant une résolution extrêmement élevée. Un monochromateur situé sur le chemin du faisceau et constitué de trois réseaux de diffraction permet de sélectionner l'énergie de photons à laquelle nous souhaitons travailler. Le faisceau est focalisé dans la chambre du détecteur avec un diamètre de faisceau de $400\mu\text{m}$ dans le plan focal. La pression à laquelle se trouve le dispositif est d'une importance cruciale lorsque l'on travaille avec des énergies aussi élevées car les photons ionisent aussi bien les molécules étudiées que le gaz résiduel. Il est donc nécessaire d'avoir un vide extrêmement bas pour améliorer le rapport signal sur bruit. Les mesures ont ainsi été conduites avec des pressions de l'ordre de 1×10^{-9} mbar dans la chambre d'analyse.

2.2.2 Sources de molécules

Nous disposons de deux sources de production de molécules complémentaires. La première source est un jet pulsé fonctionnant à un taux de répétition de 1 kHz avec une ouverture de $200\ \mu\text{s}$ utilisée pour des molécules existant déjà sous forme gazeuses sur laquelle on branche la bouteille contenant la molécule de notre choix. Un skimmer situé en sortie de la vanne pulsée permet de collimater le jet de molécules. Nous obtenons une bouffée de molécules et nous pouvons, en déclenchant la vanne pulsée en synchronisation avec le tir du synchrotron, augmenter la quantité de signal détecté provenant de la source et donc le ratio signal/bruit. Les molécules SF₆ sont envoyées dans la chambre d'interaction à l'aide de cette source.

La seconde source est un four à sublimation. Les molécules en phase solide (poudre) sont chauffées dans un creuset en céramique entouré d'une résistance de $240\ \Omega$ jusqu'à leur température de sublimation, le four pouvant atteindre 800°C au maximum. Elles sont émises sous la forme d'un jet effusif continu. Ce jet passe par un masque de diamètre 1mm avant d'entrer dans le VMI qui fait office de skimmer. La dispersion du jet ne dépasse donc pas quelques millimètres au niveau de la zone d'interaction avec le champ laser. La pression de vapeur saturante de l'échantillon dans le four va déterminer la densité de molécules dans la zone d'interaction. Le C₆₀ a par exemple une pression de vapeur saturante de 10^{-6} Torr à 598°C . La densité de molécule à l'état gazeux correspondant dans le four vaut 1.75×10^{18} molécules par mm^3 . Pour une ouverture de 1mm en sortie du four, la densité de molécules au

niveau de la zone d'interaction (15 cm après le four) vaut 1.5×10^{10} molécules par mm^3 . Les échantillons de C_{60} utilisés présentent une pureté de 99,9 %.

2.2.3 VMIS

La détection repose sur l'imagerie de vitesse des photoélectrons à l'aide d'un VMI. Le mode temps de vol du VMI nous servira dans cette expérience pour optimiser la quantité de signal en sortie du four.

2.2.3.1 Calibration en énergie

Les calibrations ont été effectuées sur l'argon à différentes énergies de photon. Le potentiel d'ionisation de cet atome vaut 15.759 eV. Sur chaque image il est possible de distinguer clairement le "spin-orbit splitting" du niveau d'énergie $3s^23p^5$ de l'ion (figure 2.2) et la différence d'énergie entre les termes $3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)$ et $3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)$ vaut 177 meV.

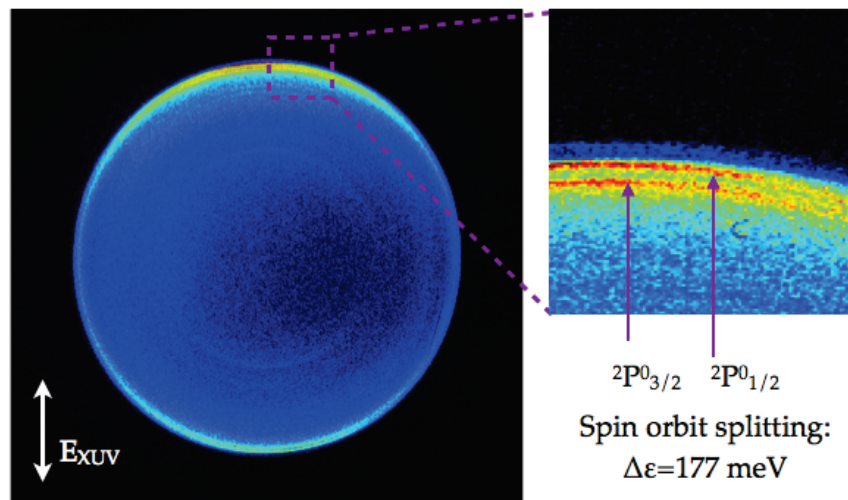


FIGURE 2.2 – Image brute de la distribution de vitesse des photoélectrons provenant de l'argon pour une énergie d'excitation de 20 eV. Les deux anneaux fins correspondent à l'ionisation d'électrons à partir des états $3s^23p^5(^2P_{3/2}^0)4s$ et $3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)$. La polarisation du champ lumineux est indiquée dans le coin inférieur gauche de l'image.

Le rayon des deux anneaux est reportée pour chaque énergie de photon utilisée et nous obtenons le coefficient de calibration cV_{rep} .

2.3 Resultats

2.3.1 NaI

Nous allons commencer par la molécule NaI : autour d'une énergie de photons de 20 eV, elle présente un spectre composé 3 pics reliés aux contributions des orbitales $\pi_{3/2}$, $\pi_{1/2}$ et $\sigma_{1/2}$, respectivement les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 [2]. Les deux signaux provenant des orbitales π sont plus intenses que le signal provenant de l'orbitale σ .

Les spectres de photoélectrons extraits des images enregistrées avec le VMI présentent la même structure avec une conservation de l'intensité relative entre les différents pics (figure 2.3). Les énergies cinétiques des photoélectrons mesurées sont en adéquation avec les énergies de liaison obtenues dans la littérature pour une excitation à 21 eV : 8.0 (HOMO), 9.0 (HOMO-1) et 9.9 eV (HOMO-2).

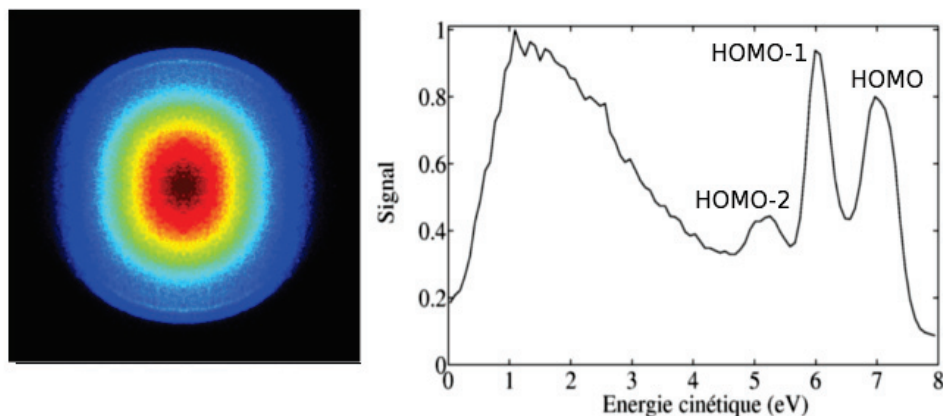


FIGURE 2.3 – Gauche : Image de la distribution de vitesse des photoélectrons de NaI pour une excitation XUV de 15 eV. Droite : Spectre de photoélectrons extrait de l'image VMI de gauche. Les trois pics aux énergies cinétiques inférieures à 11eV correspondent aux contributions des orbitales HOMO (8 eV), HOMO-1 (9 eV) et HOMO-2 (10 eV)

L'utilisation du VMI nous donne accès à la distribution angulaire de ces 3 orbitales en fonction de l'énergie d'excitation (figure 2.4). On observe une variation de β similaire pour les 2 orbitales π avec une anisotropie qui augmente en fonction de l'énergie de photon et une anisotropie proche de 0 pour l'orbitale σ qui reste stable ou évolue très faiblement en fonction de l'énergie de photons.

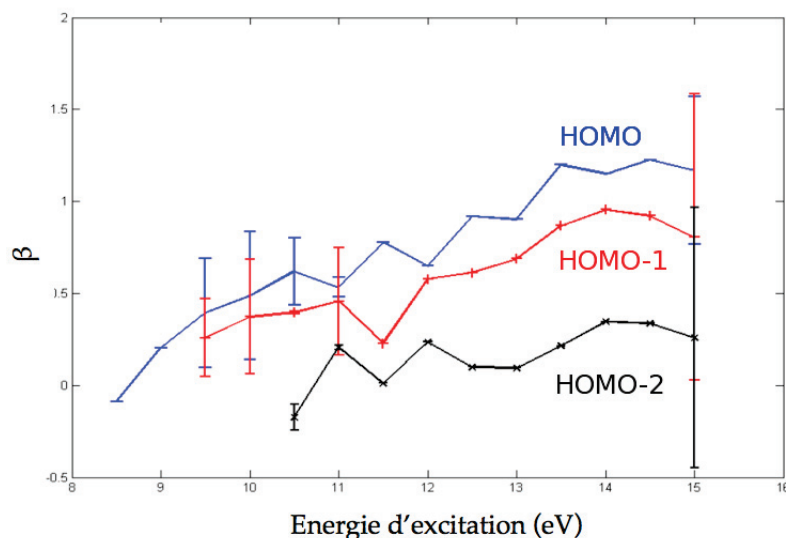


FIGURE 2.4 – Paramètre d’asymétrie β mesuré en fonction de l’énergie d’excitation pour les 3 photoélectrons provenant des orbitales HOMO (courbe bleue), HOMO-1 (courbe rouge) et HOMO-2 (courbe noire) de NaI.

2.3.2 SF₆

Les études synchrotron effectuées sur la molécule SF₆ ont mis en évidence une structure électronique claire : les contributions des orbitales HOMO jusqu’à HOMO-4 sont parfaitement discernables les unes des autres et sont identifiées par les états cationiques dans lesquels le système peut être laissé après ionisation. Les transitions HOMO à HOMO-4 vers le continuum sont identifiées par les états X^2T_{1g} , A^2T_{1u} et B^2T_{2u} (dégénérées), C^2E_g , D^2T_{2g} et E^2T_{1u} respectivement [3]. Il est de plus possible de distinguer la structure vibrationnelle de certains de ces pics et particulièrement E^2T_{1u} (HOMO-4).

Les mesures que nous avons effectuées à l’aide du VMI rendent fidèlement compte de la structure électronique mais aussi de la structure vibrationnelle de E^2T_{1u} (figure 2.5). Il est donc possible d’extraire l’information de la distribution angulaire des photoélectrons avec une résolution d’une cinquantaine de meV. Les résultats obtenus (figure 2.6) indiquent une faible variation de l’anisotropie de tous les signaux ($\Delta\beta=0.8$ au maximum) mais avec des évolutions distinctes : le signal de HOMO évolue quasi linéairement sur la plage d’énergie d’excitations quand les autres signaux présentent un ou plusieurs minima marqués. Le signal

Chapitre 2. Photoionisation de NaI , SF_6 et C_{60} par rayonnement XUV 62 et dynamiques ultrarapides de diffusion d'électrons.

de β provenant de la contribution HOMO-4 sur cette figure n'est pas assez résolu pour déterminer une tendance. L'étude du paramètre d'asymétrie pour E^2T_{1u} (HOMO-4) a été poursuivie sur la gamme d'énergie 22.4 à 23 eV pour chaque état vibrationnel (figure 2.7). On observe une variation du signal avec un minimum pour $\nu=0$ à 22.55 eV et un maximum pour les autres contributions à l'exception de $\nu=5$ qui n'apparaît pas avant 22.6 eV.

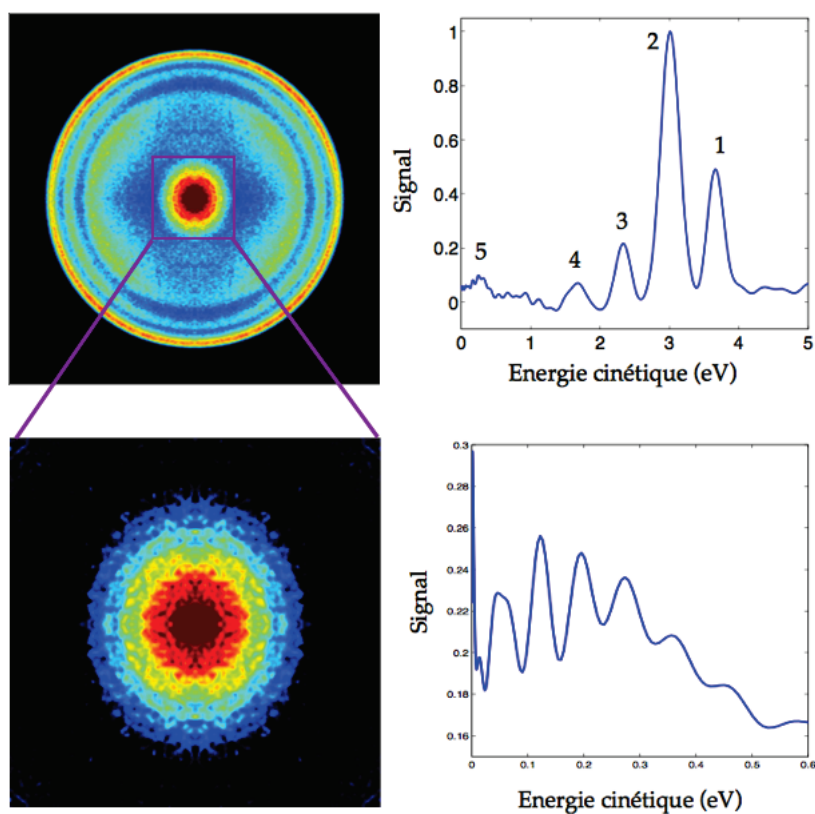


FIGURE 2.5 – Haut : Image de la distribution de vitesse des photoélectrons issus de SF_6 sous rayonnement XUV à 22.6 eV. Le spectre extrait de cette image est à sa droite. Les indices sur le spectre correspondent à l'ionisation à partir des orbitales HOMO à HOMO-4 (pics 1 à 5). Bas : Zoom sur le signal correspondant à l'ionisation de la molécule à partir de l'orbitale HOMO-4. Le spectre met en évidence la structure vibrationnelle du signal de photoélectrons.

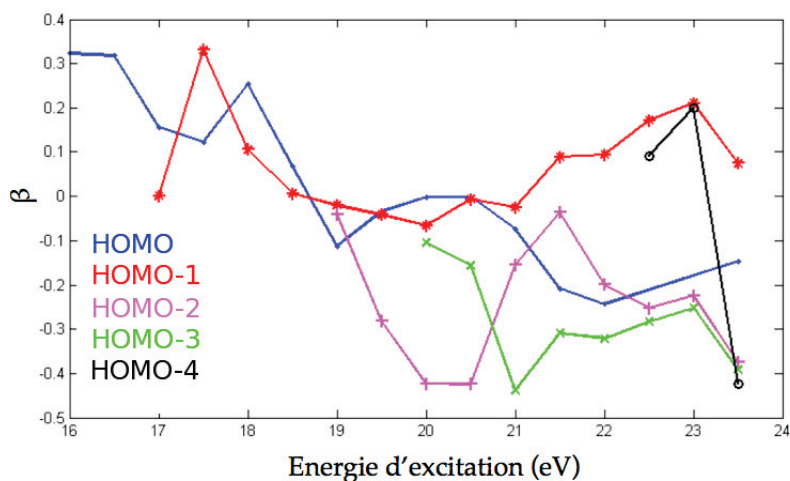


FIGURE 2.6 – Paramètre d'asymétrie β mesuré en fonction de l'énergie d'excitation pour les contributions des 5 orbitales : HOMO (courbe bleue), HOMO-1 (courbe rouge), HOMO-2 (courbe rose), HOMO-3 (courbe verte) et HOMO-4 (courbe noire) de SF_6 .

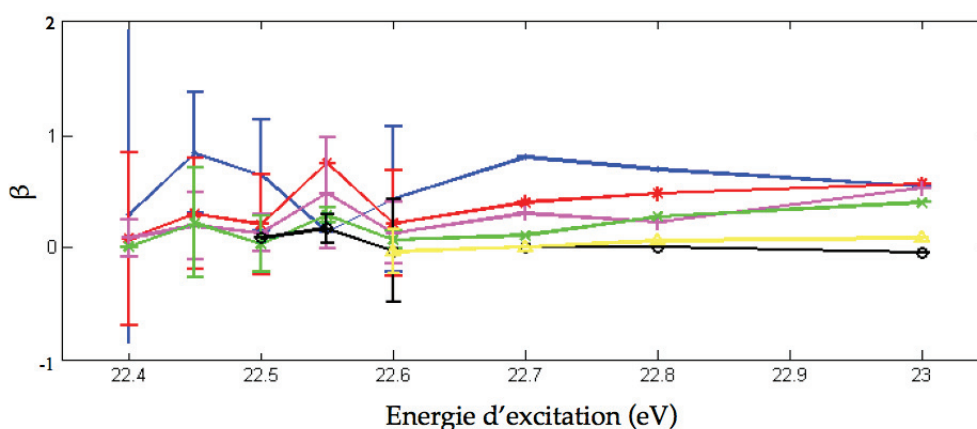


FIGURE 2.7 – Paramètre d'asymétrie β mesuré en fonction de l'énergie d'excitation pour les états vibrationnels de E^2T_{1u} (HOMO-4) : $\nu = 0$ (courbe bleue), $\nu = 1$ (courbe rouge), $\nu = 2$ (courbe rose), $\nu = 3$ (courbe verte), $\nu = 4$ (courbe noire) et $\nu = 5$ (courbe jaune).

Ces résultats obtenus sur NaI et SF_6 mettent en évidence l'intérêt et l'efficacité du dispositif VMI sur la ligne de lumière synchrotron I3 du MAXLab pour obtenir des spectres de photoélectrons résolus en angle. Nous avons la possibilité de mesurer

ce spectres avec une résolution (séparation des pics vibrationnels) équivalente aux mesures déjà effectuées en temps de vol, ceci combiné à une mesure angulaire complète de toutes les contributions du spectre de photoélectrons.

L'analyse théorique de ces résultats est en cours sous la direction de Sophie Canton en collaboration avec Fernando Martin. L'étude au seuil de photoionisation de molécules est une contrainte très forte sur les modèles théoriques car cette région d'excitation est fortement structurée.

2.3.3 C₆₀

La molécule de C₆₀ a suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années à cause de ses propriétés chimiques et physiques particulières et de sa symétrie quasi-sphérique. Les mécanismes de relaxation de ce système sont riches et passent par des processus de fragmentation préférentiellement par perte de C₂ aux processus d'ionisation que ce soit statistiques (suite à une thermalisation électronique ou électrons-ions) ou cohérents (émission directe, autoionisation). L'excitation par photons XUV met en évidence une des propriétés les plus intéressantes du fullerène, à savoir la manifestation d'un caractère quasi-métallique du système (délocalisation des les électrons de valence sur toute la surface du fullerène). Ce comportement entraîne l'existence d'une large résonance plasmon de surface vers 20 eV [4,5], c'est-à-dire bien au dessus du seuil d'ionisation qui se trouve à 7,6 eV. Elle correspond à une excitation collective des électrons de type π délocalisés par rapport à la cage ionique. La première prédiction de cette résonance dans le C₆₀ fut donnée par Bertsch et al. en 1991 [6] dans la cadre de la théorie de la réponse linéaire. Le temps de vie du plasmon est estimé à une femtoseconde à partir de sa largeur spectrale de 2 eV et correspond donc à des dynamiques électroniques à l'échelle attoseconde. En conséquence cette résonance peut être excitée et donner lieu à une ionisation de la molécule. Je présente dans cette partie les résultats obtenus en spectroscopie XUV de photoélectrons sur une gamme d'énergie de photons de 14 à 25 eV, autour de la résonance plasmon.

La figure 2.8 présente l'image de distribution de vitesses des photoélectrons pour une énergie d'excitation de 20 eV ainsi que le spectre d'énergie de photoélectrons correspondant. On peut y distinguer une structure bien définie aux hautes énergies cinétiques >8 eV puis une distribution plus complexe aux énergies plus basses. Les pics à 12,5 et 11,2 eV correspondent à l'ionisation d'électrons provenant des orbi-

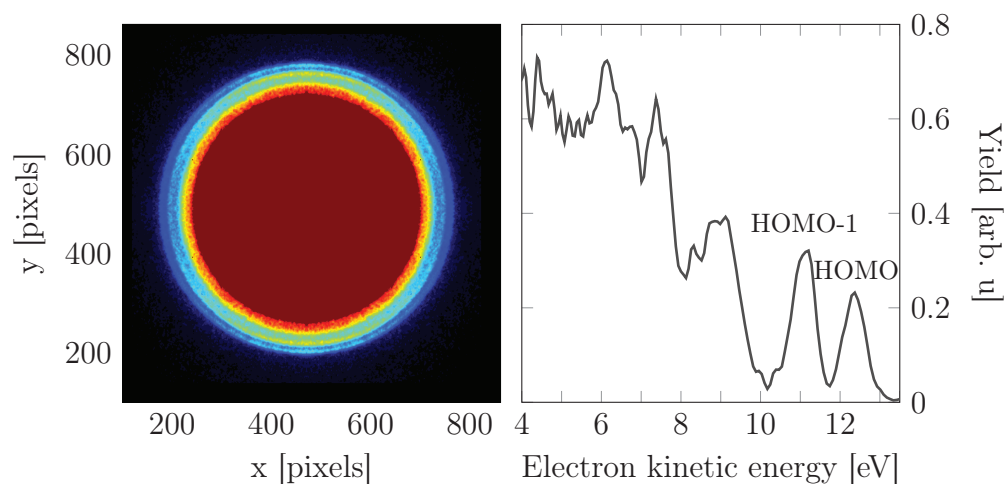


FIGURE 2.8 – *Projection 2D de la distribution de vitesse des photoélectrons (gauche) et spectre d'énergie cinétique des photoélectrons intégré angulairement correspondant pour la molécule C_{60} et mesuré à une énergie de photon de 20 eV.*

tales monoélectroniques HOMO (état 6hu) et HOMO-1(états 10hg et 6gg car ces orbitales sont dégénérées) comme il a été identifié par T. Liebsch et al. [7]. Il s'agit d'orbitales moléculaires de type π délocalisées autour de la cage du C_{60} . La molécule absorbe aussi à partir d'orbitales plus profondes de type σ localisées au niveau des liaisons entre les atomes de carbone sur la cage du C_{60} . Le troisième pic identifiable à 8.5 eV correspond à des transitions à partir d'orbitales σ . Entre 0 et 8 eV la structure plus complexe du spectre est due à un ensemble de mécanismes différents pouvant conduire à l'ionisation : il y a bien évidemment les canaux d'ionisation directe à partir d'orbitales plus profondes mais aussi d'autres mécanismes de redistribution d'énergie menant à l'ionisation dans un second temps. Cette hypothèse semblerait validée par l'apparente isotropie du signal dans cette région d'énergie cinétique.

La deuxième information importante que l'on peut extraire de ces images est la distribution angulaire pour chaque énergie d'excitation. En comparant les images à différentes énergies d'excitation ω (figure 2.9), nous pouvons distinguer une variation de la distribution angulaire des anneaux HOMO et HOMO-1. Pour plus de clarté, la distribution angulaire des pics HOMO et HOMO-1 est reportée sur la figure 2.10 pour les énergies d'excitation 19, 20 et 21 eV sur laquelle on observe clairement une diminution de l'anisotropie à 20 eV.

La variation est plus visible dans le cas de la HOMO-1 car le rapport signal sur

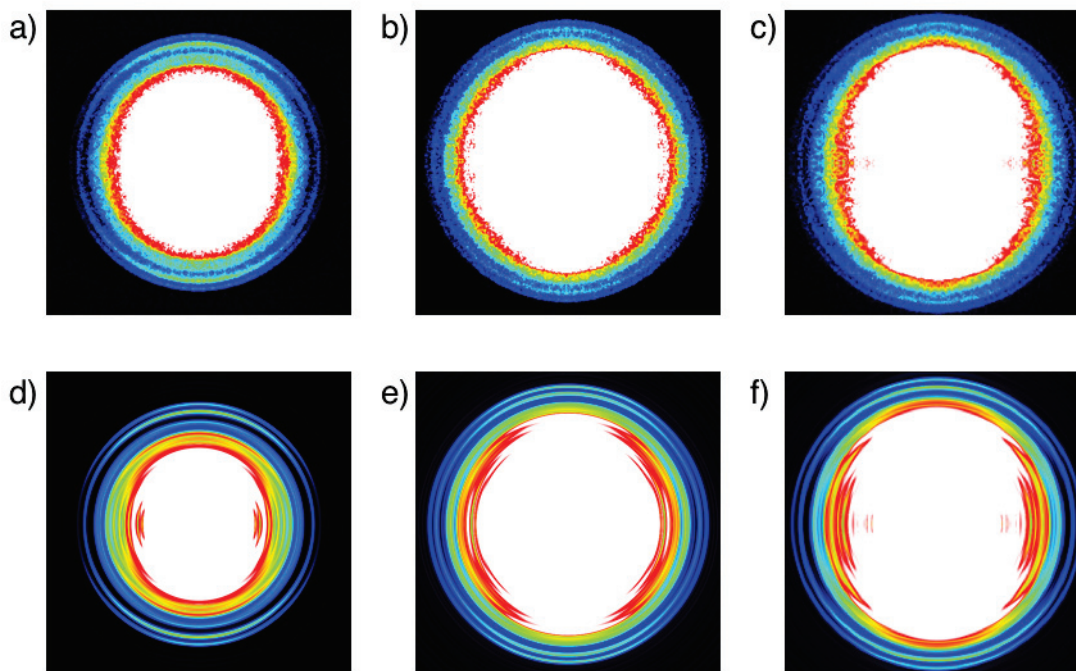


FIGURE 2.9 – Images de la distribution de vitesses de photoélectrons du C₆₀. Les images ont été prises pour des énergies de photons de 19 eV a), 20 eV b) et 21 eV c). Les images d), e) et f) correspondent aux inversions des images a), b) et c). Le centre de chaque image est saturé pour faire ressortir les anneaux correspondant aux orbitales HOMO et HOMO-1.

bruit est plus élevé. Néanmoins après inversion des images il apparaît dans les deux cas que le contraste entre le signal perpendiculaire et parallèle à la polarisation du champ laser diminue à 20 eV puis ré-augmente ensuite.

En ce qui concerne le centre des images, c'est-à-dire pour des énergies inférieures à celle de l'anneau "HOMO-1", la distribution angulaire est globalement isotrope. Ce type d'expérience ne nous permet pas de distinguer des dynamiques aux temps "longs" (comme des processus d'autoionisation thermoélectronique dont les durées sont de l'ordre de plusieurs dizaines de femtosecondes) des dynamiques aux temps courts (comme l'émission directe). Les premières entraînent une isotropie de la distribution angulaire des vitesses des électrons émis. Les secondes, traduisant des processus d'émission directe, quant à elles conservent la signature de la fonction

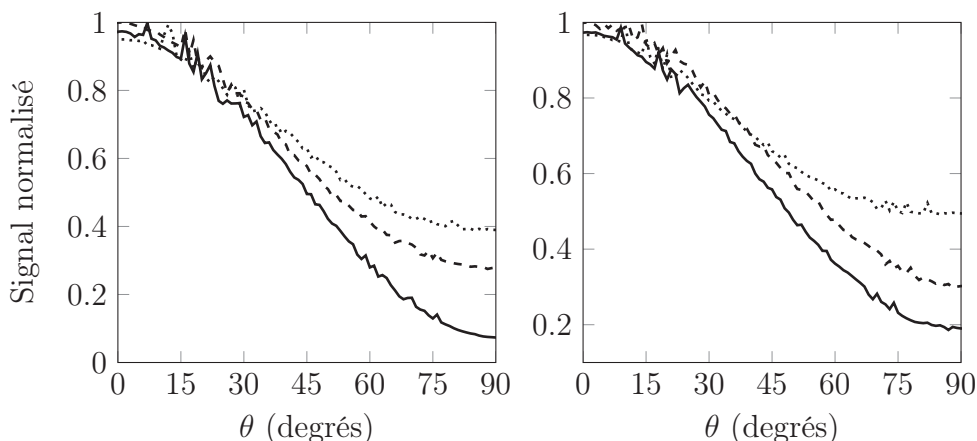


FIGURE 2.10 – *Distribution angulaire pour les pics correspondant aux orbitales HOMO (gauche), HOMO-1(droite) en fonction de l'énergie d'excitation : 19 eV (courbe pleine), 20 eV (pointillés) et 21 eV (tirets).*

d'onde initiale de l'électron et du champ électrique exciteur. Ce point sera développé plus en détail dans la partie suivante de ce chapitre. Le lecteur pourra se référer aux travaux d' E.E.B Campbell et al. [8] pour les processus d'émission thermoélectronique dans les fullerènes et en particulier dans le C_{60} .

Nous avons comparé ces résultats expérimentaux au modèle théorique représentant le C_{60} en TDDFT et développé par une équipe de collaborateurs de Toulouse menée par Eric Suraud. La particularité de ce modèle est qu'il prend en compte le potentiel ionique exact et non une approximation de type jellium qui est la plus souvent utilisée dans la littérature. Pour réduire le temps de calcul du système avec le potentiel exact, le nombre d'orientations selon lesquels le calcul doit être effectué est réduit de 180 à 5. La figure 2.11 compare la distribution de vitesses de photoélectrons théorique et expérimentale. Pour effectuer une comparaison directe, la distribution théorique est projetée en 2 dimensions, simulant l'image brute obtenue expérimentalement.

Le modèle théorique est en accord avec les résultats expérimentaux pour les pics HOMO et HOMO-1. A plus basse énergie, le signal est nettement plus structuré dans le modèle. En effet, il se limite à des processus de photoémission directe et ne tient pas compte des couplages vibrationnels (système à 0K). Par ailleurs, la distribution angulaire est plus anisotrope au centre que sur l'image expérimentale. Cet accord va nous permettre d'aller plus loin dans l'étude de la photoionisation de

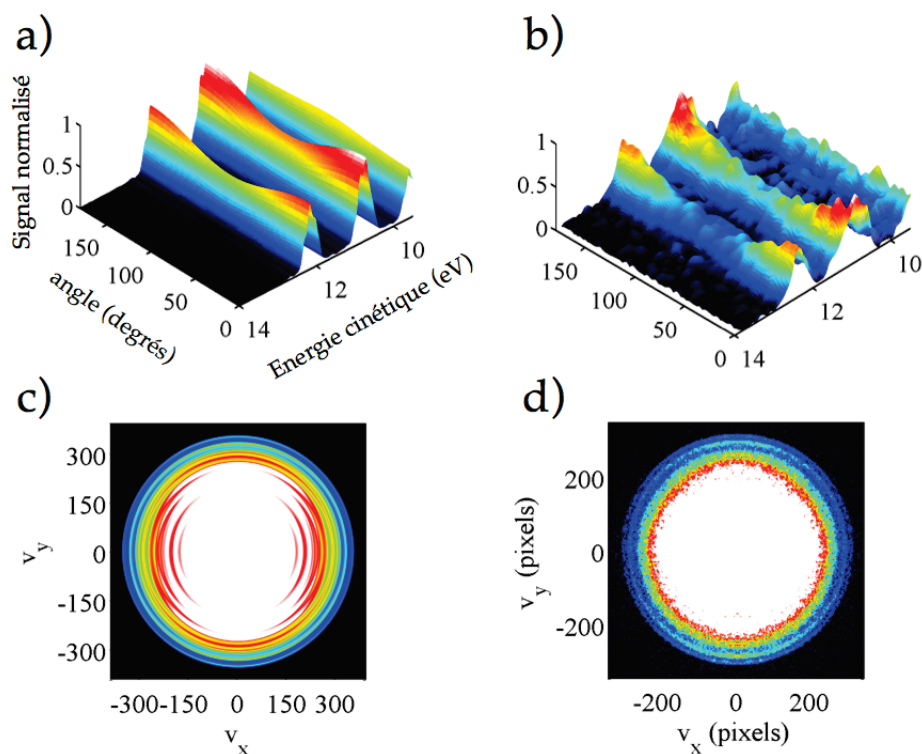


FIGURE 2.11 – Comparaison de la distribution de vitesse des photoélectrons théorique et expérimentale pour une excitation XUV de 20 eV. Haut : zoom sur les distributions de vitesses théoriques (a) et expérimentales (b) provenant des orbitales HOMO et HOMO-1. Bas : distribution de vitesses théorique totale projetée (c) et image brute expérimentale (d).

cette molécule et en particulier de simuler la variation de la distribution angulaire.

Etudions maintenant en détail l'évolution de la distribution angulaire des signaux HOMO et HOMO-1 en fonction de l'énergie de photons. L'existence d'une excitation résonante d'une molécule en parallèle d'un mécanisme d'ionisation semble entraîner une variation de la distribution angulaire des photoélectrons [9]. Il a été montré en particulier que l'existence d'une résonance plasmon au dessus du seuil de photoionisation implique une variation locale de la distribution angulaire des photoélectrons dans le cas de clusters de sodium [10]. La molécule de C₆₀ satisfait cette condition et nous observons une variation de β pour les pics HOMO et HOMO-1 du spectre de photoélectrons. La figure 2.12 illustre la variation de β autour de la résonance plasmon pour ces deux signaux. Les deux courbes théoriques (grise

et rouge) ont été calculées en TDDFT à l'aide d'une fonctionnelle de type LDA dans un modèle jellium et l'intégralité des calculs est disponible dans l'article de E. Maurat et al. [11]. L'étude complète du spectre de photoélectrons résolu en angle en fonction de l'énergie de photons au moyen de l'approche TDDFT développée par le groupe d'Eric Suraud est en cours mais nécessite un temps de calcul conséquent. Les points expérimentaux sont issus des images acquises aux différentes énergies d'excitation présentées. Pour les obtenir, les images ont été inversées puis transposées en coordonnées polaires. Nous avons ensuite appliqué un ajustement gaussien des pics HOMO et HOMO-1 résolus angulairement sur chaque image inversée nous donnant accès à l'aire des pics en fonction de θ : $A(\theta)$. Enfin nous avons ajusté chaque distribution $A(\theta)$ à l'aide de la formule 1.39 pour obtenir le paramètre β_2 de chaque pic à toutes les énergies d'excitation.

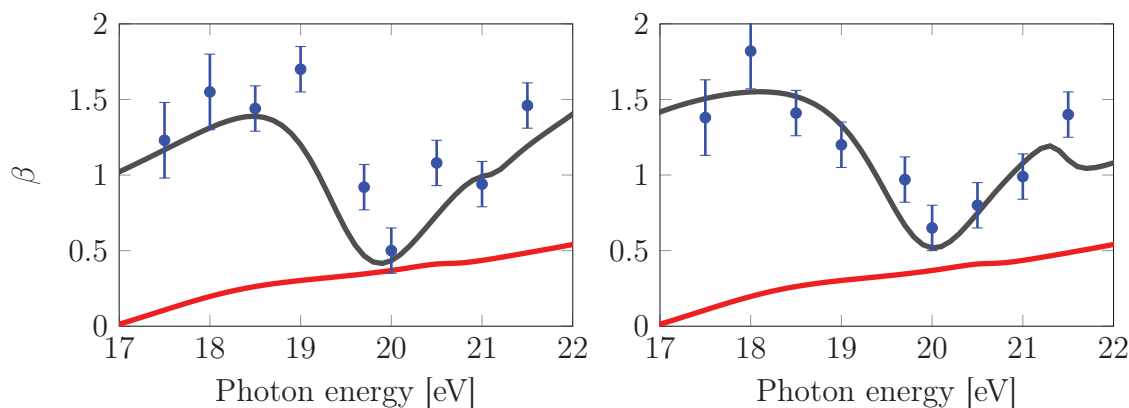


FIGURE 2.12 – Paramètre d'asymétrie β pour les orbitales HOMO (gauche) et HOMO-1 (droite). Courbes grises : β théorique calculé en TDLDA en tenant compte des interactions électroniques. Courbes rouges : β théorique calculé sans interactions électroniques. Points bleus : données expérimentales

La courbe théorique prenant en compte les interactions multiélectroniques est en accord avec les résultats expérimentaux. Ces interactions conduisent à une résonance autour de 20 eV. En d'autres termes nous observons une signature de la résonance plasmon de surface des électrons de type π du C_{60} dans les spectres de photoélectrons résolus en angle. Autour de la résonance, l'anisotropie augmente et atteint un minimum à la résonance. Ce minimum se rapproche de la distribution angulaire sans plasmon.

L'influence de la résonance plasmon apparaît dans la variation de β pour les deux signaux HOMO et HOMO-1. Pour pouvoir aller plus loin dans la compréhension du processus, nous allons discuter du mécanisme dans un modèle simplifié basé sur la géométrie du C₆₀. Ce modèle analytique nous permettra de déduire une interprétation simple du processus physique en terme de diffusion d'électrons dans un potentiel modifié par le plasmon.

2.4 Simulation du comportement de la distribution angulaire des photoélectrons de C₆₀ autour de la résonance plasmon

Lorsque le C₆₀ absorbe un photon XUV, le processus de photo-excitation est déterminé par les interactions complexes des 240 électrons de valence de la molécule avec la lumière incidente conduisant aux mécanismes de photoémission et de résonance plasmon [12]. Sans résoudre le problème à N-corps, il est possible de simuler les effets de ces interactions complexes en introduisant un Hamiltonien effectif \hat{H}_{eff} :

$$\hat{H}_{eff} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p + \hat{H}_L \quad (2.1)$$

En première approximation, nous considérons l'effet de la résonance plasmon sur le mécanisme d'ionisation en introduisant une correction \hat{H}_p au Hamiltonien moléculaire monoélectronique sans champ extérieur \hat{H}_0 . \hat{H}_L représente, lui, l'interaction du système avec la lumière synchrotron dans l'approximation dipolaire électrique. La correction \hat{H}_p correspond à l'effet moyenné des électrons collectivement excités et est représentée par un potentiel d'écrantage V_{scr} .

Nous allons voir comment interpréter la variation de distribution angulaire des pics HOMO et HOMO-1 observée en termes d'interactions électroniques entre l'électron photo-émis et ceux participant à la résonance plasmon dans C₆₀. Le problème sera traité selon deux approches. Dans la première, V_{scr} interviendra comme un effet d'écrantage du potentiel électrique extérieur (synchrotron) alors que dans la seconde approche V_{scr} sera traité comme une correction au potentiel moléculaire sur lequel le photoélectron va diffuser. On notera que l'approximation de la symétrie sphérique du système facilitera la modélisation du potentiel d'écrantage ainsi que la représentation des états électroniques impliqués dans le processus d'ionisation.

2.4.1 Modélisation de la résonance plasmon dans C_{60}

2.4.1.1 Transition électronique et résonance plasmon

Une résonance plasmon est une oscillation collective et cohérente d'électrons qui apparaît dans les métaux. Le caractère quasi-métallique du C_{60} autorise l'existence de ce type d'états dans le système. Dans le cas précis de la résonance à $\omega = 20eV$ du C_{60} , ce sont les électrons de type π (délocalisés autour de la cage ionique) qui contribuent. Les électrons initialement sur les orbitales π HOMO et HOMO-1 sont donc naturellement impliqués. Nous observons expérimentalement à la fois l'émission directe d'électrons provenant de ces deux orbitales et l'augmentation de la photoionisation à la résonance, c'est à dire autour de 20 eV (figure 2.13).

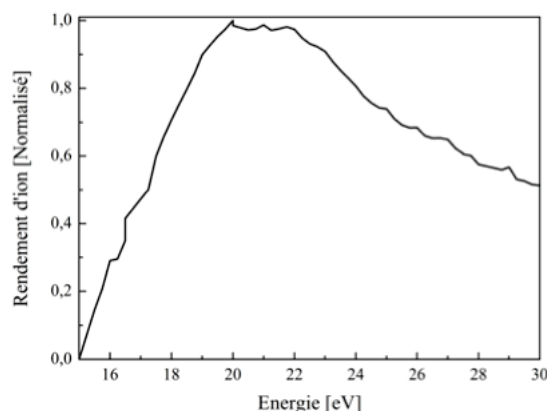


FIGURE 2.13 – *Rendement d'ions en fonction de l'énergie d'excitation.*

On soulignera que le mécanisme de résonance plasmon est un processus classique dans le sens où il relève principalement des interactions entre les électrons et la cage ionique. Toutefois l'interaction entre les électrons modifie les propriétés de la résonance. A cause de cette nature électrostatique et classique, la résonance peut être modélisée analytiquement en première approximation sans recourir à des outils numériques comme la TDDFT.

2.4.1.2 Champ moyen

Pour traiter l'influence du plasmon sur les électrons émis, nous allons nous placer dans le cas d'un électron actif évoluant à partir de son orbitale initiale dans l'état fondamental de la molécule jusqu'au continuum. Dans ce contexte, les interactions

**Chapitre 2. Photoionisation de NaI, SF₆ et C₆₀ par rayonnement XUV
72 et dynamiques ultrarapides de diffusion d'électrons.**

peuvent être remplacées par V_{scr} et il s'agit d'un potentiel moyen à courte portée spatiale. J. U Andersen et E. Bonderup [13] ont présenté une forme analytique et classique de ce potentiel dans le cas du C₆₀ basée sur le modèle de Drude d'un gaz d'électrons libres situé dans une couronne de symétrie sphérique contenant la distribution ionique :

$$V_{scr}(\omega, r, \theta) = \begin{cases} (E_0 - E_i)r\cos(\theta) & r < R1 \\ (Ar + Br^{-2})\cos(\theta) & R1 \leq r \leq R2 \\ (pr^{-2})\cos(\theta) & r > R2 \end{cases} \quad (2.2)$$

Avec A, B, E_i et p proportionnels à E_0 l'amplitude du champ extérieur (champ électrique des impulsions synchrotron) et à la polarisabilité $\alpha(\omega)$. $R1$ et $R2$ constituent les limites classiques de la cage du C₆₀ et valent respectivement 5.53 et 7.91 u.a. Ce potentiel peut être écrit sous la forme :

$$V_{scr}(\omega, r, \theta) = \begin{cases} E_0\alpha(\omega)f(r)\cos(\theta) & r \geq R1 \\ E_0(1 - \alpha(\omega))f(r)\cos(\theta) & r < R1 \end{cases} \quad (2.3)$$

La polarisabilité $\alpha(\omega)$ s'écrit :

$$\alpha(\omega) = R_2^2 \frac{(1 - \xi)(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{(\varepsilon + 2)(2\varepsilon + 1) - 2\xi(\varepsilon - 1)^2} \quad (2.4)$$

Où $\xi = (R_1/R_2)^3$ et ε est la fonction diélectrique définie par la formule

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.5)$$

Avec ω_p la résonance plasma pour un gaz d'électrons libres dans la couronne d'une sphère d'épaisseur $dr = R_2 - R_1$, ω l'énergie d'excitation et γ une constante d'amortissement égale à la largeur spectrale de la résonance plasmon.

Dans cette description, l'interaction de tous les électrons avec le champ laser XUV se réduit donc à la transition d'un électron dans le continuum à l'aide du champ lumineux écranté par le potentiel V_{scr} . Ce modèle simple va nous permettre de relier la distribution angulaire β des photoélectrons HOMO et HOMO-1 aux dynamiques multiélectroniques.

2.4.2 Signature de la polarisabilité α de la molécule dans la distribution angulaire de photoélectrons

2.4.2.1 Section efficace de photoionisation

En électrodynamique classique, lors de l'interaction entre un champ électromagnétique et une nanoparticule donnant lieu à une résonance plasmon, la partie imaginaire de $Im[\alpha(\omega)]$ de la polarisabilité est proportionnelle à la section efficace de photoabsorption du champ incident et sa partie réelle $Re[\alpha(\omega)]$ représente la diffusion de ce même champ électromagnétique par le système. Si il est théoriquement possible d'accéder aux propriétés du champ XUV après interaction, en regardant la transmission pour déterminer $\alpha(\omega)$, plusieurs problèmes surgissent dans une expérience comme celle que nous avons effectué : le faible flux de photons (10^{12} photons/s) ainsi que la faible densité de matière générée sous forme gazeuse rendent difficile l'accès à des variations dans la transmission du faisceau XUV.

Néanmoins, parce que la résonance plasmon se trouve au dessus du seuil d'ionisation, toute excitation à ces énergies aura pour conséquence l'émission d'un électron. Nous pouvons donc affirmer que les sections efficaces d'absorption $\sigma_{abs}(\omega)$ et de photoionisation $\sigma_{photoemiss}(\omega)$ sont proportionnelles pour les processus d'émission directe comme c'est le cas pour les pics HOMO et HOMO-1. Ceci revient à dire que $\sigma_{photoemiss}(\omega) \propto Im[\alpha(\omega)]$.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la section efficace peut être dérivée pour obtenir la section efficace différentielle. En nous basant sur la formulation quantique de la section efficace (formule 1.38) il est possible de réécrire la section efficace différentielle et d'identifier le paramètre β dans le développement.

2.4.2.2 Distribution angulaire : le paramètre d'asymétrie β traduit la diffusion d'électrons

Le paramètre β peut être développé à partir de l'expression de la section efficace d'ionisation d'une orbitale (n,l) dans un potentiel à symétrie sphérique en approximation dipolaire et il sera noté $\beta_{n,l}$. Nous ne considérons pas les ordres supérieurs $\beta_{3,4,\dots}$ car nous restons dans le cadre de l'approximation dipolaire pour une ionisation à un photon. Le développement de la section efficace différentielle pour l'ionisation d'un électron de l'orbitale n,l nous permet d'écrire le paramètre $\beta_{n,l}$ comme :

$$\beta_{n,\ell}(\omega) = \frac{(\ell + 2)|d_{\ell+1}|^2 + (\ell - 1)|d_{\ell-1}|^2 + 6\sqrt{\ell(\ell + 1)}\text{Re}[d_{\ell+1}d_{\ell-1}^*e^{i(\Delta_{\ell+1}-\Delta_{\ell-1})}]}{(2\ell + 1)(|d_{\ell+1}|^2 + |d_{\ell-1}|^2)} \quad (2.6)$$

$$\text{avec } d_{\ell\pm 1} = \langle \psi_{\varepsilon,\ell\pm 1} | \hat{V}_{XUV} | \psi_{n,\ell} \rangle \quad (2.7)$$

Où $d_{\ell\pm 1}$ est le moment de transition dipolaire réduit de l'orbitale initiale $\psi_{n,\ell}(r, \theta)$ vers la fonction d'onde du continuum $\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}(r, \theta)$. $\Delta_{\ell\pm 1}$ correspond à la phase de diffusion de l'onde partielle $\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}(r, \theta)$ dans le potentiel moléculaire. \hat{V}_{XUV} est l'opérateur dipolaire électrique du champ XUV. Cette notation n'est valable que dans un formalisme d'ondes stationnaires.

Nous pouvons réécrire β sous la forme :

$$\beta_{n,\ell}(\omega) = \underbrace{\frac{(\ell + 2)}{(2\ell + 1)}}_{(a)} - \underbrace{\frac{3|d_{\ell-1}|^2}{(2\ell + 1)(|d_{\ell+1}|^2 + |d_{\ell-1}|^2)}}_{(b)} + \underbrace{\frac{6\sqrt{\ell(\ell + 1)}\text{Re}[d_{\ell+1}d_{\ell-1}^*e^{i(\Delta_{\ell+1}-\Delta_{\ell-1})}]}{(2\ell + 1)(|d_{\ell+1}|^2 + |d_{\ell-1}|^2)}}_{(c)} \quad (2.8)$$

Le premier terme (a) est constant en fonction de l'énergie ω . Le second (b) correspond à l'effet des moments de transition et (c) représente l'interférence entre les deux ondes partielles.

Dans le cas simple de l'hydrogène, la transition s'effectue à partir d'une orbitale s ($\ell=0$) vers un seul état du continuum de moment angulaire $\ell=1$. $\beta_{1,0}$ se résume donc au terme (a) et vaut 2. L'évolution de β en fonction de l'énergie dans tous les autres cas dépend de (b) et de (c).

Pour tenir compte des interactions avec les autres électrons nous introduisons le potentiel d'écrantage défini par l'équation (2.3) dans le moment de transition dipolaire (équation (2.7)). L'électron étant émis à partir de la cage ionique et correspondant à HOMO ou HOMO-1 (deux orbitales de fort moment angulaire ℓ), il est possible de négliger la partie du potentiel pour $r < R_1$. La forme de V_{scr} se réduit alors à $E_0\alpha(\omega)f(r)\cos(\theta)$. Nous considérons l'approximation dipolaire électrique toujours valide dans ce cas.

$$d_{\ell\pm 1} = \langle \psi_{\varepsilon,\ell\pm 1} | (\hat{V}_{laser} + \hat{V}_{scr}) | \psi_{n,\ell} \rangle \quad (2.9)$$

En développant $|d_{\ell\pm 1}|^2$, nous avons :

$$|d_{\ell\pm 1}|^2 \propto \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle^2 + 2Re[\alpha] \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{f}(r) | \psi_{n, \ell} \rangle + |\alpha|^2 \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{f}(r) | \psi_{n, \ell} \rangle^2 \quad (2.10)$$

Pour $\langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle^2 \gg |\alpha|^2 \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{f}(r) | \psi_{n, \ell} \rangle^2$. L'équation (2.10) se réduit à :

$$|d_{\ell\pm 1}|^2 \propto \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle^2 + 2Re[\alpha] \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{f}(r) | \psi_{n, \ell} \rangle \quad (2.11)$$

$$|d_{\ell\pm 1}|^2 \propto a_{\pm}^2 + 2Re[\alpha] a_{\pm} b_{\pm} \quad (2.12)$$

avec $a_{\pm} = \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{r} | \psi_{n, \ell} \rangle$ et $b_{\pm} = \langle \psi_{\varepsilon, \ell\pm 1} | \hat{f}(r) | \psi_{n, \ell} \rangle$.

En injectant (2.12) dans (2.8) nous obtenons une expression de β en fonction de $Re[\alpha]$:

$$(b) = \frac{3|a_-|^2 + 6Re[\alpha]a_-b_-}{(2\ell + 1)(|a_+|^2 + |a_-|^2 + 2Re[\alpha](a_+b_+ + a_-b_-))} \quad (2.13)$$

Qui peut être réécrite en effectuant le développement de Taylor autour de la résonance (i.e. : at $Re[\alpha] \rightarrow 0$).

$$(b) = \frac{1}{(2\ell + 1)} \left[\left(\frac{3|a_-|^2}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)} \right) + \left(\frac{6a_-b_-}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)} - \frac{6|a_-|^2(a_+b_+ + a_-b_-)}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)^2} \right) Re[\alpha] + \left(\frac{24(a_+b_+ + a_-b_-)^2|a_-|^2}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)^3} - \frac{12a_-b_-(a_+b_+ + a_-b_-)}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)^2} \right) Re[\alpha]^2 \right] \quad (2.14)$$

Considérant que les coefficients de $Re[\alpha]$ dans le second terme et de $Re[\alpha]^2$ dans le troisième sont du même ordre de grandeur, on peut écrire :

$$(b) = X + Y Re[\alpha]^2 \quad (2.15)$$

$$\text{avec } X = \frac{1}{(2\ell + 1)} \left(\frac{3|a_-|^2}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)} \right)$$

$$\text{et } Y = \frac{1}{(2\ell + 1)} \left(\frac{24(a_+b_+ + a_-b_-)^2|a_-|^2}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)^3} - \frac{12a_-b_-(a_+b_+ + a_-b_-)}{(|a_+|^2 + |a_-|^2)^2} \right)$$

Le même développement sur le terme (c) de l'équation (2.8) donne une expression similaire mais le terme croisé $d_{\ell+1}d_{\ell-1}$ fait apparaître une contribution de la partie imaginaire de α . Nous pouvons donc exprimer l'expression complète de β comme :

$$\beta_{n,\ell}(\omega) \sim \beta_{n,\ell}^{ext}(\omega) + \beta_{n,\ell}^{scr}(\omega) Re[\alpha]^2 + f(Im[\alpha(\omega_0)]) \quad (2.16)$$

avec $f(Im[\alpha(\omega_0)])$ une fonction de la partie imaginaire de α et ω_0 la fréquence de résonance à 20 eV. Cette expression fait donc correspondre la distribution angulaire des photoélectrons avec $Re[\alpha(\omega)]^2$ au premier ordre d'approximation. Dans le cas où le potentiel d'écrantage est négligeable (excitation hors résonance), l'équation (2.16) se résume à $\beta_{n,\ell}^{ext}(\omega)$ qui est simplement l'expression (2.6) en utilisant le moment de transition dipolaire sans écrantage (2.7).

En toute rigueur, la formulation de β est plus complexe mais l'équation (2.16) permet de donner une interprétation simple de l'effet en première approximation. Cette formulation montre que l'idée intuitive de relier la section efficace de photoionisation et la distribution angulaire des photoélectrons à respectivement $Im[\alpha(\omega)]$ et $Re[\alpha(\omega)]$ est justifiée. En utilisant les formules (2.6) et (2.9), il est possible de calculer la variation de β avec le potentiel V_{scr} écrantant le champ électrique lumineux. La figure 2.14 illustre la variation de β lorsque l'écrantage est introduit.

Dans le cas où $V_{scr}=0$, on observe une évolution du paramètre d'asymétrie caractérisée par des variations brutales autour de certaines énergies d'excitation (~ 17 eV et 88 eV). Cette évolution est due au potentiel moléculaire qui conditionne

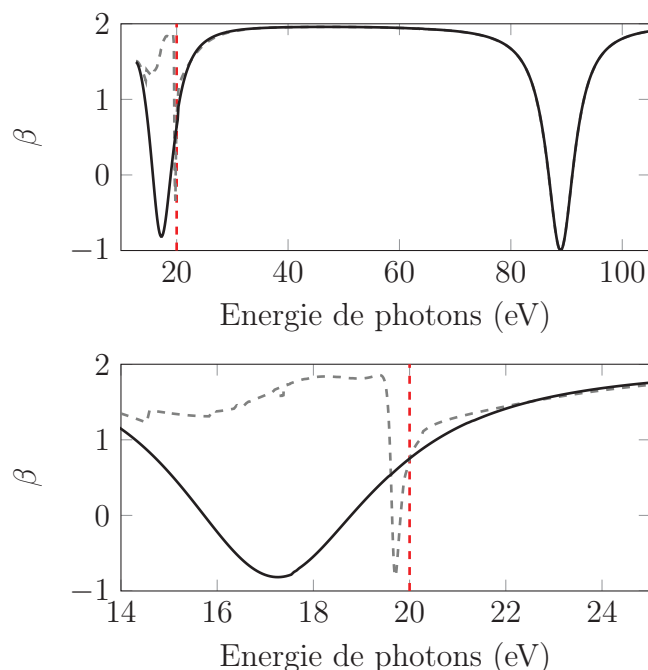


FIGURE 2.14 – Calcul du paramètre d’asymétrie β dans un système modèle en fonction de l’énergie d’excitation sans potentiel d’écrantage (courbe pleine) ou avec le potentiel d’écrantage (courbe tirets). Haut : évolution de β sur une large gamme d’énergie. Bas gauche : zoom sur la gamme d’énergie 14-25 eV.

les fonctions d’ondes $\psi_{\varepsilon, \ell \pm 1}$ et donc les éléments de transition dipolaires. L’évolution différente de $d_{\ell+1}$ et $d_{\ell-1}$ en fonction de l’énergie d’excitation conduit à l’évolution de β observée. Un changement du potentiel moléculaire entraîne un changement dans la fréquence d’apparition ainsi qu’un décalage de ces variations brutales sur une gamme d’énergie donnée. On citera par exemple les travaux de Philipp Wopperer sur les clusters de sodium (Na_8) [14] qui mettent en lumière l’influence du potentiel ionique dans la variation du paramètre d’asymétrie en fonction de l’énergie de photons.

Avec l’introduction du potentiel d’écrantage en addition du champ électrique XUV, le paramètre d’asymétrie est fortement modifié autour de la résonance plasmon. Entre 14 et 17 eV l’évolution de β est déterminée à la fois par l’influence du potentiel ionique et par celle de la résonance plasmon qui devient principale entre 17 et 22 eV. A plus haute énergie (>30 eV) la courbe grise rejoint la courbe noire, étant donné que l’énergie choisie se trouve hors résonance .

Ces résultats, issus de l’introduction du potentiel V_{scr} dans les éléments de

transition dipolaire comme un écrantage du champ laser ($H_{perturbation} = H_L + H_p$) montrent une variation claire de la distribution angulaire autour de la résonance. Nous pouvons donc conclure que la variation significative de β autour de la résonance est due aux des éléments de transition dipolaire et pas simplement au terme de déphasage $\Delta_{\ell+} - \Delta_{\ell-}$ dans les équations (2.6) ou (2.8).

2.4.3 Diffusion dans un potentiel et écrantage

La question de l'interaction entre électrons lors de l'ionisation de C₆₀ a été traitée de manière perturbative sous forme d'écrantage du champ laser, le hamiltonien du système étant écrit comme un hamiltonien moléculaire monoélectronique H_0 auquel on ajoute une perturbation H_p+H_L . On peut également traiter le problème en considérant l'effet du potentiel d'écrantage comme une modification du potentiel moléculaire. Dans ce cas, H_0 sera remplacé par H_0+H_p et le terme modifié dans le moment de transition dipolaire sera la fonction d'onde $\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}$ elle-même, solution de l'équation $(H_0+H_p)\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}=\varepsilon\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}$. L'excitation du plasmon s'effectuant par l'absorption d'un photon XUV, il est nécessaire de redéfinir le potentiel d'écrantage indépendamment du champ E_0 pour traiter la diffusion d'un électron dans le potentiel V_0+V_{scr} . Cette réécriture ne doit pas avoir d'influence sur la variation de β autour de la résonance plasmon.

2.4.3.1 Potentiel d'écrantage

La représentation la plus simple du potentiel d'écrantage dans le cas d'une résonance plasmon se base sur le dipôle électrostatique et s'écrit sous la forme $V(r) = \frac{\mathbf{d}\cdot\mathbf{r}}{r^3}$ avec $\mathbf{d} = \sum_i \mathbf{r}_i q_i$ le moment dipolaire. On notera que les calculs sont effectués et les équations formulées en unités atomiques. La modélisation est faite à partir d'un gaz d'électrons libres sur une coquille d'épaisseur R_2-R_1 ¹. Le moment dipolaire est résumé par le déplacement du centre de masse des électrons par rapport au centre de masse de la cage ionique. Les électrons de valence participant à l'oscillation collective à 20 eV sont les électrons π et sont au nombre de 60 dans le fullerène C₆₀.

Nous considérons l'absorption instantanée d'un photon ce qui correspond à la transition de l'état fondamental du système vers l'état plasmonique excité. A la résonance, l'énergie absorbée est distribuée sur les 60 électrons π . En utilisant l'équation

1. Les valeurs R_1 et R_2 ont été calculées dans le modèle TDLDA dans un jellium de Maurat et al. [11] pour le C₆₀. Ce sont les mêmes que dans la formulation de V_{scr} dans l'équation 2.2

du mouvement pour le centre de masse électronique ainsi que la loi de conservation de l'énergie, nous obtenons l'amplitude du moment dipolaire induit par l'oscillation des électrons π :

$$d = \sqrt{\frac{2N_e}{\omega_0}} \sqrt{\alpha_{eff}(\omega)} \cos(\theta) \sin\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{eff}}} \omega_0 t + \phi\right) \quad (2.17)$$

Avec $\alpha_{eff}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{\alpha(\omega_0)}$. $\alpha(\omega)$ est la polarisabilité formulée par Andersen and Bonderup pour un gaz d'électrons libres dans une coquille sphérique telle que définie avec l'équation 2.4. Le potentiel d'écrantage peut donc être écrit :

$$V_{scr}(\mathbf{r}, t, \omega) = \sqrt{\frac{2N_e}{\omega_0}} \frac{\sqrt{\alpha_{eff}(\omega)} \cos(\theta) \sin\left(\frac{1}{\sqrt{\alpha_{eff}(\omega)}} \omega_0 t + \phi\right)}{r^2} \quad (2.18)$$

A chaque demi-cycle de la résonance du champ laser et donc de la résonance plasmon, un électron peut être émis. Nous utiliserons donc par la suite une forme moyennée du potentiel dans le temps calculée sur la valeur absolue du sinus pour simplifier la discussion.

2.4.3.2 Approximation semi-classique WKB

L'effet d'un potentiel à courte portée sur un électron libre est traité par la théorie de la diffusion. Dans ce cadre, l'approximation WKB traduit l'influence de ce potentiel sur le paquet d'onde électronique en un déphasage sur les ondes partielles asymptotiques ($r \rightarrow \infty$) composant le paquet d'onde [15]. On notera que le potentiel V_{scr} n'est pas rigoureusement un potentiel à courte portée mais la phase qu'il induit converge vers une valeur finie lorsque $r \rightarrow \infty$.

En considérant le mouvement d'un paquet d'onde électronique dans un potentiel central V_0 , les fonctions d'onde partielles dans le continuum peuvent être développées sur la base d'harmoniques sphériques dû à la symétrie du potentiel. Leur partie radiale peut être exprimée sous la forme asymptotique dans le cadre de l'approximation WKB :

$$\psi_{\varepsilon, \ell}(r) \underset{r \rightarrow +\infty}{\propto} e^{i\Phi(r, \varepsilon, \omega)} \quad (2.19)$$

En résolvant l'équation de Schrödinger avec l'expression (2.19) on obtient la phase $\Phi(r, \varepsilon, \omega)$

$$\Phi(r, \varepsilon, \omega) = \int_{r \rightarrow \infty}^{\infty} \sqrt{2\varepsilon} \left(1 - \frac{V_0(r, \omega)}{2\varepsilon}\right) dr \quad (2.20)$$

Avec r_c le point de réflexion classique dû au moment angulaire ℓ de l'électron et Φ peut être écrit sous la forme $\Phi = kr + \Delta_\ell(r, \varepsilon, \omega)$. L'existence de la résonance plasmon à 20 eV ajoute un terme additionnel à l'expression (2.20). Cette contribution s'écrit

$$\phi_\ell(\varepsilon, \omega) = - \int_{r_{c,\ell}}^{\infty} \frac{V_{scr}(r, \omega)}{\sqrt{2\varepsilon}} dr \quad (2.21)$$

Et la fonction d'onde radiale réelle peut s'exprimer comme :

$$\psi_{\varepsilon,\ell} = \sin(kr + \Delta_\ell(r, \varepsilon, \omega) + \phi_\ell(\varepsilon, \omega)) \quad (2.22)$$

Avec les termes de phase $\Delta_\ell(\varepsilon, \omega)$ et $\phi_\ell(\varepsilon, \omega)$ traduisant respectivement l'effet du potentiel moléculaire et celui du potentiel correspondant à la résonance plasmon. Il est à noter que la différence de domaine d'intégration due à $r_{c,\ell}$ pour les ondes partielles considérées est faible si bien que l'on peut effectuer la simplification $\phi_{ell} \rightarrow \phi$. L'intégrale est convergente quel que soit le potentiel en r^{-n} avec $n \geq 2$ lorsque $r \rightarrow \infty$ ce qui signifie que le terme de phase correspondant est constant en $r \rightarrow \infty$ pour une énergie donnée. Il faut noter que la partie du potentiel inclus dans la phase est la partie radiale. L'approximation WKB sépare les termes dépendant de r de ceux dépendant de θ et nous résolvons l'équation de Schrödinger radiale. Cela revient à ne considérer que les trajectoires d'électrons selon l'axe de polarisation du champ électrique dans notre modèle.

On peut écrire la fonction d'onde asymptotique composée des deux ondes partielles $\ell \pm 1$ comme :

$$\Psi(r, \theta, \omega) = D_{\ell+1}(\omega) \frac{\psi_{\varepsilon,\ell+1}(r, \omega)}{r} Y_{\ell+1,0}(\theta) + D_{\ell-1}(\omega) \frac{\psi_{\varepsilon,\ell-1}(r, \omega)}{r} Y_{\ell-1,0}(\theta) \quad (2.23)$$

Avec $D_{\ell\pm 1}$ les moments de transitions dipolaires et $Y_{\ell\pm 1,0}$ les parties angulaires des ondes $\ell \pm 1$.

La fonction d'onde Ψ est déphasée d'une quantité ϕ par rapport à la même fonction d'onde sans la présence de résonance plasmon par le biais des termes $\frac{\psi_{\varepsilon,\ell\pm 1}}{r}$ ce qui n'entraîne pas de variation de β . La variation de la distribution angulaire

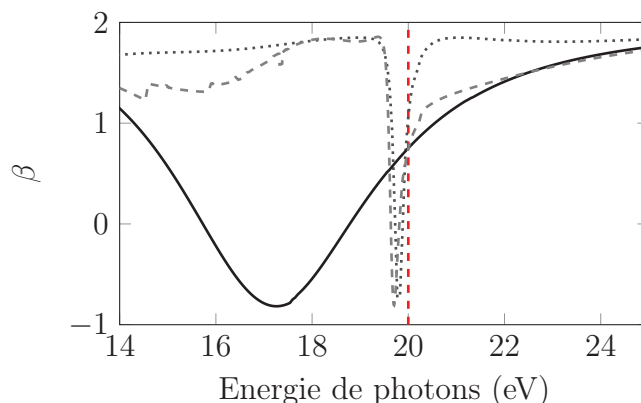


FIGURE 2.15 – Calcul du paramètre d’asymétrie β dans un système modèle en fonction de l’énergie d’excitation sans potentiel d’écrantage (courbe pleine) ou avec le potentiel d’écrantage appliqué sur le champ extérieur (courbe tirets) ou sur le potentiel moléculaire (pointillés).

a donc pour origine les moments de transition dipolaires $D_{\ell\pm 1}$, les ondes partielles déphasées $\psi_{\varepsilon, \ell\pm 1}$ intervenant aussi dans ces éléments.

On voit clairement sur la figure 2.15 que l’ajout de l’écrantage au le champ lumineux ou au potentiel moléculaire conduit à une variation marquée de β autour de la résonance. L’effet du potentiel peut être considéré soit comme un écrantage de H_L ou de H_0 . Ces deux représentations donnent des résultats similaires et peuvent être considérées comme équivalentes. Cette modélisation analytique nous donne une représentation simple des processus intervenant autour de la résonance plasmon pour les photoélectrons. La différence entre les courbes de la figure 2.12 et celles de la figure 2.15 s’explique par la représentation du potentiel moléculaire. En effet, comme il est précisé au début de cette partie, le potentiel choisi est simplifié. Il est une approximation du potentiel réel de la molécule. Cette différence se retrouve dans la phase de la fonction d’onde finale 2.22 à travers le terme $\Delta_\ell(\varepsilon, \omega)$. Ceci entraîne une différence dans le β entre le système réel et le système simplifié à la fois avec et sans plasmon. l’influence du plasmon sur la distribution angulaire des photoélectrons se traduit donc par un écrantage du champ laser dans l’équation 2.9 ou du potentiel moléculaire à travers un second terme de phase dans 2.22. La seconde représentation permet d’appréhender les effets de V_{scr} sur la dynamique d’ionisation. Dans ce schéma, le plasmon modifie la diffusion des photoélectrons par la molécule.

2.4.3.3 Relation entre la phase de diffusion et le temps de photoémission

Le déphasage d'une fonction d'onde induit par un potentiel moléculaire traduit la diffusion de cette onde sur le potentiel et la variation de cette diffusion est associée à une variation de temps. Ce concept a été développée dans les travaux [16, 17] et est nommé délai de Eisenbud-Wigner-Smith ou aussi simplement délai de Wigner. La relation qui lie la phase de diffusion au délai de Wigner s'écrit :

$$\tau_W = \frac{\partial \phi_\ell(\varepsilon, \omega)}{\partial \varepsilon} \quad (2.24)$$

Cette interprétation a récemment donné lieu à des études sur la variation du temps de photoémission d'un électron dans les atomes [18] [19] [20]. Ces travaux ont abouti à des mesures de variation de temps de photoémission de l'ordre de 20 attosecondes à partir de deux orbitales atomiques du Néon. Dans l'expérience de K.Klunder et al. [19], la comparaison portait sur l'ionisation d'électron de 2 orbitales différentes à l'aide d'un train d'impulsions attosecondes XUV dans un système pompe-sonde fs-as (IR-XUV). L'accès à la phase de diffusion du potentiel s'effectue par reconstruction de phase de photoémission après une mesure RABBITT (Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transition). La comparaison des signaux provenant de différentes orbitales permet de s'affranchir de la phase absolue des photoélectrons et de définir une différence de temps de photoémission. D'autres travaux mettent en évidence à partir de mesures Streaking l'existence d'un délai de photoémission dans les atomes [21], notamment dans le cas de l'atome d'hélium, système dans lequel les deux électrons en présence sont fortement corrélés [22, 23].

2.4.3.4 Délai de photoémission dans C₆₀

Pour valider l'interprétation de la phase ϕ en terme de temps de photoémission, nous comparons un calcul de propagation d'une particule classique et le calcul semi-classique à partir de la formule de Wigner dans un potentiel.

On considère la propagation du photoélectron sur 100 angströms pour des particules provenant des orbitales HOMO et HOMO-1. La particule classique est émise à partir de la cage ionique et subit une force induite par le potentiel d'écrantage sous sa formulation 2.18. Nous obtenons une augmentation du temps de propagation de l'électron avant la résonance plasmon et une diminution de ce

temps pour des énergies supérieures à la résonance (figure 2.16). Il est remarquable que cette variation s'effectue à l'échelle de plusieurs dizaines d'attosecondes.

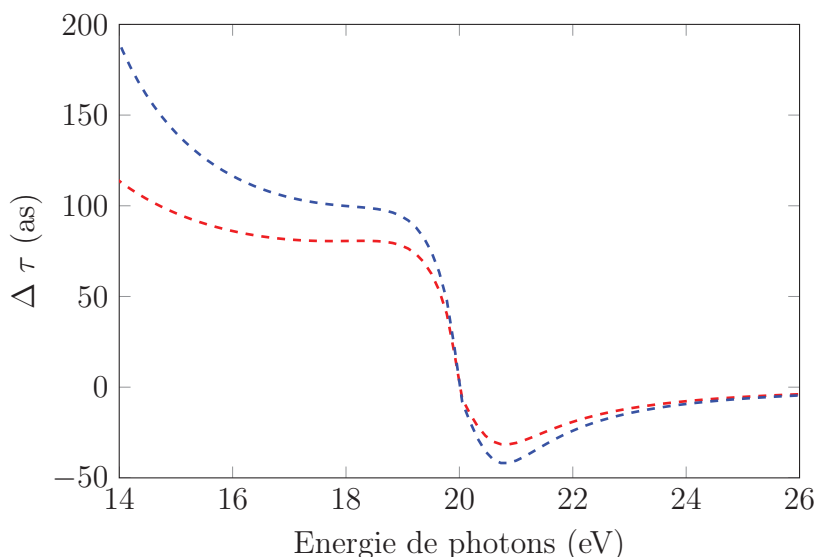


FIGURE 2.16 – *Calculs de temps de photoémission classique en fonction de l'énergie d'excitation ω pour les photoélectrons provenant des orbitales HOMO (courbe rouge) et HOMO-1 (courbe bleue) du C_{60} .*

En utilisant la relation de Wigner (2.24) nous pouvons calculer quantiquement le temps de photoémission induit par la phase accumulée dans le potentiel (2.21) (figure 2.17).

$$\tau_W = (2\varepsilon)^{-\frac{3}{2}} \int_{r_c}^{\infty} V_{scr}(r, \omega) dr \quad (2.25)$$

(Remarque : la divergence des calculs aussi bien classiques que semi-classiques aux faibles énergies de photons s'explique par le fait que le potentiel d'écrantage V_{scr} n'est pas nul à ces énergies et que l'énergie cinétique de la particule devient faible.)

Il y a donc une forte correspondance entre la notion de déphasage de l'onde électronique stationnaire par le potentiel plasmon et celle, classique, de temps de photoémission. Les variations obtenues sont en accord avec l'idée intuitive d'une

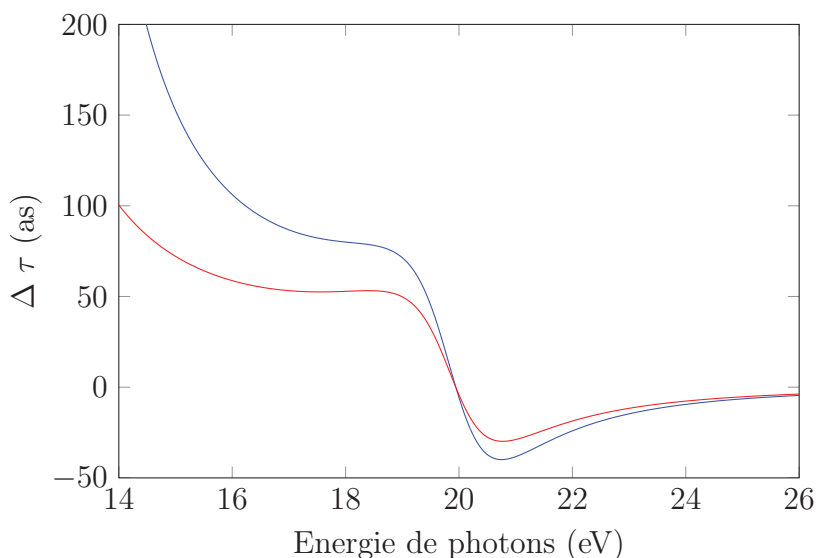


FIGURE 2.17 – *Calculs quantique de temps de photoémission en fonction de l'énergie d'excitation ω pour les photoélectrons provenant des orbitales HOMO (courbe rouge) et HOMO-1 (courbe bleue) du C₆₀.*

accélération ou d'une décélération de l'électron induite par le potentiel.

Nous avons montré que le potentiel d'écrantage induit une variation de phase interprétable en terme de temps de photoémission. Cette phase est également responsable de la variation des moments de transition dipolaires $|d|$ et donc de β .

Par conséquent, il y a un lien direct entre la variation du temps de photoémission et celle de β via l'influence du potentiel V_{scr} sur l'élément de transition dipolaire. Ceci est illustré sur la figure 2.18 dans laquelle sont résumées les correspondances entre la polarisabilité α , la variation de temps de photoémission $\Delta\tau$ et le paramètre d'asymétrie β .

Nous rappellerons que le potentiel ionique utilisé dans cette analyse ne correspond pas à une modélisation rigoureuse du potentiel réel du C₆₀. Ces calculs ont une valeur qualitative et servent à interpréter en terme de dynamiques électroniques la variation du paramètre d'asymétrie autour de la résonance plasmon. Le calcul TDLDA sur la base d'un jellium avec lequel nous avons comparé nos résultats expérimentaux est une représentation beaucoup plus fidèle du système réel et nous savons que le potentiel ionique du système influence fortement l'évolution de β . Ceci explique donc les différences observées entre les figures 2.12 et 2.18-b.3. Enfin, il est à prévoir que les calculs développés en ce moment par le groupe d'Eric Suraud

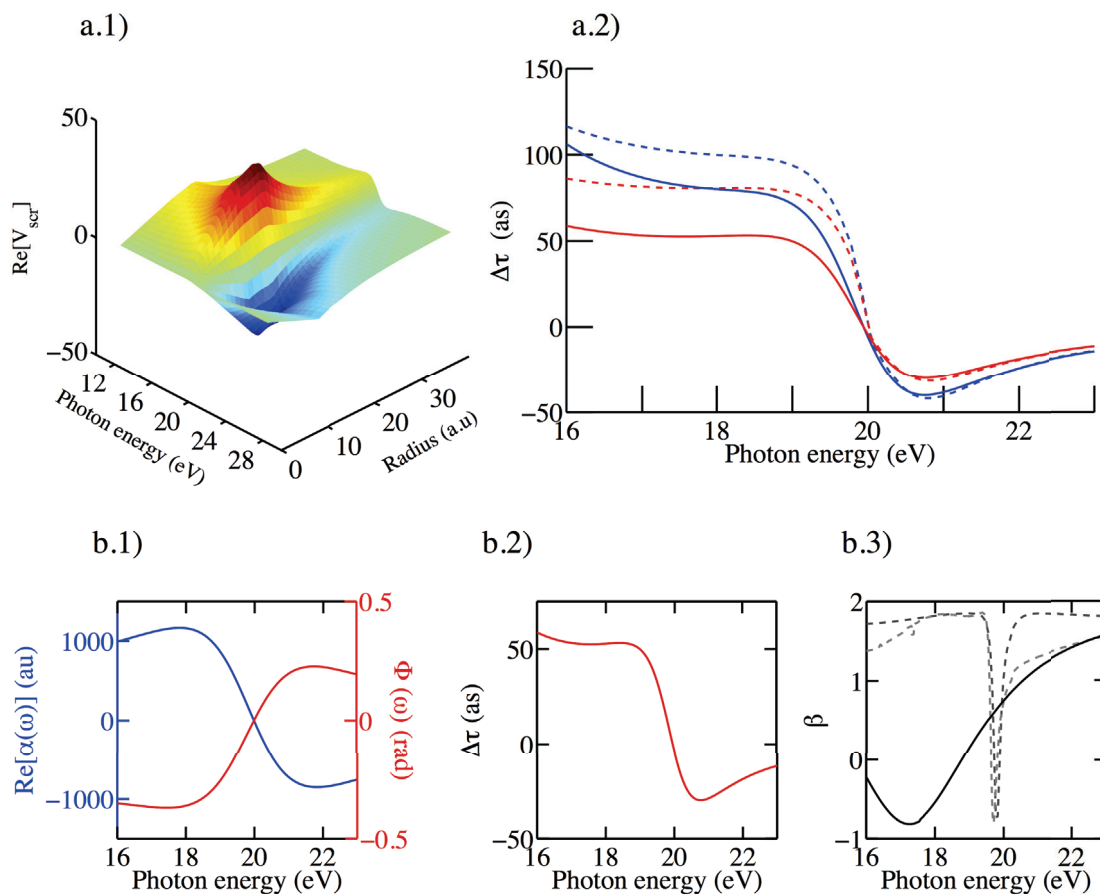


FIGURE 2.18 – Récapitulatif du processus de photoémission dans C_{60} autour de la résonance plasmon à 20 eV. Haut : (a.1) Partie réelle du potentiel d'écrantage $V_{scr}(r, \omega)$. (a.2) Variation de temps de photoémission en fonction de l'énergie en calcul classique (tirets) et quantique (trait plein). Bas : (b.1) Variation de la polarisabilité et de la phase autour de la résonance. (b.2) Variation de temps de photoémission (ici pour l'orbitale HOMO). (b.3) Modification de la distribution angulaire des photoélectrons (toujours pour l'orbitale HOMO).

à Toulouse affinent la représentation de la distribution angulaire des photoélectrons du C_{60} et mettent aussi en évidence la variation obtenue autour de la résonance plasmon. Contrairement aux autres méthodes de mesure des variations du temps de photoémission par comparaison des phases relatives entre photoélectrons, ces mesures ne donnent pas accès directement au temps mais chaque photoélectron

peut être traité indépendamment pour obtenir un temps. De plus, si le potentiel ionique n'est pas le même entre le modèle et le système réel, le bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle TDDLA nous autorisent à considérer le temps de photoémission calculé à partir de $V_{scr}(\text{TDDLA})$ comme une bonne valeur approchée de la variation du temps de photoémission dans le système C₆₀ réel.

La mesure expérimentale de ce temps de photoémission de l'ordre de plusieurs dizaines d'attosecondes est à notre portée en terme de résolution temporelle mais elle se heurte à la complexité d'un système moléculaire comme le C₆₀. En effet, la technique RABBITT permettant de mesurer les temps de photoémission relatifs pour des électrons issus de différentes orbitales atomiques ne peut pas être appliquée dans une molécule complexe. La largeur spectrale importante des impulsions attosecondes entraînerait une disparition de la structure du spectre de photoélectrons ce qui empêcherait toute mesure exploitable. Il est donc nécessaire de réfléchir à des méthodes alternatives pour contourner ce problème. Des expériences d'excitation du plasmon par collision d'électrons suivie de leur diffusion dans le potentiel peuvent par exemple être envisagées et la production contrôlée de paquets d'ondes électroniques à l'échelle de la femtoseconde laisse entrevoir la possibilité de sonder des états préalablement excités par diffraction d'électrons avec une résolution attoseconde.

2.5 Conclusion

J'ai d'abord présenté dans ce chapitre les résultats obtenus sur les molécules modèles NaI et SF₆ qui ont permis de tester les limites du VMI sur une ligne de lumière synchrotron. Ces résultats font l'objet d'une analyse en cours à Lund par Sophie Canton. La seconde partie du chapitre concerne le C₆₀. Il apparaît que le spectre de photoélectrons résolu en angle traduit la résonance plasmon à 20 eV au travers de la section efficace de photoionisation et du paramètre d'asymétrie β . Ceci montre comment les mesures en imagerie de vitesse de photoélectrons apportent des informations pertinentes sur les effets de résonance. En terme de dynamique classique, cette variation de β est également liée à une variation du temps de photoémission de l'électron à l'échelle de plusieurs dizaines d'attosecondes. Cette interprétation est validée par le concept de temps de Wigner. Ce mécanisme est

un processus général et applicable à un grand nombre de systèmes moléculaires dans le cas de résonance plasmon. La technologie le permettant, ces conclusions appellent des mesures futures résolues en temps à l'aide de systèmes pompes sonde attoseconde dont les impulsions ont des durées comparables.

Bibliographie

- [1] J. Ullrich, R. Moshhammer, R. Dörner, O. Jagutzki, V. Mergel, H. Schmidt-Böcking, and L. Spielberger. "Recoil-ion momentum spectroscopy". *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 30 :2917, 1997.
- [2] T. D. Goodman, J. D. Allen Jr., L.C. Cusachs, and G. K. Schweitzer. "The photoelectron spectra of gaseous alkali halides". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 3 :289 – 304, 1974.
- [3] D.M.P. Holland, M.A. MacDonald, P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundqvist, B. Wannberg, and W. Von Niessen. "An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of sulphur hexafluoride". *Chemical Physics*, 192 :333 – 353, 1995.
- [4] I. V. Hertel, H. Steger, J. De Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, and W. Kamke. "Giant plasmon excitation in free C₆₀ and C₇₀ molecules studied by photoionization". *Phys. Rev. Lett.*, 68 :784–787, 1992.
- [5] M.E. Madjet, H.S. Chakraborty, J.M. Rost, and S.T. Manson. "Photoionization of C₆₀ : a model study". *Journal of Physics B Atomic Molecular and Optical Physics*, 41 :105101, 2008.
- [6] G.F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek, and Y. Wang. "Collective plasmon excitation in C₆₀ cluster". *Phys. Rev. Lett.*, 67 :2690–2693, 1991.
- [7] T. Liebsch, O. Plotzke, F. Heiser, U. Hergenhahn, O. Hemmers, R. Wehlitz, J. Viefhaus, B. Langer, S.B. Whitfield, and U. Becker. "Angle-resolved photoelectron spectroscopy of C₆₀". *Phys. Rev. A*, 52 :457–464, 1995.
- [8] E.E. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, and I. Hertel. "From above threshold ionization to statistical electron emission : the laser pulse-duration dependence of C₆₀ photoelectron spectra". *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2128, 2000.
- [9] A.V. Korol and A.V. Solov'yov. "Photoionization of a strongly polarizable target". *Journal of Physics B Atomic Molecular and Optical Physics*, 42 :19, 2008.
- [10] A.V. Solov'yov, R.G. Polozkov, and V.K. Ivanov. "Many-body theory for angular resolved photoelectron spectra of metal clusters".

- [11] E. Maurat, P.A. Hervieux, and F. Lépine. "Surface plasmon resonance in C_{60} revealed by photoelectron imaging spectroscopy". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 42 :165105, 2009.
- [12] O. Frank and J.M. Rost. "From collectivity to the single-particle picture in the photoionization of clusters". *Phys. Rev. A*, 60 :392–397, 1999.
- [13] J.U. Andersen and E. Bonderup. "Classical dielectric models of fullerenes and estimation of heat radiation". *The European Physical Journal D - Atomic and Molecular and Optical and Plasma Physics*, 11 :413–434, 2000.
- [14] P.M. Wopperer, M. Dinh, E. Suraud, and P.G. Reinhard. "Frequency dependence of photoelectron angular distributions in small Na clusters". *Phys. Rev. A*, 85 :015402, 2012.
- [15] J.M. Dahlström, A. L'Huillier, and A. Maquet. "Introduction to attosecond delays in photoionization". *J Phys B At Mol Opt Phys*, 45 :183001, 2012.
- [16] E. Wigner. "Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift". *Physical Review*, 98 :145–147, 1955.
- [17] F.T. Smith. "Lifetime Matrix in Collision Theory". *Phys. Rev.*, 118 :349–356, 1960.
- [18] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A.L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C.A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A.M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V.S. Yakovlev. "Delay in photoemission.". *Science*, 328 :1658–62, 2010.
- [19] K. Klünder, J.M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R., Taïeb, and A. L'Huillier. "Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale". *Phys. Rev. Lett.*, 106 :143002, 2011.
- [20] D. Guénot, K. Klünder, C.L. Arnold, D. Kroon, J.M. Dahlström, M. Miranda, T. Fordell, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, J. Mauritsson, E. Lindroth, A. Maquet, R. Taïeb, A. L'Huillier, and A.S Kheifets. "Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in Ar". *Phys. Rev. A*, 85 :053424, 2012.
- [21] S. Nagele, R. Pazourek, J. Feist, K. Doblhoff-Dier, C. Lemell, and K. Tókési and K and J. Burgdörfer. "Time-resolved photoemission by attosecond streaking :

- extraction of time information". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 44 :081001, 2011.
- [22] R. Pazourek, J. Feist, S. Nagele, and J. Burgdörfer. "Attosecond streaking of correlated two-electron transitions in helium". *Phys. Rev. Lett.*, 108 :163001, 2012.
- [23] S. Nagele, R. Pazourek, J. Feist, and J. Burgdörfer. "Time shifts in photoemission from a fully correlated two-electron model system". *Phys. Rev. A*, 85 :033401, 2012.

Photoionisation de molécules complexes par champ laser IR intense

3.1 Introduction

L'accès à des sources laser femtosecondes intenses a ouvert la voie à l'étude de processus extrêmement non linéaires dans les atomes. La possibilité de générer un champ électrique du même ordre de grandeur que le champ atomique a permis d'explorer de nouveaux processus dans une grande variété d'atomes. L'ATI et la génération d'harmoniques d'ordre élevé en sont des exemples importants.

Ce type de mécanismes est souvent traité grâce à des modèles théoriques qui simplifient le problème à N-corps que constitue l'interaction d'un champ laser intense et d'un atome. Des exemples de ces modèles sont la théorie ADK (Ammosov-Delone-Krainov) et l'approche SFA (Strong Field Approximation). Souvent ces approximations reposent sur une hypothèse d'un seul électron actif. De manière générale, plus le nombre d'électrons impliqués dans les processus est important, moins ces approximations sont justifiées. C'est le cas d'atomes complexes et par extension de molécules.

Les études portant sur l'ionisation de systèmes moléculaires en régime non linéaire voire en champ laser intense sont assez peu communes (contrairement aux études dédiées à la fragmentation) et la compréhension des mécanismes sous-jacents reste limitée et constitue un des objectifs de la photophysique actuelle.

Ce chapitre a pour but de présenter l'étude en champ laser intense de l'ionisation de molécules complexes. Pour cela, j'ai développé à Lyon un dispositif de mesure constitué d'une source laser femtoseconde commerciale délivrant des impulsions de 25 fs à 5 kHz et une énergie de 2 mJ par impulsion, d'une source à sublimation de

molécules et d'un détecteur VMI. Nous nous intéresserons à la molécule C_{60} ainsi qu'aux bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN uracile, thymine et cytosine. Les études se concentreront sur l'interaction entre le champ laser infrarouge de quelques 10^{12} W/cm² à 10^{13} W/cm² et ces molécules et je présenterai les études théoriques développées en collaboration pour comprendre les processus dans ces systèmes complexes. Les effets en champ fort comme les processus tunnel et les mécanismes de recollision ne seront pas traités dans ce chapitre, l'intensité de saturation calculée à l'aide de la formule 1.29 vaut $\sim 3 \times 10^{14}$ W/cm², ce qui est beaucoup plus haut que les intensités auxquelles nous travaillons même si la formule n'est pas rigoureusement exacte pour une molécule. Cependant l'étude de ces molécules dans des régimes d'intensité plus élevés figurent comme une perspective tant théorique qu'expérimentale.

La première partie du chapitre est consacrée à la présentation du dispositif expérimental. La seconde se concentre sur l'étude du C_{60} en champ intermédiaire. Cette étude s'inscrit dans la continuité de la thèse précédente [1] au sein du groupe en ne se focalisant que sur les processus purement électroniques (nous ne nous intéressons pas à la fragmentation du système). Par ailleurs, la molécule de C_{60} par sa symétrie sphérique et son traitement sous forme de macro-atome dans certaines conditions constitue un bon point de départ dans l'analyse des molécules complexes et se prête à une description théorique détaillée. La troisième partie traite des bases de l'ADN pyrimidiques pour lesquelles aucune expérience complète en champ laser intense n'existait dans la littérature.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Source laser infrarouge intense

Nous disposons au sein de l'équipe d'une source laser femtoseconde amplifiée de la société Coherent permettant d'atteindre les régimes hautement non linéaires pour l'étude d'atomes et de molécules en champ fort. Le faisceau produit est ensuite focalisé dans la chambre de détection des molécules. Nous verrons aussi dans le prochain chapitre que ce type de source est compatible avec la génération de trains d'impulsions attosecondes tant par la durée des impulsions qu'elle produit que par leur intensité.

3.2.1.1 1er étage : oscillateur

Les impulsions laser femtosecondes sont tout d'abord produites à l'aide d'un oscillateur modèle Micra. Le cristal Titane-Saphir (Ti :Al₂O₃) est pompé par un laser nanoseconde Nd :YAG doublé modèle Verdi délivrant une puissance de 5 W en mode continu. Sa bande d'absorption est située autour de 500 nm et il émet dans une large bande centrée elle autour de 800 nm. La cavité a une géométrie papillon. Deux prismes permettent d'ajuster la largeur spectrale $\Delta\lambda$ de 20 à 110 nm autour de la longueur d'onde $\lambda=800$ nm. Cette technologie permet depuis les années 1980 de générer des impulsions brèves allant de quelques centaines à quelques dizaines de femtosecondes (en fonction de la largeur spectrale). Il faut néanmoins noter que si la dispersion linéaire peut être contrôlée et corrigée par l'alignement des prismes, toutes les optiques présentes dans l'oscillateur peuvent induire des phénomènes de dispersion d'ordres supérieurs ce qui n'est pas sans conséquence sur la durée d'impulsion. En effet, le spectre d'une impulsion s'écrit sous la forme :

$$\tilde{E}(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|e^{i\phi(\omega)} \quad (3.1)$$

et la phase ϕ peut s'exprimer comme le développement en série de Taylor :

$$\phi(\omega) = \phi(\omega_0) + \phi'(\omega_0)(\omega - \omega_0) + \frac{\phi''(\omega_0)}{2!}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\phi'''(\omega_0)}{3!}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (3.2)$$

Où ω_0 est la fréquence centrale de l'impulsion, $\phi(\omega_0)$ est la phase absolue de l'impulsion et $\phi'(\omega_0)$ l'inverse de la vitesse de groupe. L'ordre 2 du développement représente quant à lui la dispersion de vitesse de groupe (GVD) qui correspond à un élargissement de la durée d'impulsion dans un milieu, de façon linéaire avec la longueur du milieu traversé. Les ordres supérieurs entraînent des modifications de l'impulsion sur lesquelles je reviendrai dans la partie suivante (caractérisation des impulsions amplifiées). Nous allons par la suite travailler avec des impulsions de largeur spectrale de 80 nm autour de 800 nm, ce qui se traduit en limite de Fourier (sans ordre de phase supérieur à 1) par une durée d'impulsion $\tau_{LF}=13,3$ fs.

La longueur de la cavité de l'oscillateur conditionne un taux de répétition à une valeur de 80 MHz . Le faisceau est éjecté par le miroir de fond de cavité (transmission T=1%). Il délivre une puissance de 360 mW soit une énergie E=4,5 nJ par impulsion. Le diamètre du faisceau en sortie de l'oscillateur est de moins d'un millimètre et est divergent. Un télescope formé de deux lentilles bi-concave disposé après l'oscillateur

permet de collimater le faisceau laser avec un diamètre de 3 mm. Ce dernier est ensuite envoyé dans l'amplificateur.

3.2.1.2 2ème étage : Amplificateur

Il s'agit d'un amplificateur compact de la marque Coherent, modèle Legend-Elite DUO USX dont l'architecture est basée sur deux étages d'amplification. Les deux étages d'amplification sont pompés par un laser Nd :YAG doublé en mode Q-switch nanoseconde à 45 W et cadencé à 5 kHz modèle "Evolution-HE". Le faisceau de pompe est séparé en deux pour alimenter les cristaux Titane Saphir des deux étages. Ces derniers sont protégés de l'humidité dans des cellules dont les faces d'entrée et de sortie sont des lames à faces non parallèles positionnés de sorte à avoir les faisceaux de pompe et d'injection à l'angle de Brewster par rapport à la face d'entrée. Ils sont maintenus à une température de -10°C en fonctionnement par un système de refroidissement Peltier. D'autres variantes de cette architecture existent pour obtenir un taux de répétition de 10 kHz et utilisent un refroidissement par cryostat.

Le principe de l'amplification d'impulsions femtosecondes repose sur la méthode d'amplification de pulse étiré communément appelé "chirped pulse amplification" (CPA) [2]. Les impulsions entrant dans l'amplificateur sont étirées à l'aide de réseaux de diffraction jusqu'à des durées de quelques picosecondes puis recomprimées après l'amplification.

Le premier étage d'amplification est une cavité régénérative (REGEN). La cellule du cristal est située dans une cavité laser oscillante. Les impulsions en provenance de l'étireur sont injectées dans la cavité et viennent stimuler l'émission du cristal. Elles sont focalisées à l'aide des deux miroirs de fond de cavité convexes. Le faisceau fait plusieurs allers-retours dans la cavité avant d'en être éjecté. L'entrée et la sortie de l'impulsion étirée dans la cavité sont gérées par deux cellules de Pockels. Celles ci permettent de tourner la polarisation des impulsions de 90° qui sont soit transmises soit réfléchies en arrivant sur la face d'entrée de la cellule du cristal à incidence de Brewster. Le temps de réponse des cellules de Pockels est de quelques nanosecondes. Le délai entre l'ouverture de la première et de la seconde est de 150 ns. Il correspond au délai optimal pour qu'une impulsion injectée soit amplifiée jusqu'à saturation de gain, ceci correspond à 12 allers retours de l'impulsion dans la cavité. L'amplification dans cette première cavité réduit le taux de répétition de 80 MHz à 5 kHz mais la puissance moyenne augmente de 360 mW à 3.6 W ce qui correspond à une énergie

par impulsion de 720 μJ .

Les impulsions passent ensuite dans le deuxième étage d'amplification à un seul passage "single pass amplification" (SPA) pour atteindre une énergie de 2,4 mJ. Le milieu amplificateur de ce deuxième étage est déjà à saturation de gain lorsque l'impulsion le traverse, le transfert d'énergie est alors maximum entre le milieu et l'impulsion.

Le faisceau est ensuite étendu à un diamètre de 14 mm pour ne pas endommager les réseaux de diffraction lors de la dernière étape : la recompression. Le faisceau recomprimé correspond à l'ordre 1 de diffraction sur les réseaux du compresseur ce qui entraîne une baisse de l'énergie des impulsions de 0,4 mJ entre l'entrée et la sortie du compresseur. Le spectre des impulsions étant gaussien en intensité, l'efficacité d'amplification est plus grande pour les longueurs d'ondes centrales. Il en résulte un rétrécissement de la largeur spectrale en sortie de l'amplificateur ce qui se traduit par un spectre de 50 nm en sortie et donc une compression à la limite de Fourier $\tau_{LF}=21$ fs. Il faut ajouter à cela la dispersion accumulée par les impulsions dans l'amplificateur et nous obtenons une durée d'impulsion réelle en sortie de l'amplificateur d'environ $\tau=25$ fs pour une énergie de 2 mJ par impulsion.

3.2.1.3 Caractérisation des impulsions amplifiées

Autocorrélateur : La méthode de caractérisation d'impulsions laser femtoseconde la plus simple est l'autocorrélation. Il en existe plusieurs types et nous nous intéressons à l'autocorrélateur "monocoup". Le faisceau est tout d'abord divisé en deux par une lame séparatrice 50/50. Les deux faisceaux se croisent dans un cristal BBO pour générer un signal de seconde harmonique (SHG). Deux signaux colinéaires aux deux faisceaux respectifs sont créés et un troisième signal correspond au recouvrement des deux faisceaux. L'angle entre les deux faisceaux infrarouges initiaux permet de convertir le délai femtoseconde entre les deux impulsions en une position géométrique du signal SHG sur le détecteur composé d'une barrette de capteurs CCD. La trace obtenue sur le détecteur est par nature symétrique, si bien qu'il est impossible de distinguer d'éventuelles pré-impulsions de post-impulsions. Le signal de seconde harmonique n'est pas sensible aux variations du champ mais seulement de l'intensité des impulsions et sa formulation s'exprime comme :

$$S(\tau_D) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t + \tau_D)I(t - \tau_D)dt, \quad (3.3)$$

avec τ_D le délai entre les impulsions. La trace d'autocorrélation est plus large que

la durée d'impulsion d'un facteur $\sqrt{2}$ pour une trace gaussienne et en considérant une enveloppe temporelle de l'impulsion elle aussi gaussienne. La mesure est donc sensible à l'approximation faite sur la forme de l'impulsion. Il est à noter qu'un profil spatial homogène de l'impulsion laser est nécessaire pour valider la méthode de caractérisation.

Les durées d'impulsions mesurées à l'aide de l'autocorrélateur pour notre système amplifié valent $\tau=25$ fs avec une erreur de ± 2 fs. Elles ont un contraste de 10^{-2} avec la présence de sous-structure dans l'impulsion. Qui plus est, un historique nous permet de suivre l'évolution au cours de l'expérience de l'intensité des impulsions ainsi que leur durée. Nous avons enregistré une dérive très limitée, inférieure à $+1$ fs sur 10 h de fonctionnement soit largement dans l'incertitude sur la durée d'impulsion mesurée. Néanmoins ceci n'est pas problématique pour les expériences en champ fort développées dans ce chapitre.

Les mesures de durée d'impulsion par autocorrélation ont été confirmées par d'autres techniques de mesures dont une, particulièrement novatrice présentée pour la première fois par M. Miranda et al. [3] et développée à Lyon par Vincent Lorient en collaboration avec l'entreprise Fastlite [4]. Elle consiste en la caractérisation en deux dimensions du spectre de seconde harmonique en fonction de la dispersion linéaire (ϕ'' dans l'équation 3.2) pouvant être induite par un déplacement des réseaux dans le compresseur ou par l'utilisation d'un Dazzler. Cette cartographie permet de reconstruire la phase exacte $\phi(\omega)$ et l'amplitude spectrale de l'impulsion conduisant à la détermination de la durée d'impulsion non symétrisée.

La figure 3.1 illustre la reconstruction de l'enveloppe temporelle des impulsions femtosecondes en sortie de l'amplificateur. Nous obtenons une durée d'impulsion de 26,5 fs à mi hauteur. Il faut aussi noter la présence de sous-structures dans la forme temporelle de l'impulsion notamment une pré-impulsion à 7% de l'intensité crête du pic maximum. Ces pics secondaires sont dus à des ordres supérieurs à 2 dans la phase spectrale néanmoins le contraste est suffisamment grand pour négliger leur effet lors de l'ionisation des molécules en régime multiphotonique.

3.2.1.4 Préparation du faisceau en sortie de laser

Comme nous avons vu précédemment, les impulsions émises par l'amplificateur sortent avec une énergie de 2 mJ et une durée de 25 fs. En focalisant ces impulsions pour obtenir un waist de $w=40 \mu m$ dans l'approximation d'un faisceau gaussien, l'intensité moyenne d'une impulsion au sein de ce volume atteint $1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$.

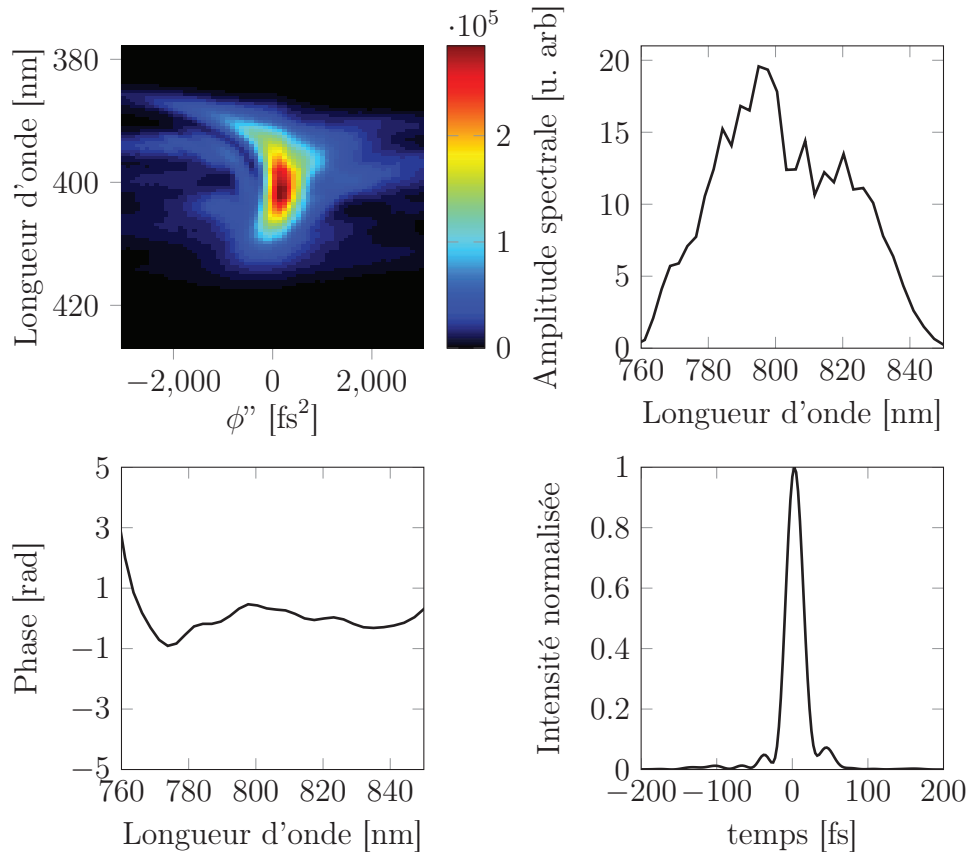


FIGURE 3.1 – *Reconstruction de la phase et de l'amplitude spectrale de l'impulsion femtoseconde par mesure de la génération de seconde harmonique en fonction de la dispersion linéaire ϕ'' . Haut gauche : balayage du spectre de seconde harmonique en fonction de ϕ'' . Haut droite : Amplitude spectrale de l'impulsion reconstruite. Bas gauche : Phase spectrale de l'impulsion reconstruite. Bas droite : Enveloppe temporelle de l'impulsion reconstruite.*

A cette intensité, la plupart des espèces chimiques sont ionisées et la matière est en phase plasma. Il est donc nécessaire de limiter la puissance des impulsions tout en conservant leur caractéristique temporelle.

Le champ électrique laser sort de l'amplificateur avec une polarisation linéaire parallèle au plan de la table optique (polarisation "p"). Un système composé d'une lame demi-onde suivie d'une lame séparatrice dont les caractéristiques sont les suivantes : $R=10\%$ pour une polarisation "s" et $R<1\%$ pour une polarisation "p" permet de régler la puissance du laser. La lame demi-onde tourne la polarisation de 90° de "p" à "s" et la séparatrice, placée à l'angle de Brewster avec le faisceau incident

pour minimiser la réflexion en polarisation "p", permet de réduire de 90% l'énergie des impulsions. L'extinction maximale en réflexion est de 95,71%. Le faisceau est ensuite transporté jusqu'à la chambre d'analyse, il est rehaussé par un périscope ce qui a pour effet de tourner sa polarisation dans le référentiel du laboratoire de "s" à "p". Cela permet d'avoir un champ électrique du laser polarisé perpendiculairement à l'axe du champ électrique statique dans le spectromètre VMI (figure 3.2). Il est ensuite filtré spatialement par un diaphragme d'ouverture valant 6 mm qui permet de couper la réflexion du faisceau sur la face arrière de la lame séparatrice qui se serait traduite par une contamination du signal par une seconde impulsion plus faible retardée de 50 ps. Le faisceau est ensuite focalisé dans la chambre d'analyse à l'aide d'une lentille convergente de focale $f=250$ mm placée en amont de la chambre pour un waist $w_0 \sim 10 \mu m$ au centre de la zone d'interaction. Une seconde fenêtre est placée dans l'axe du faisceau laser de l'autre côté de la chambre et un mesureur de puissance placé dans la continuité bloque le faisceau.

3.2.2 Chambre de source et d'interaction

La chambre d'interaction est conçue sur le même modèle que celle utilisée lors de l'expérience synchrotron : comme le montre la figure 3.2 le jet moléculaire croise le faisceau laser dans le plan horizontal et le VMI est disposé le long de l'axe z perpendiculairement à ce plan. Une vanne pulsée est aussi disposée en dessous de la chambre et est connectée à une bouteille de xénon.

3.2.2.1 Source de molécules

Les molécules étudiées sont toutes produites sous forme gazeuse par sublimation dans un four. La principale difficulté est la production des bases azotées sans dégradation dûe aux fortes températures qui règnent dans le four. Les molécules comme le C_{60} ou les PAH (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques) ont des structures plus rigides et donc plus robustes à haute température. Nous obtenons des densités de molécules suffisantes pour travailler à des températures très proches, autour de $200^\circ C$, pour les 3 bases azotées étudiées, à savoir l'uracile, la thymine et la cytosine. Le four utilisé est le même que celui décrit dans le chapitre précédent. Il délivre un jet effusif et très divergent. Une plaque percée d'un trou de 1 mm est disposée devant le VMI le long de l'axe du jet moléculaire pour ne laisser passer que la partie du jet très faiblement divergente.

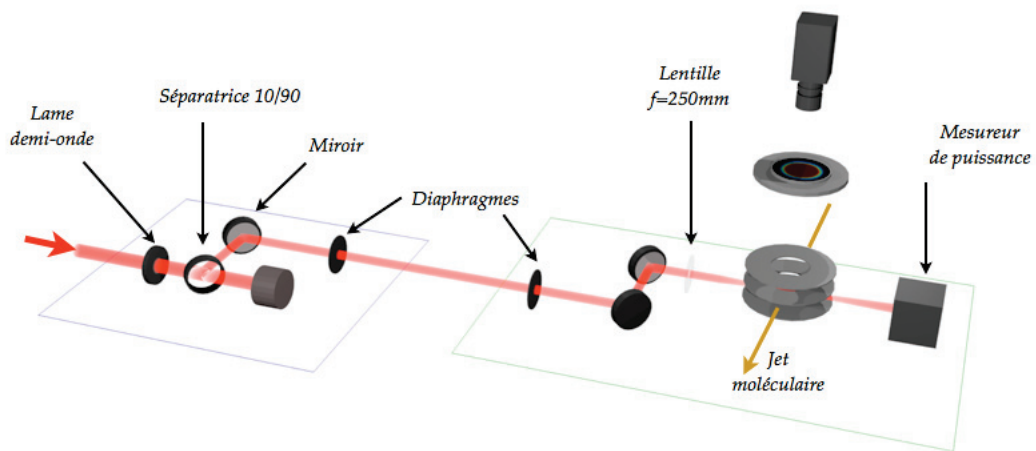
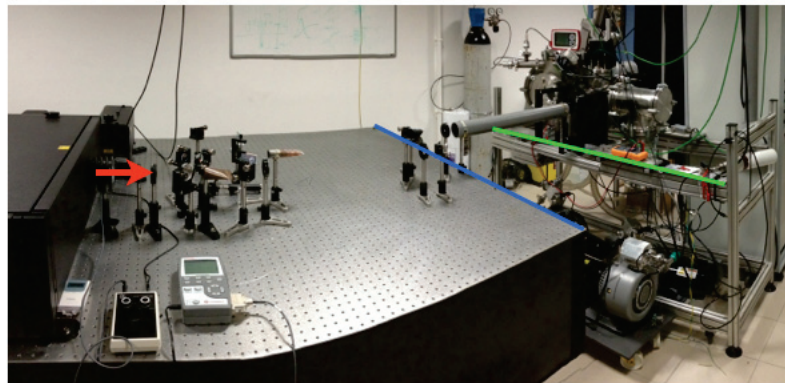


FIGURE 3.2 – Haut : photo du dispositif expérimental incluant la sortie de l'amplificateur, le chemin optique et les chambres de source et d'analyse. Bas : schéma de principe du chemin optique du laser de l'amplificateur jusqu'à la zone d'interaction dans la chambre d'analyse.

3.2.2.2 Imagerie de photoélectrons

Le spectromètre est un VMI basé sur la même architecture que celui exposé au chapitre précédent. Il dispose cependant d'une surface de détection de 40 mm de diamètre contre 70 précédemment. La distance de propagation depuis la zone d'interaction jusqu'au détecteur a été augmentée par rapport à la précédente version du détecteur pour passer de $L=150$ mm à 380 mm environ ce qui lui confère une meilleure résolution en régime temps de vol. Cela permet aussi d'explorer le spectre de photoélectrons à plus basses énergies cinétiques pour des valeurs équivalentes de tensions de fonctionnement.

Le signal d'ions est détecté sur l'électrode de l'écran de phosphore. Les spectres de temps de vol sont numérisés sur un oscilloscope puis envoyés sur un ordinateur pour moyennner le signal et l'enregistrer. Un pré-amplificateur de bande passante 300 MHz avec un gain de 10 est utilisé entre le détecteur et l'oscilloscope pour améliorer la détection des différentes espèces à basse intensité laser.

3.2.2.3 Calibration de l'intensité laser

L'intensité laser est calibrée en utilisant l'ionisation simple et double non linéaire à 800 nm du xénon. La réponse de cet atome à un champ fort est parfaitement connue et tabulée [5, 6]. Les atomes sont émis par la vanne pulsée. Elle est constituée d'un disque piezoélectrique au centre duquel est attachée une vis surmontée d'un joint torique. L'alimentation de la vanne délivre une tension de 350 V pour l'ouverture et est synchronisée au laser à l'aide d'un générateur d'impulsion électrique Stanford qui délivre un signal TTL de +5 V. La cadence de la vanne est de 50 Hz et le temps d'ouverture est de 200 μ s. La pression de gaz en amont de la vanne est inférieure à 2 bars et le diamètre de sortie 100 μ m.

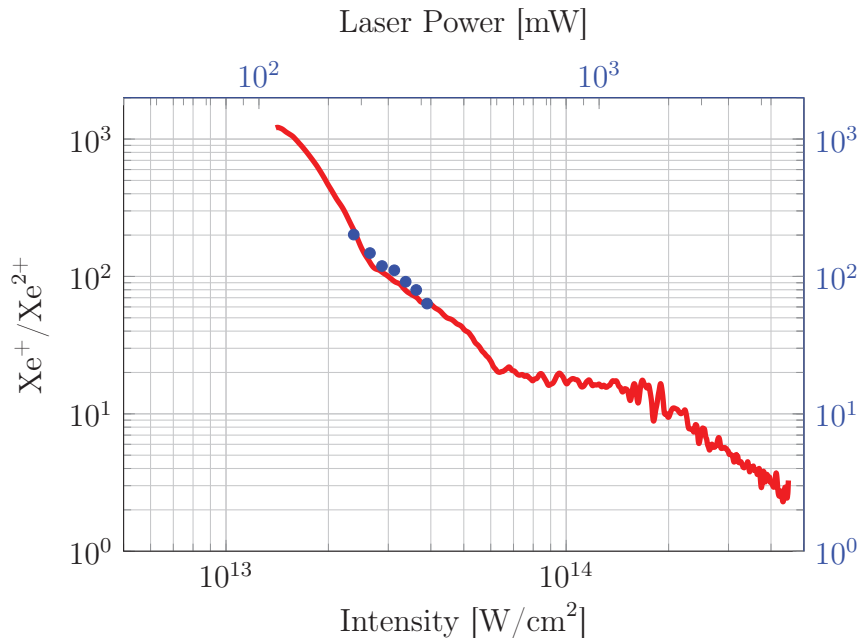


FIGURE 3.3 – Rapport de signal Xe^+ / Xe^{2+} en fonction de l'intensité du champ laser (courbe rouge) et de la puissance laser en sortie de la chambre d'analyse (points bleus). La courbe rouge de référence est issue de la publication [6].

Le spectre de temps de vol comprenant Xe^+ et Xe^{2+} est acquis à différentes puissances laser mesurées en sortie de la chambre. La figure 3.3 présente le rapport Xe^+/Xe^{2+} obtenu en fonction de la puissance du laser et celui obtenu à partir de la littérature en fonction de l'intensité. Il est ainsi possible de relier les variations de puissance laser aux variations d'intensité laser réelles dans la zone d'interaction.

Les régimes de basse intensité ($<10^{13}W/cm^2$) et haute intensité ($>5 \times 10^{13}W/cm^2$) ne sont pas explorés pour plusieurs raisons : à basse intensité, la sensibilité de la détection ne nous permet pas d'obtenir un signal exploitable de Xe^{2+} et à haute intensité, le détecteur est saturé par le signal. Cependant les mesures possibles dans la gamme d'intensité moyenne suffisent à retrouver la courbe de calibration.

Cette méthode permet de s'affranchir de la connaissance de la distribution spatiale exacte du faisceau au point de focalisation, néanmoins un rapide calcul de la focalisation d'un faisceau gaussien dans les conditions expérimentales nous donne des valeurs d'intensités comparables à celles déduites de la calibration au xénon.

3.3 Excitation non linéaire du C_{60}

3.3.1 Caractérisation du spectre ATI de C_{60}

La molécule de C_{60} est un système idéal pour servir de base à l'étude de mécanismes d'excitation mono-électroniques comme multi-électroniques pendant l'interaction avec un champ laser infrarouge intense. Plusieurs travaux se sont intéressés aux différents processus intervenant au niveau de la molécule en fonction de l'intensité et de la durée d'impulsion du champ laser incident [7] et il est possible de favoriser un effet cohérent menant à un spectre ATI ou à un mécanisme dans lequel un grand nombre d'électrons entrent en jeu après la thermalisation du gaz d'électrons. La prédominance d'un des mécanismes par rapport à l'autre dépend de l'intensité ainsi que de la durée d'impulsion.

Les mesures obtenues en imagerie de photoélectrons du C_{60} en fonction de l'intensité laser et à faible durée d'impulsion sont cohérentes avec les études faites précédemment [8]. Elles se placent dans la continuité de l'étude de cette molécule en champ laser intense et rendent particulièrement compte des effets électroniques. La géométrie de cette molécule en fait un système modèle pour la comparaison entre les mécanismes d'ionisation en champ fort infrarouge dans les atomes (qui

repose essentiellement sur l'approche SAE) et les systèmes plus complexes pour lesquelles ces théories s'effondrent [9]. Ces expériences s'inscrivent aussi dans le projet ANR-MUSES et la collaboration avec le groupe d'Eric Suraud, qui a pour but de développer une description précise des mécanismes photoinduits dans le C_{60} .

Le jet de molécules C_{60} est produit dans les mêmes conditions de température et de pression qu'au chapitre précédent. Le four est chauffé jusqu'à 600°C ce qui représente une énergie $k_B T \sim 74$ meV. Les mesures sont effectuées sur une plage d'intensité allant de 5×10^{12} W/cm² à 2×10^{13} W/cm² pour une durée d'impulsion de 25 fs. Le potentiel pondérateur du champ laser vaut $U_p = 0.6$ eV pour $I = 1 \times 10^{13}$ W/cm². Le potentiel d'ionisation du C_{60} est de 7.6 eV et le nombre de photons infrarouges nécessaires à l'ionisation directe à partir de l'état électronique fondamental de la molécule vaut $N_{ph} = 5$ et $N_{ph} = 6$ en tenant compte du décalage pondérateur de la limite d'ionisation $I_p + U_p$. Les seuils de double et triple ionisation valent respectivement à 19 et 35.6 eV à partir de l'état fondamental de la molécule neutre.

Les spectres de temps de vol (figure 3.4) permettent d'identifier clairement l'ion parent C_{60}^+ mais aussi la molécule doublement ionisée C_{60}^{2+} . A 3×10^{13} W/cm² le spectre présente aussi un pic C_{60}^{3+} à $m/z = 240$. A partir d'une intensité supérieure à 2×10^{13} W/cm² apparaissent les fragments de l'ion parent, celui-ci se relaxant par perte de C_2 . Le rapport $C_{60}^+ / C_{60}^{2+} \gg 1$ aux intensités auxquelles nous travaillons ($\leq 1.5 \times 10^{13}$ W/cm²) nous permet de négliger la double ionisation dans l'étude du signal de photoélectrons.

Les images de la figure 3.5 et leur spectres correspondants (figure 3.6) montrent la structure ATI du C_{60} ainsi qu'une sous-structure au seuil, c'est-à-dire pour une énergie cinétique inférieure à l'énergie d'un photon $E_c < 1.55$ eV. L'étude du premier pic ATI permet de voir clairement l'effet du potentiel pondérateur dépendant de l'intensité sur la limite d'ionisation. Le décalage du pic vers les plus basses énergies lorsque l'on augmente l'intensité traduit l'habillage du système par le champ laser. En augmentant l'intensité laser vers 3×10^{12} W/cm², les canaux de fragmentation et de double voire de triple ionisation deviennent plus probables et il en résulte une perte de contraste entre les anneaux ATI. La structure des spectres au seuil d'ionisation est plus complexe. Elle peut être interprétée comme une superposition du pic

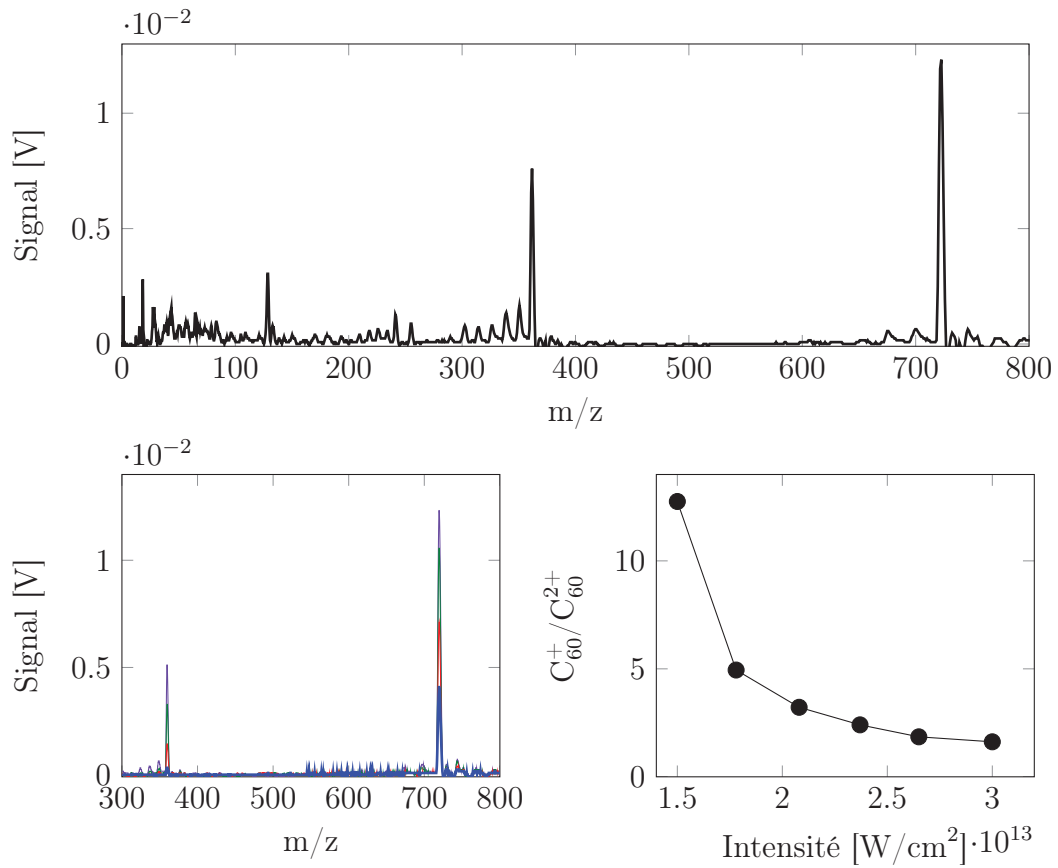


FIGURE 3.4 – *Haut* : Spectre de temps de vol complet enregistré pour une intensité laser $I=3\times 10^{13} W/cm^2$. *Bas gauche* : Evolution des pics de C_{60}^+ et C_{60}^{2+} en fonction de l'intensité laser, $I=1.5\times 10^{13} W/cm^2$ (bleu) ; $I=1.78\times 10^{13} W/cm^2$ (rouge) ; $I=2.1\times 10^{13} W/cm^2$ (vert) ; $I=2.4\times 10^{13} W/cm^2$ (violet). *Bas droite* : Rapport C_{60}^+/C_{60}^{2+} en fonction de l'intensité.

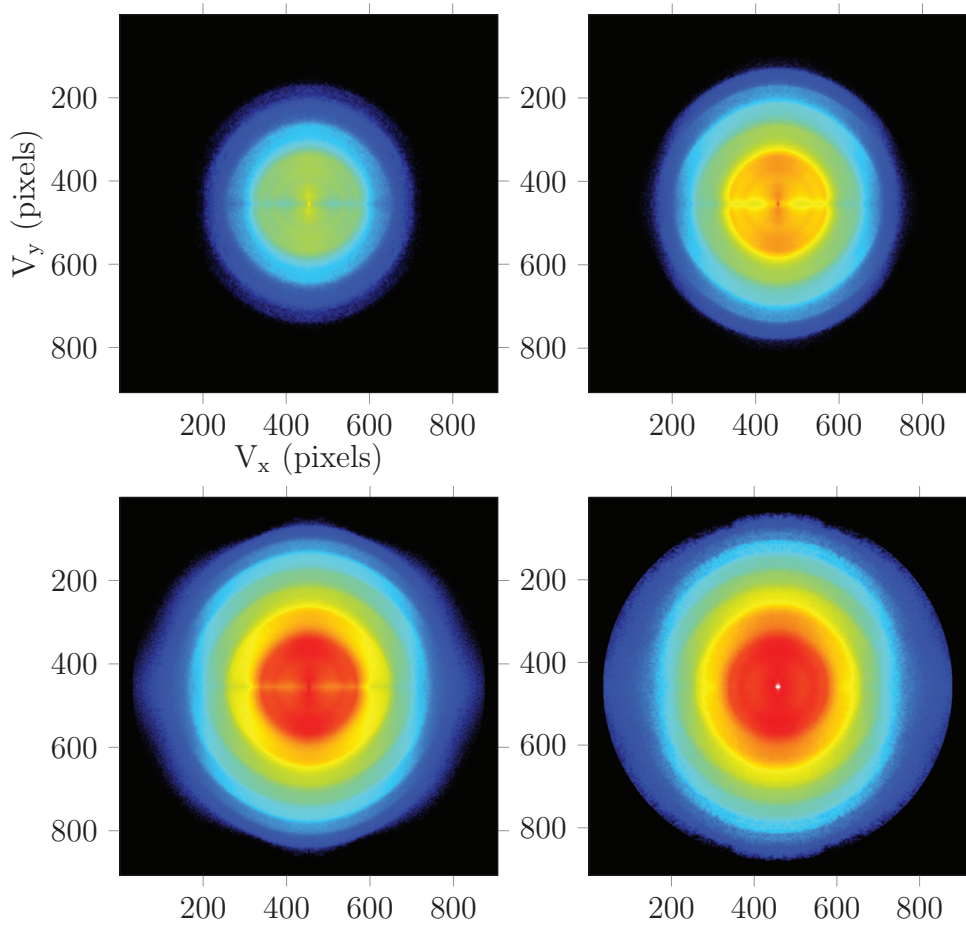


FIGURE 3.5 – Images de distributions de vitesse de photoélectrons à différentes intensités IR : $8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (haut gauche), $9 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (haut droite), $1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (bas gauche), $1.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (bas droite). L'échelle de couleur est logarithmique.

d'ionisation multiphotonique assimilé à l'ionisation directe de la molécule à partir de l'orbitale HOMO, et des pics provenant de l'excitation séquentielle d'orbitales moléculaires superatomiques (Super Atomic Molecular Orbitals SAMO) [10] suivie de leur ionisation. Ils sont aisément identifiables car leur position sur le spectre de photoélectrons n'évolue pas en fonction de l'intensité. Néanmoins les conditions d'excitation utilisées dans notre expérience ne sont pas optimales pour les observer, leur amplitude est très dépendante de la durée d'impulsion et diminue pour des durées courtes [7].

Il faut aussi noter la présence du pic correspondant à l'émission multiphotonique d'un électron provenant de l'orbitale HOMO-1. L'énergie d'ionisation à partir de

cette orbitale vaut 8.9 eV, l'émission à partir de cette orbitale nécessite un photon supplémentaire. La différence d'énergie d'ionisation entre les deux orbitales étant de 1.3 eV, la position du signal provenant de HOMO-1 doit être à +0,25 eV du signal provenant de l'orbitale HOMO. Ce signal est visible sur le spectre rouge ($I=8\times 10^{12}$ W/cm²) car le pic sort un peu de la zone d'énergie ($E_c=1.2$ eV) dans laquelle existent les états de Rydberg. On devine enfin sa présence sur le spectre à plus haute intensité(vert, $I=1.5\times 10^{13}$ W/cm²). Il doit avoir une signature dans les anneaux ATI d'ordres supérieurs, néanmoins le manque de résolution ne nous permet pas de le distinguer clairement.

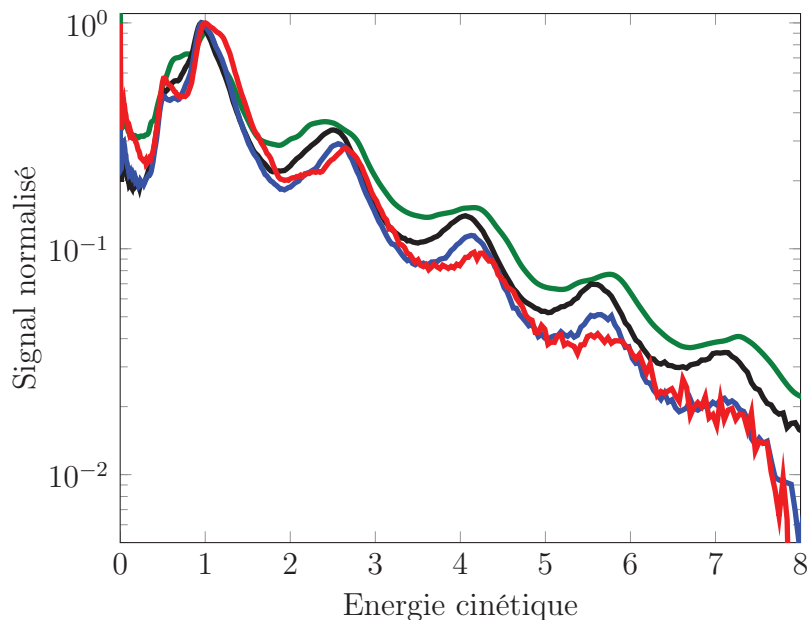


FIGURE 3.6 – Spectres de photoélectrons du C_{60} correspondant aux intensités IR : 8×10^{12} W/cm² (rouge), 9×10^{12} W/cm² (bleu), 1×10^{13} W/cm² (noir), 1.5×10^{13} W/cm² (vert)

3.3.2 Comparaison avec la théorie

Le modèle de potentiel réaliste du C_{60} développé par le groupe d'Eric Suraud (déjà présenté au chapitre 2), qui se substitue à l'approche de type jellium couramment utilisée, a été testé dans les conditions d'excitation de la molécule par un champ laser intense en complément de l'étude en régime d'ionisation linéaire présentée au chapitre 2. Les résultats sont présentés dans la figure 3.7.

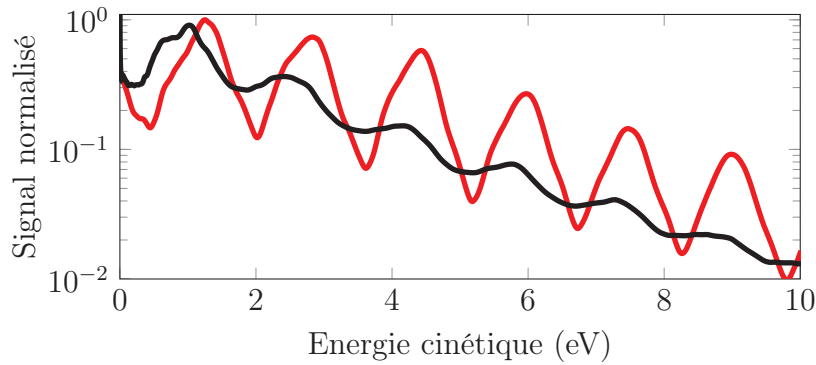


FIGURE 3.7 – *Comparaison des spectres ATI du C_{60} expérimentaux et théorique. Courbe rouge : spectre théorique calculé pour une intensité de $1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ et une durée d'impulsion $\Delta\tau=25 \text{ fs}$. Courbe noire : spectre expérimental pour une intensité et une durée d'impulsion de $1.5 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ et $\Delta\tau=27 \text{ fs}$.*

Le spectre théorique montre le signal provenant des orbitales HOMO et HOMO-1. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de mettre clairement en évidence la contribution de la seconde orbitale et ceci est dû comme expliqué plus haut au manque de résolution des mesures. Pour autant, on note que l'évolution globale du signal est très proche entre la théorie et l'expérience ce qui montre que l'intensité du champ laser est bien reproduite entre les deux résultats. La différence de contraste des pics ATI entre la théorie et l'expérience s'explique par les processus pris en compte dans le modèle théorique qui se limitent au mécanisme d'ionisation directe.

Dans la continuité de ces mesures sur le C_{60} , nous allons nous intéresser à des molécules plus petites mais plus complexes. Il s'agit des bases de l'ADN et de l'ARN et plus particulièrement des bases pyrimidiques : cytosine, thymine et uracile. Nous allons voir quels sont les processus qui interviennent dans l'ionisation par un champ laser intense et nous verrons aussi que la compréhension des processus mis en évidence nécessite l'utilisation de modèles théoriques TDDFT.

3.4 Excitation des bases pyrimidiques uracile, thymine et cytosine en champ fort infrarouge

3.4.1 Propriétés des molécules

Les bases azotées, séparées en deux catégories que sont les pyrimidiques et les purines (respectivement 1 et 2 cycles), sont les ingrédients principaux des acides nucléiques et beaucoup d'études en spectroscopie UV leur ont été consacrées. En effet, ces molécules possèdent des sections efficaces d'absorption élevées dans la gamme d'énergie proche UV ce qui peut conduire à un endommagement de l'ADN ou de l'ARN potentiellement traduit physiologiquement par une photocarcinogénèse. L'un des enjeux majeurs sur ces molécules consiste à comprendre quels mécanismes leur permettent d'évacuer l'énergie absorbée en minimisant la probabilité d'ionisation ou de fragmentation. Les nombreux travaux théoriques et expérimentaux mettent en évidence des états excités résonnants dans le proche UV qui se relaxent de manière non radiative par le biais d'intersections coniques entre les surfaces de potentiel des différents états. Par ailleurs, un certain nombre d'études fait état des processus de photofragmentation ou de photoionisation par rayonnement XUV [11–16]. Cependant, il existe peu de travaux sur le comportement de ces espèces en régime d'ionisation non-linéaire. Or la connaissance des mécanismes et des orbitales en jeu dans ce régime d'excitation est capitale pour les expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé dans ces systèmes [17, 18] ou les expériences pompe-sonde XUV-IR dans le but d'observer les processus électroniques à l'échelle attoseconde. L'objectif de notre étude est d'étudier les mécanismes d'excitation et d'ionisation en champ moyen infrarouge, d'identifier les orbitales moléculaires participant à l'excitation et de savoir dans quelles conditions le champ laser va influencer la fragmentation de la molécule ou ouvrir de nouveaux canaux de relaxation.

Les 3 structures étudiées sont les pyrimidiques composant l'ADN et l'ARN à savoir l'uracile, la cytosine et la thymine. Elles sont toutes les trois constituées d'un cycle de 4 atomes de carbone et 2 atomes d'azote sur lequel viennent se greffer différents groupements (figure 3.8). Deux atomes d'oxygène sont attachés à deux des atomes de carbone pour l'uracile qui constitue la structure la plus simple des 3. Dans le cas de la thymine, un atome d'hydrogène est remplacé par

un groupement méthyle et les deux atomes d'oxygène communs avec l'uracile sont conservés. Enfin, la cytosine se voit échanger un des oxygènes avec un groupe NH_2 et un hydrogène disparaît sur un des deux atomes d'azote composant le cycle.

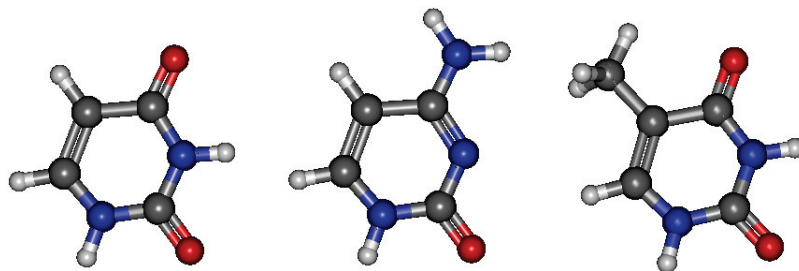


FIGURE 3.8 – Représentation des structures moléculaires de l'uracile $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (gauche), de la cytosine $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ (centre) et de la thymine $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (droite)

Il faut cependant noter que la cytosine présente 3 tautomères différents (keto, enol, keto-imino) contrairement à la thymine qui ne présente que deux conformères (cis et trans) dûs à la rotation du groupe méthyl. L'uracile n'a pas de conformères. Le tautomère de la cytosine le plus stable théoriquement est le tautomère enol suivi du keto à 33 meV du premier puis keto-imino à 55 meV. La proportion des tautomères en phase gaz vaut environ 45%, 45% et 10% pour respectivement enol, keto et keto-imino [11,19] lorsque l'échantillon est chauffé à 200°C. Il est donc indispensable de considérer les contributions des 3 tautomères aux spectres de photoélectrons dans le cas de la cytosine en ionisation en champ fort. Une autre information importante que l'on peut obtenir de l'étude de ces structures concerne leur rigidité. La cytosine dans sa conformation keto (présentée sur la figure) a deux doubles liaisons au niveau du cycle contre une seule double liaison sur ce même cycle pour l'uracile et la thymine. De plus la conformation enol de la cytosine (la plus stable) dispose de trois doubles liaisons au niveau du cycle. La conformation keto-imino quant à elle ne dispose que d'une seule double liaison dans le cycle mais n'est pas la plus abondante des trois donc nous pouvons considérer qu'elle jouera un rôle minime par rapport aux deux autres tautomères dans le signal mesuré.

Structure Electronique des Bases dans l'état fondamental neutre. Les structures fondamentales des 3 molécules ont été calculées en DFT (fonctionnelle B3LYP) et avec la méthode CCSD sur une base de fonctions gaussiennes AUG-

cc-pVDZ. Les distributions spatiales des orbitales de Kohn-Sham varient peu par rapport à celles déterminées par le calcul "coupled-cluster" et semblables à ce que l'on peut trouver dans la littérature. Le champ laser infrarouge excitant préférentiellement les électrons de valence les moins liés, je présenterai ici les orbitales d'intérêt, à savoir les orbitales HOMO-3 à LUMO sur la figure 3.9 avec leurs énergies d'ionisation théoriques respectives (ou affinité électronique pour l'orbitale LUMO).

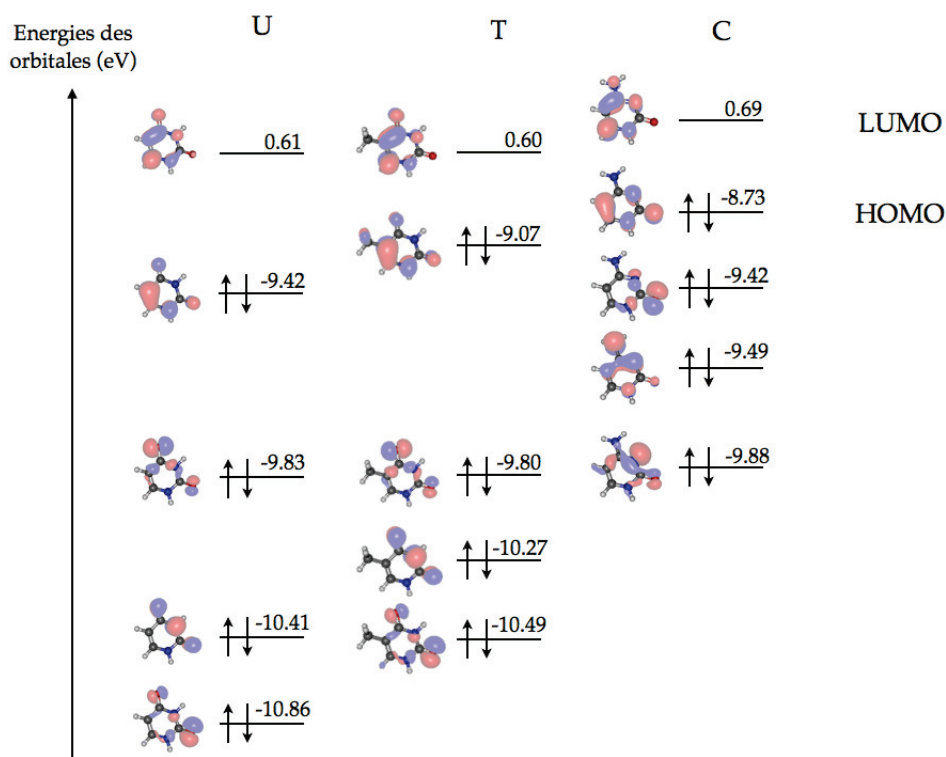


FIGURE 3.9 – Orbitales calculées pour les 3 molécules uracile, cytosine et thymine à partir de l'orbitale HOMO-3 jusqu'à l'orbitale LUMO. L'état représenté correspond à l'état fondamental pour chaque molécule et toutes les orbitales sont dégénérées en spin. Les valeurs des énergies sont tirées des travaux de D. Roca-Sanjuán [20]

Les distributions spatiales des orbitales pour les 3 molécules sont extrêmement intéressantes. En effet, il y a une alternance entre des orbitales délocalisées autour du plan des molécules qui sont de type π et des orbitales plus localisées autour des atomes d'oxygène qui mélangent un caractère π et σ . Ces dernières sont couramment notées 'lp', 'lpn' ou 'n' dans la littérature. Il est intéressant de connaître l'orbitale LUMO car le premier état excité d'une molécule met souvent en jeu la transition d'un électron de l'orbitale HOMO ou HOMO-1 vers LUMO. Nous

voyons que la distribution des trois orbitales LUMO, HOMO et HOMO-1 est très semblable entre les trois molécules ce qui n'est plus tout à fait le cas en regardant les orbitales HOMO-2 et HOMO-3.

Mécanismes d'ionisation et seuils de fragmentation Les énergies d'ionisation des 3 molécules ont fait l'objet de mesures en rayonnement synchrotron [11] ainsi que de calculs *ab-initio* [20]. Les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le tableau suivant :

	uracile	thymine	cytosine
HOMO	9.34	9.19	8.89
HOMO-1	10.02 ~ 10.13	10.14	9.55
HOMO-2	10.51 ~ 10.56	10.45	9.89
HOMO-3	10.90 ~ 11.16	10.89	11.20

TABLE 3.1 – *Energies d'ionisation expérimentales des molécules uracile, thymine et cytosine à partir des orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et HOMO-3 reportées à partir des travaux [11]*

L'énergie d'ionisation de la molécule par l'émission d'un électron de l'orbitale HOMO correspond au potentiel d'ionisation (vertical) d'une molécule neutre. Les travaux de A. B Trofimov et al. [11] mettent en évidence les natures des orbitales initiales des photoélectrons (π, σ, \dots) de la cytosine et de la thymine par le biais de l'enregistrement du spectre de photoélectrons à 40 eV d'énergie de photons et résolu en angle.

Le tableau 3.2 présente les premiers états excités des molécules à l'état neutre et cationique. Après ionisation, les trois systèmes peuvent être laissés dans plusieurs états cationiques différents :

On notera les résonances à 3 photons IR à 800 nm entre l'état fondamental neutre et le second état excité pour l'uracile et la thymine. Dans l'ion les états D_0 et D_4 présentent aussi une résonance à deux photons pour les mêmes molécules. La cytosine ne présente pas quant à elle de résonance avec les premiers états excités que ce soit dans la molécule neutre et l'ion. Par ailleurs, en fonction de l'état

3.4. Excitation des bases pyrimidiques uracile, thymine et cytosine en champ fort infrarouge 113

	S_0	S_1	S_2	D_0	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5
<i>U</i>	0.0	–	4.74	9.34(0.0)	9.87(0.53)	10.32(0.98)	10.75(1.41)	12.38(3.04)	–
<i>T</i>	0.0	3.88	4.65	9.19(0.0)	10.14(0.95)	10.44(1.25)	10.89(1.7)	12.27(3.08)	13.3(4.11)
<i>C</i>	0.0	5.1	–	8.89(0.0)	9.55(0.66)	9.89(1.0)	11.2(2.31)	11.64(2.75)	12.93(4.04)

TABLE 3.2 – *Tableau regroupant les premiers états excités des molécules uracile (U), thymine (T) et cytosine (C) neutres et ioniques. Les énergies sont données en eV et par rapport à l'état fondamental de la molécule neutre S_0 . Les énergies par rapport à l'état fondamental de l'ion D_0 sont indiquées entre parenthèses.*

peuplé, les systèmes peuvent relaxer par fragmentation.

Les études de H. W. Jochims et al. [15] ont permis de déterminer les seuils de fragmentation des ions uracile⁺, thymine⁺ et cytosine⁺. Les 3 ions ont en commun de perdre prioritairement un fragment HCNO situant les fragments principaux à 69, 83 et 92 uma respectivement. Le seuil théorique de fragmentation de l'uracile se situe à 2 eV au dessus du niveau fondamental de l'ion parent.

La fragmentation par perte de HCNO implique la brisure de liaisons C-C et C-N, la masse d'un atome de carbone étant plus faible que celle d'un atome d'azote, la fréquence de vibration de C-C est plus grande que celle de C-N. La fréquence de vibration de C-C vaut 2900 cm⁻¹ ce qui correspond à un temps de 11.5 fs. Qualitativement, on comprend que, l'impulsion infrarouge étant de 25 fs, si il y a dissociation, les fragments ne pourront pas être à leur tour ionisés par la même impulsion laser. Le signal de photoélectrons recueilli provient directement de l'interaction entre l'impulsion laser et la molécule neutre. Il est tout de même nécessaire de vérifier que les molécules sont produites par le four sans dégradation.

Si il est en principe possible de distinguer les fragments du parent en imagerie de vitesse d'ions, la distribution de vitesse des molécules nous empêche d'accéder à une résolution suffisante pour voir d'éventuels fragments produits au niveau du four. Nous avons donc effectué des tests sur les résidus d'échantillons des trois molécules présents dans la cellule du four après expérience à l'aide d'une source électrospray équipée d'un spectromètre de masse pour vérifier que ces systèmes ne subissent pas de dégradation à l'intérieur du four aux températures auxquelles nous travaillons. Les résultats valident l'hypothèse que les molécules uracile et thymine restent intactes avant d'interagir avec le champ laser. La cytosine présente une dégradation

après la mesure. Elle peut intervenir au moment du refroidissement du four et de la mise à l'air après une expérience. Certains travaux pointent une éventuelle dégradation de la molécule lorsqu'elle est produite à l'aide d'un four [21]. La possibilité que la molécule fragmente dans le four a été testée en effectuant des mesures des spectres de masse avec le VMI, à faible intensité infrarouge et en augmentant graduellement la température de la source (150 à 210°C). Le résultat obtenu est le même quelle que soit la température ce qui exclut une dégradation de l'échantillon avant l'interaction avec le champ laser à haute température.

3.4.2 Résultats : uracile

Je commencerai la présentation des résultats par l'uracile car comme nous l'avons vu plus haut, elle est la molécule la plus simple des 3 systèmes étudiés. Elle a la géométrie la plus simple et par extension, n'existe pas sous forme de plusieurs conformères. Elle a donc un spectre de photoélectrons unique. Elle est aussi la molécule la plus simple à modéliser en TDDFT.

3.4.2.1 Photoionisation et fragmentation

Le spectre de masse de l'uracile présenté sur la figure 3.10 a été enregistré à toutes les intensités auxquelles nous avons travaillé, comme dans l'étude du C₆₀. On observe deux principaux pics à 112 et 69 m/q qui correspondent respectivement à l'ion parent (C₄H₄N₂O₂) et à son premier fragment (C₄H₄N₂O₂-HCNO). Contrairement au fullerène, on ne note pas la présence de la molécule doublement ionisée, l'énergie de fragmentation est trop basse par rapport au C₆₀. Il faut 10 eV pour fragmenter C₆₀⁺ par perte de C₂ ce qui rend probable sa double ionisation [22].

L'évolution non linéaire semblable des deux signaux peut s'expliquer par la proximité du seuil d'ionisation du seuil de fragmentation de la molécule. En effet, comme je l'ai présenté dans la partie précédente, le potentiel d'ionisation de la molécule vaut 9.34 eV [23] et le seuil d'apparition du fragment sous excitation VUV vaut quant à lui 10.95 eV [15]. En tenant compte du décalage pondéromoteur du potentiel d'ionisation à $7 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$, $U_p = 0.52 \text{ eV}$, le seuil vaut virtuellement 9.88 eV ce qui se traduit par l'absorption de 7 photons IR soit 10.85 eV ce qui signifie que le degré de non linéarité nécessaire pour atteindre la fragmentation vaut 7 ou 8. J'ajouterai que des calculs basés sur l'étude des orbitales de Dyson et en TD-RIS [24] ont été effectués pour estimer les états excités du cation qui

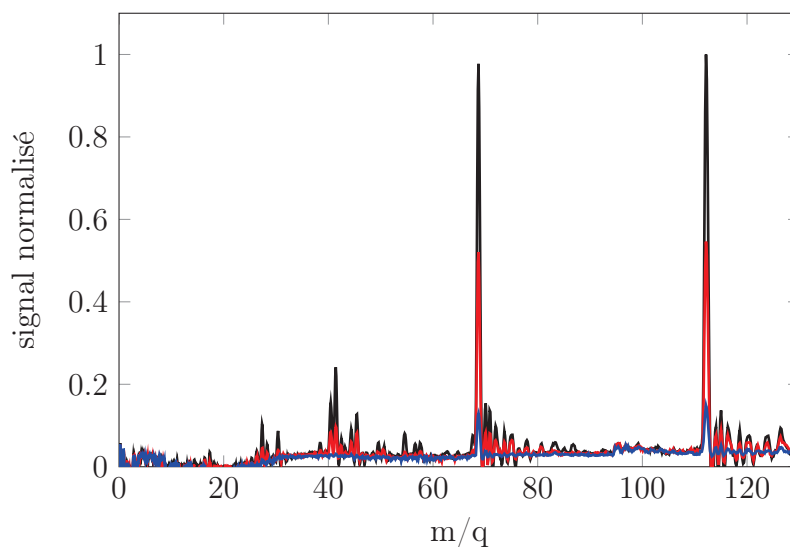


FIGURE 3.10 – Spectres de masse de l'uracile sous excitation infrarouge à $\Delta\tau=25$ fs aux intensités $I_{IR}=1.25\times 10^{13}$ W/cm² (noir), $I_{IR}=7.5\times 10^{12}$ W/cm² (rouge) et $I_{IR}=6.3\times 10^{12}$ W/cm² (bleu). Les spectres ont été normalisés en fonction de l'intensité du signal d'ion parent à $I_{IR}=1.25\times 10^{13}$ W/cm².

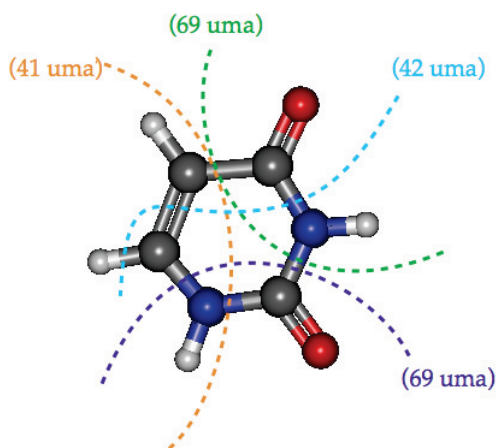


FIGURE 3.11 – Illustration des liaisons brisées dans les processus de fragmentation de l'uracile. Les masses entre parenthèses correspondent aux fragments ioniques restant après la fragmentation.

sont peuplés lors de l'ionisation en champ fort infrarouge (SFI) de l'uracile. Ces travaux soulignent la population principale de l'état fondamental de l'ion après ionisation par un champ laser infrarouge dont l'intensité vaut 3×10^{13} W/cm² sur

un demi cycle optique (1.33 fs) ce qui appuie l'hypothèse d'un processus résonnant. La présence de l'ion à 69 uma et son amplitude très proche de celle de l'ion parent quelle que soit l'intensité du champ laser infrarouge traduit un degré de non linéarité proche dans la production des deux espèces. L'excitation du système entraîne son ionisation puis l'ion a une forte probabilité de fragmenter. Les espèces présentes à des valeurs inférieures à $m/q=60$ correspondent à un mélange des fragments secondaires de la molécule ainsi que d'autres éléments présents dans la chambre d'analyse. Notons en particulier la présence de deux pics à $m/q=41$ et $m/q=42$ qui sont les fragments secondaires HCCHNH^+ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ issus de l'ion à $m/q=69$. Leur énergie d'apparition à partir de l'état fondamental de la molécule neutre valent respectivement 12.95 et 13.25 eV [15]. Ils n'apparaissent qu'à partir de l'intensité laser $1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ dans nos mesures. La figure 3.11 illustre la brisure des liaisons lors des différentes fragmentations.

Les mesures à durée d'impulsion variable ont été effectuées à intensité constante. Pour contrôler cela, le rapport $\text{Xe}^+/\text{Xe}^{2+}$ a été mesuré à différentes durées d'impulsions dispersées linéairement pour augmenter leur durée et caractérisées à l'autocorrélateur. Nous avons choisi de regarder l'évolution du signal d'ions et de photoélectrons en fonction de la durée d'impulsion en démarrant à 25 fs jusqu'à 70 fs et à une intensité laser $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$.

Lorsque la durée d'impulsion augmente (figure 3.12), la probabilité de fragmentation augmente considérablement. Le signal de l'ion parent devient minoritaire derrière les fragments $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$ (69 uma), HCCHNH^+ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$ (41 et 42 uma) ou encore HCNH^+ (28 uma). On notera que les fragments à 28, 41, et 42 apparaissent très peu à $\Delta\tau=25$ fs (noir) et apparaissent sensiblement en augmentant la durée d'impulsion d'un facteur 1.5. L'allongement de la durée d'impulsion s'avère nettement plus efficace que l'augmentation de l'intensité pour atteindre des états dissociatifs de l'ion. En effet, la dynamique tend vers une dynamique adiabatique et certaines transitions interdites sur une gamme de temps plus courte deviennent accessibles.

3.4.2.2 Spectroscopie de photoélectrons

Les spectres de photoélectrons ont été mesurés en variant l'intensité ainsi que la durée d'impulsion du laser infrarouge. Ces deux études sont complémentaires

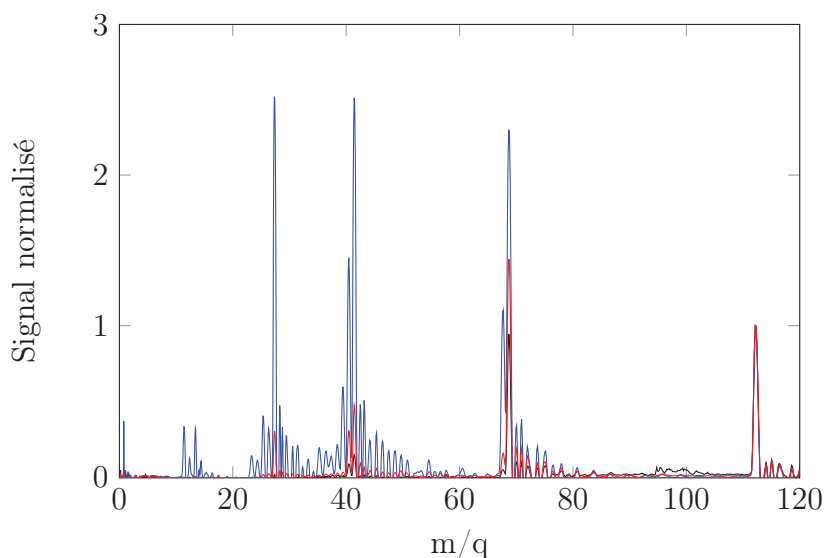


FIGURE 3.12 – Spectres de masse de l’uracile pour différentes durées d’impulsion : $\Delta\tau=25$ fs (noir), $\Delta\tau=40$ fs (rouge) et $\Delta\tau=70$ fs (bleu) à l’intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Chaque spectres a été normalisé par rapport au signal de l’ion parent.

l’une de l’autre, elles vont nous permettre notamment de distinguer les mécanismes purement multi-électroniques et non résonnants des processus impliquant des états excités résonnants de la molécule ou de l’ion. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la structure au seuil d’ionisation des molécules en plus de la structure ATI.

HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3
1.51 eV	0.78 eV	0.31 eV	1.4 eV

TABLE 3.3 – Energies cinétiques attendues pour les contributions provenant des orbitales HOMO à HOMO-3 sans décalage pondéromoteur dans le cas de l’Uracile (à partir des énergies d’ionisation expérimentales)

Spectre de photoélectrons en fonction de l’intensité laser Les résultats sont présentés sous forme d’images brutes et en dessous de chaque image, la distribution inversée est représentée (figure 3.13). On observe tout d’abord clairement l’augmentation du nombre de pics ATI avec l’intensité laser, mais on observe aussi une sous-structure dans les pics ATI particulièrement visible

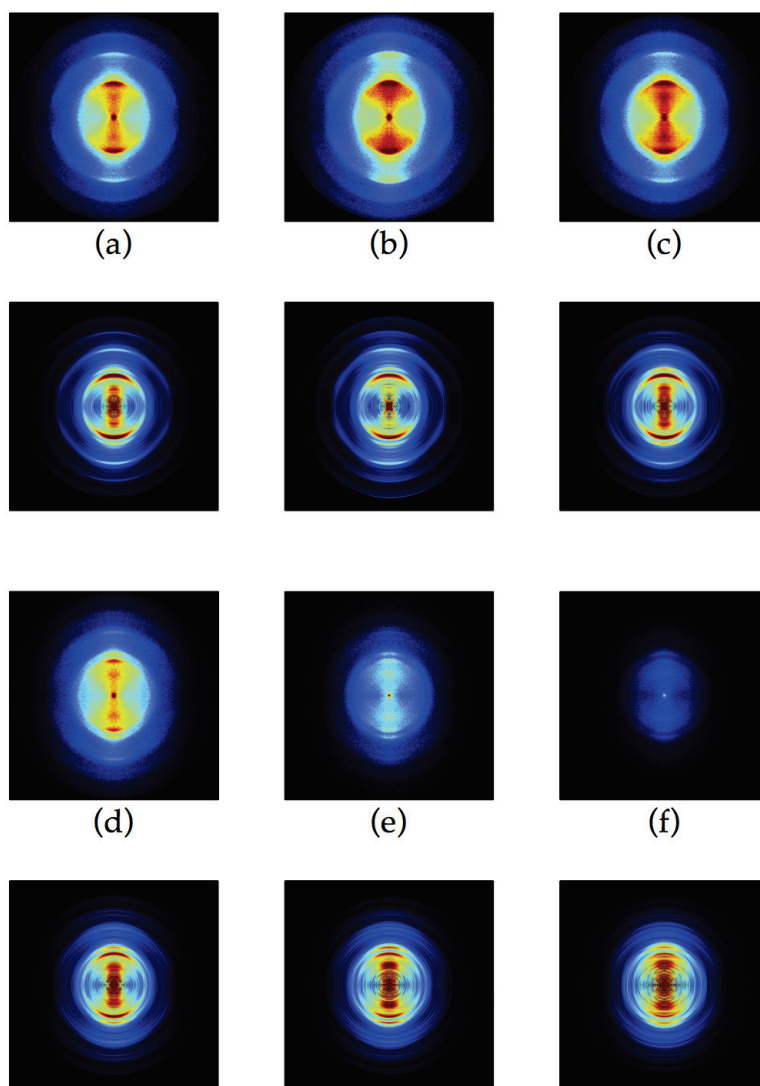


FIGURE 3.13 – Images de la distribution de vitesse des photoélectrons de l'uracile à $\Delta\tau=25$ fs et en fonction de l'intensité laser : a) $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, b) $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, c) $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$, d) $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet), e) $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ et f) $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Chaque image brute est accompagnée de sa distribution inversée

au seuil. Cette sous-structure est nette à basse intensité (figure 3.13-e) et tend à se simplifier avec l'augmentation de I_{laser} . On remarque en effet qu'un des

anneaux devient beaucoup plus intense à haute intensité laser ce qui a pour effet de masquer les autres pics composant la sous-structure au seuil. L'effet apparaît aussi sur le premier pic ATI qui existe sur toute la gamme d'intensité balayée.

En traçant les spectres d'énergie des photoélectrons intégrés angulairement, nous obtenons les résultats présentés sur les figures 3.14 et 3.15.

La première figure met en évidence la structure ATI et l'on voit se modifier la sous structure des pics ATI, principalement au seuil, en fonction de l'intensité. Pour des soucis de clarté, tous les régimes d'intensités ne sont pas présentés ici car au delà du seuil, la figure deviendrait trop peu lisible pour distinguer proprement les effets. On observe que les 3 principaux pics au seuil d'ionisation (notés A, B et C sur la figure 3.15, avec $A=0.37$, $B=0.63$ et $C=0.95$ eV), à basse intensité, sont aussi présents sur le premier pic ATI (figure 3.14) même si la résolution de celui-ci n'est pas très bonne. A haute intensité ($>1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$), le spectre de photoélectrons est dominé par le pic B à tous les ordres ATI.

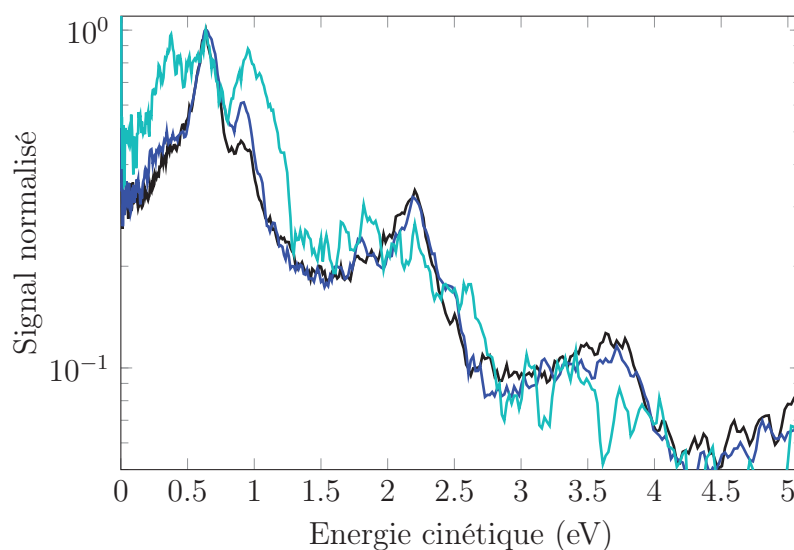


FIGURE 3.14 – Spectres de photoélectrons de l'uracile intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu) et $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise). L'intensité est normalisée sur le maximum de signal

Lorsque l'on regarde plus précisément ce qu'il se passe au seuil d'ionisation (figure 3.15), on observe que le signal B s'amplifie à haute intensité par rapport aux deux autres pics qui sont toujours présents mais beaucoup plus faibles. On remarque

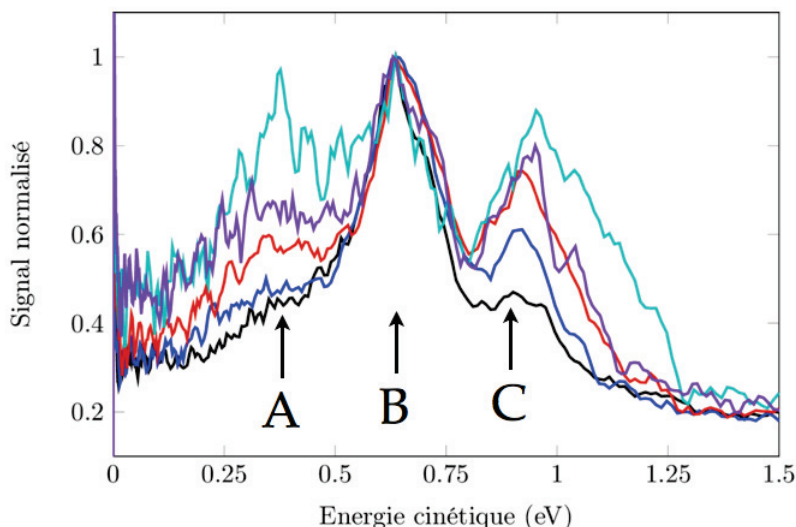


FIGURE 3.15 – Spectres de photoélectrons au seuil d'ionisation de l'uracile intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet) et $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise). L'intensité est normalisée sur le maximum de signal.

aussi que les 3 pics A, B et C ne se décalent pas en énergie avec le changement d'intensité laser, ils sont insensibles au décalage pondéromoteur induit par le champ laser. Le petit décalage de 50 meV entre la courbe noire et la courbe turquoise pour le pic C ne peut pas correspondre à la variation de décalage pondéromoteur entre ces deux intensités. Ces signaux ne semblent donc pas traduire des transitions multiphotoniques directes de l'état fondamental de la molécule neutre vers le cation telles qu'elles peuvent être décrites dans l'approche SFA-SAE de l'interaction de la molécule avec un champ laser fort mais plutôt des mécanismes d'excitation vers des états fortement excités suivie d'une ionisation. Il n'est toutefois pas exclu que la transition s'effectue par l'intermédiaire de l'état S_2 de la molécule neutre, celui-ci étant résonnant à 3 photons avec l'état fondamental S_0 (tableau 3.2).

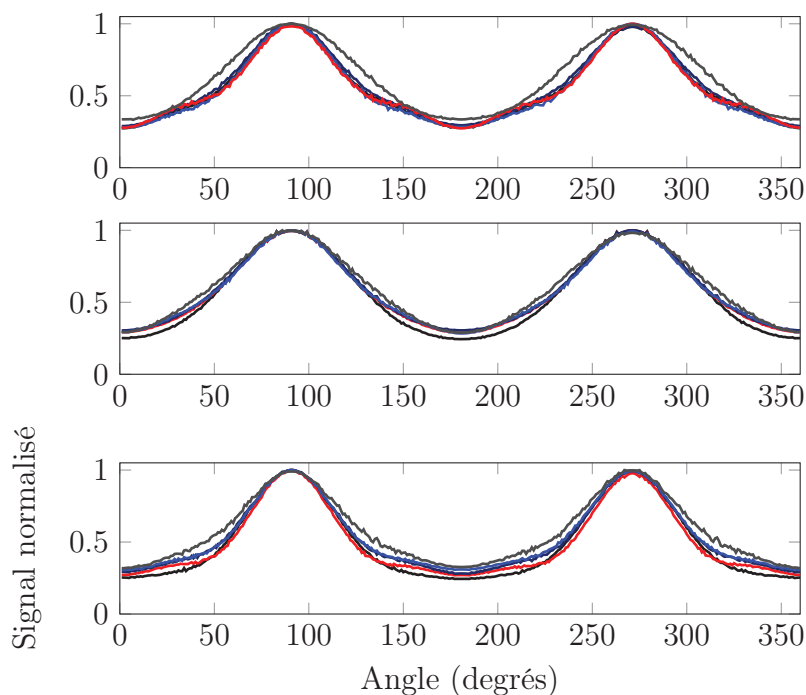


FIGURE 3.16 – Distributions angulaires pour les photoélectrons d'énergie $E=0.37$ eV (haut), $E=0.63$ eV (centre) et $E=0.92$ eV (bas) à toutes les intensités laser utilisées.

On observe aussi que les distributions angulaires des 3 pics de signal au seuil sont relativement constantes en fonction de l'intensité (figure 3.16). Ces mesures serviront pour les comparaisons entre les résultats expérimentaux et théoriques.

L'étude de la distribution de vitesse des photoélectrons de l'uracile en champ intermédiaire a permis de mettre en évidence une réponse non linéaire complexe au champ laser qui se traduit par des structures clairement visibles dans le spectre d'énergie cinétique des photoélectrons en plus de la présence de pics ATI. Cette sous-structure peut correspondre à des mécanismes d'excitation résonante. Il est à noter, enfin, que la forte fragmentation de la molécule par rapport à l'ionisation simple quelle que soit l'intensité peut s'inscrire dans ce modèle d'ionisation d'états très excités.

Spectre de photoélectrons en fonction de la durée d'impulsion Les distributions de vitesse des photoélectrons issus de l'uracile sont présentées dans la figure 3.17.

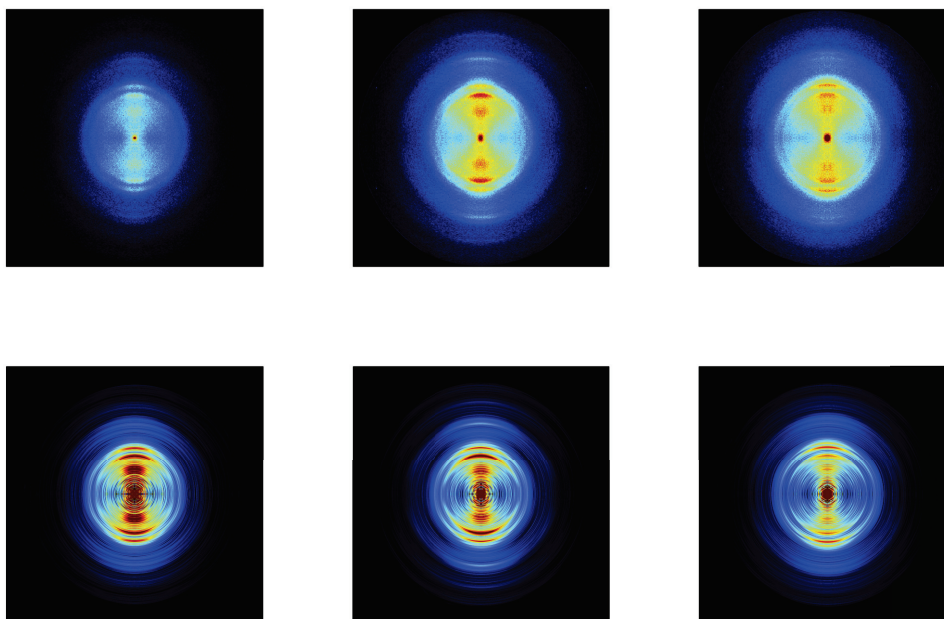


FIGURE 3.17 – Images de la distribution de vitesse de photoélectrons de l'uracile en fonction de la durée d'impulsion : de gauche à droite, $\Delta\tau=25$ fs, $\Delta\tau=40$ fs et $\Delta\tau=70$ fs pour une intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Les images brutes (haut) sont accompagnées des distributions inversées (bas).

On observe une augmentation globale du signal à 40 et 70 fs néanmoins la structure des 3 anneaux distincts au seuil semble conservée contrairement aux images en fonction de l'intensité laser. La distribution angulaire de ces anneaux n'est pas non plus modifiée. Cette continuité du motif en fonction de la durée d'impulsion est à comparer avec la forte modification du spectre de masse de la molécule qui présente une forte fragmentation, en particulier à 70 fs. Il est remarquable de constater que l'augmentation de $\Delta\tau$ n'entraîne pas une modification drastique de la structure des spectres de photoélectrons. Ceci confirme également que le spectre traduit l'ionisation de la molécule indépendamment de la fragmentation. Les spectres de photoélectrons confirment l'hypothèse selon laquelle la distribution globale des énergies des électrons est conservée entre 25 et 70 fs. Ils permettent cependant de distinguer l'apparition d'un signal à 1.1 eV pour la courbe à 70 fs et dans une moindre mesure celle à 40 fs.

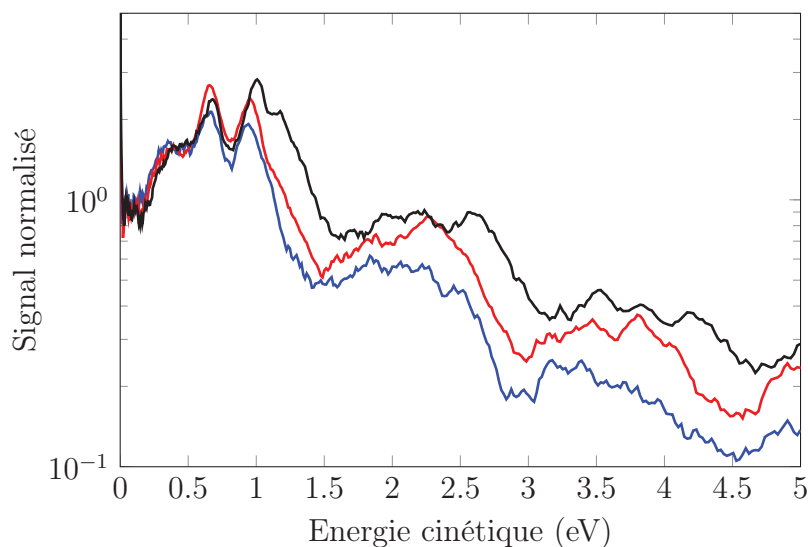


FIGURE 3.18 – Spectres de photoélectrons de l'uracile intégrés angulairement pour les durées d'impulsion $\Delta\tau=25$ fs (bleu), $\Delta\tau=40$ fs (rouge) et $\Delta\tau=70$ fs (noir) à l'intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} W/cm^2$

3.4.3 Résultats : thymine

La thymine ne diffère de l'uracile que par la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle. Il est donc intéressant de voir dans quelle mesure ce changement impacte la réponse de la thymine à un champ intermédiaire IR dans la mesure où sa réponse à un champ linéaire et ionisant est très similaire à celle de l'uracile.

3.4.3.1 Photoionisation et fragmentation

Les spectres de masse de la thymine ont été enregistrés en fonction de l'intensité comme lors de l'étude de l'uracile. La figure 3.19 présente les résultats obtenus. Le signal de thymine⁺ (126.6 uma) est dominant et l'on peut voir que la molécule fragmente y compris à la plus basse intensité laser utilisée. Ses fragments principaux sont situés à 83 uma et 55 uma ($C_4H_5NO^+$ et CH_3CCHNH^+). Le fragment à 83 uma correspond, comme pour le fragment à 69 uma de l'uracile, à la perte d'un fragment neutre HCNO et apparaît à 11 eV [15]. Selon la même étude, le fragment à 55 uma n'est pas directement produit à partir de l'ion parent mais résulte d'une séquence de fragmentations avec comme étape intermédiaire l'ion ayant la masse 83 uma et apparaît à 12 eV. Enfin, il est possible de distinguer un fragment à 28

uma (HCNH^+) dont le seuil d'apparition vaut 13.9 eV

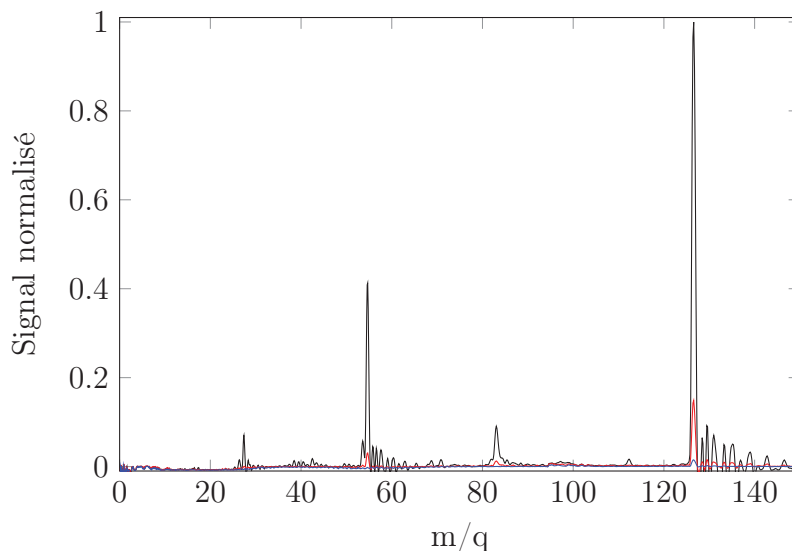


FIGURE 3.19 – Spectres de masse de la thymine sous excitation infrarouge à $\Delta\tau=25$ fs aux intensités $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (rouge) et $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (bleu). Les spectres ont été normalisés en fonction de l'intensité du signal d'ion parent à $I_{IR}=1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$.

La somme des amplitudes des signaux des fragments à 83 uma et 55 uma correspond à la moitié du signal de l'ion parent quand l'amplitude du signal du fragment à 69 uma équivaut à celle de son ion parent dans le cas de l'uracile. La variation des signaux d'uracile, de thymine et de leurs produits de fragmentation est similaire et cela peut s'expliquer simplement par la proximité de leurs seuils d'ionisation et de fragmentation très proches : $I_p(\text{uracile})=9.34$ eV et $I_p(\text{thymine})=9.19$ eV.

Comme pour l'uracile, l'augmentation de la durée d'impulsion se traduit par une très forte augmentation des fragments dans le spectre de masse. C'est particulièrement le cas du fragment à 55 uma et du fragment à 28 uma (HCNH^+). Le fragment à 83 uma augmente dans des proportions plus faibles que les deux autres. Au niveau de ces trois fragments on observe un doublement des pics pouvant se traduire par une perte d'hydrogène par les fragments, particulièrement intense à 70 fs. On notera que plusieurs pics apparaissent à 70 fs à 39 (C_3H_3^+), 40 (C_3H_4^+) ainsi qu'à 43 (HCNO^+) et 44 uma (H_2CNO^+). L'apparition d'un fragment HCNO^+ se révèle

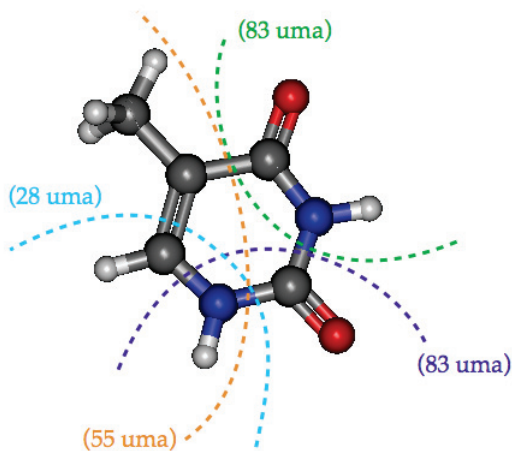


FIGURE 3.20 – Illustration des liaisons brisées dans les processus de fragmentation de la thymine. Les masses entre parenthèses correspondent aux fragments ioniques restant après la fragmentation.

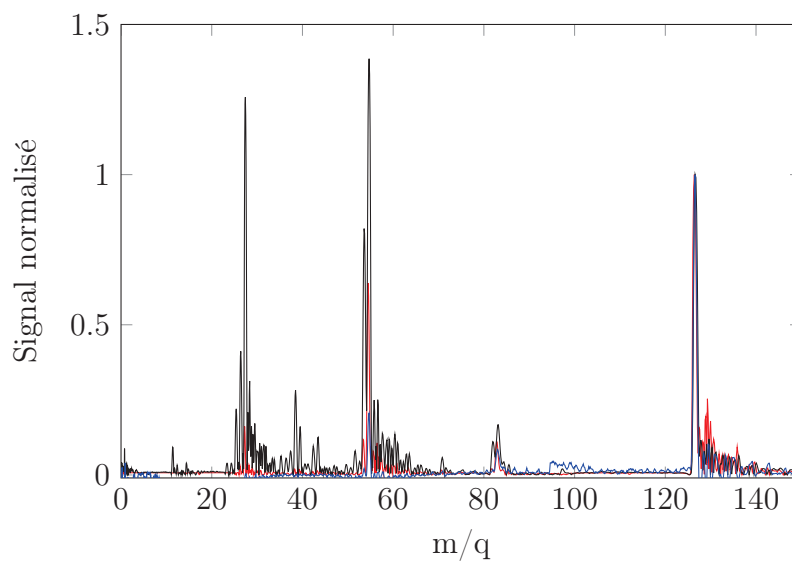


FIGURE 3.21 – Spectres de masse de la thymine pour différentes durées d'impulsion : $\Delta\tau=25$ fs (bleu), $\Delta\tau=40$ fs (rouge) et $\Delta\tau=70$ fs (noir) à l'intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Chaque spectre a été normalisé par rapport au signal de l'ion parent.

extrêmement intéressante car il peut être le produit de la fragmentation de l'ion parent conduisant normalement au fragment à 83 uma par le biais d'un mécanisme de transfert de charge. Cependant la faiblesse du signal lui correspondant en fait

un mécanisme peu probable.

3.4.3.2 Spectroscopie de photoélectrons : résultats

Spectre de photoélectrons en fonction de l'intensité laser : Intéressons nous maintenant au spectre de photoélectrons de la thymine. Le protocole d'étude est rigoureusement le même que pour l'étude de l'uracile.

HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3
0.11 eV	0.71 eV	0.4 eV	1.51 eV

TABLE 3.4 – *Energies cinétiques attendues pour les contributions provenant des orbitales HOMO à HOMO-3 sans décalage pondéromoteur dans le cas de la Thymine (à partir des énergies d'ionisation expérimentales)*

La figure 3.22 présente les images obtenues des distributions de vitesses des photoélectrons provenant de la thymine.

En comparant la figure 3.13 et la figure 3.22, on voit que ces résultats se distinguent clairement de ceux obtenus sur l'échantillon d'uracile. On observe deux larges anneaux au seuil clairement démarqués l'un de l'autre et visibles sur toutes les images.

Deux autres motifs apparaissent en fonction de l'intensité : à mesure que l'on augmente la puissance du laser, le signal au centre des images diminue relativement au reste du signal mais une sous-structure se dessine et s'amplifie. C'est particulièrement le cas pour un pic situé sur l'anneau large extérieur du signal au seuil.

Ces observations sont validées par l'étude des spectres d'énergie cinétique des photoélectrons (figures 3.23 et 3.24). Les deux anneaux identifiés sur les images apparaissent distinctement au seuil ainsi qu'au premier ordre ATI. Le deuxième ordre ATI est plus difficile à visualiser mais on peut encore distinguer la coupure entre les deux anneaux principaux. On voit aussi l'effet du potentiel pondéromoteur sur la position de l'anneau extérieur au seuil ainsi qu'au premier ordre ATI. Cette dérive en fonction de l'intensité laser explique aussi la variation du signal au centre des images ou à très basse énergie sur les spectres. En effet, pour l'intensité la plus faible, le premier anneau ATI tends vers une énergie cinétique équivalente à

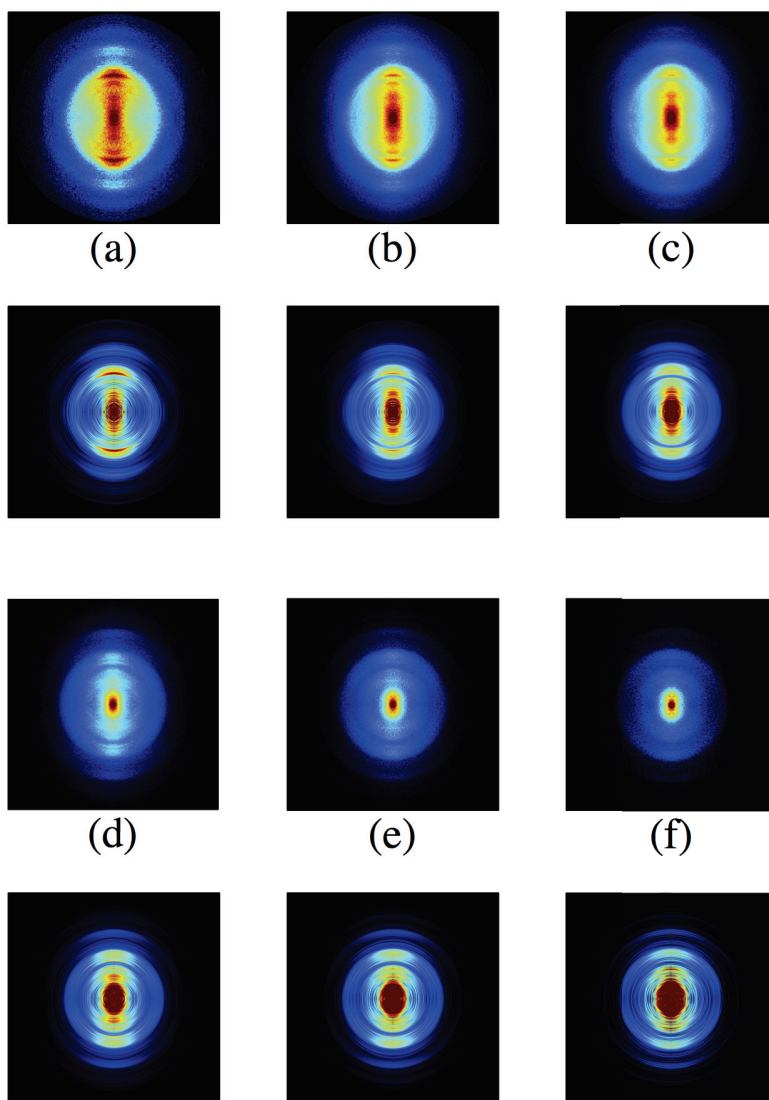


FIGURE 3.22 – Images de la distribution de vitesse des photoélectrons de la thymine à $\Delta\tau=25$ fs et en fonction de l'intensité laser : a) $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13}W/cm^2$, b) $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13}W/cm^2$, c) $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13}W/cm^2$, d) $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12}W/cm^2$ (violet), e) $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12}W/cm^2$ et f) $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12}W/cm^2$. Chaque image brute est accompagnée de sa distribution inversée

l'énergie d'un photon infrarouge ce qui a pour effet de voir apparaître un signal d'électrons à très faible énergie cinétique. L'anneau au seuil d'ionisation devient le premier ordre des anneaux ATI.

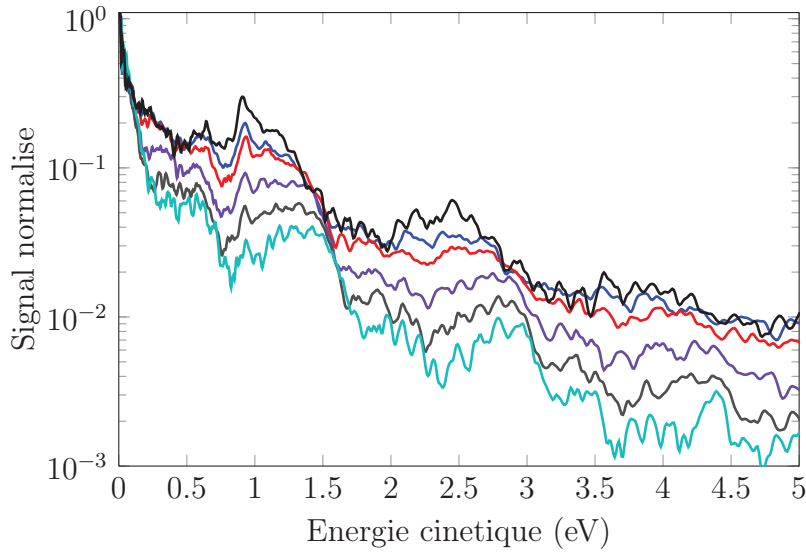


FIGURE 3.23 – Spectres de photoélectrons de la thymine intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (gris), $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise)

Le décalage d'énergie de l'anneau extérieur au seuil d'ionisation s'élève à 0.34 eV entre les intensités laser maximum et minimum utilisées. En comparaison, le décalage pondéromoteur attendu pour cette différence de puissance laser à $\Delta\tau=25$ fs vaut 0.30 eV. Le centre du pic D' sur la courbe turquoise peut être estimé à partir de la figure à 1.30 eV et il suffit pour s'en convaincre de reporter la position théorique des ordres ATI supérieurs : ceux-ci correspondent avec les maxima observés à l'ordre 1 et 2 sur la figure 3.23. A l'aide de l'énergie d'ionisation de la thymine (9.19 eV) nous pouvons estimer le décalage pondéromoteur de ce signal. Celui-ci vaut 0.36 eV soit 0,06 eV de moins que le décalage estimé à partir de l'intensité. L'erreur sur l'intensité est donc de $1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ par rapport à la calibration effectuée à l'aide du xénon. L'énergie d'ionisation utilisée correspondant à l'ionisation de l'électron le moins lié de la molécule selon le théorème de Koopmans et la relative concordance du potentiel pondéromoteur déduit, nous incite à associer le signal de l'anneau principal à la transition multiphotonique de l'orbitale HOMO vers le continuum.

L'analyse plus détaillée de la structure au seuil met en évidence des pics non décalés en fonction de l'intensité : $C'=0.92$ et $B'=0.6$ eV et un troisième pic peut être identifié à 0.32 eV (A') mais il apparaît moins nettement que les deux autres

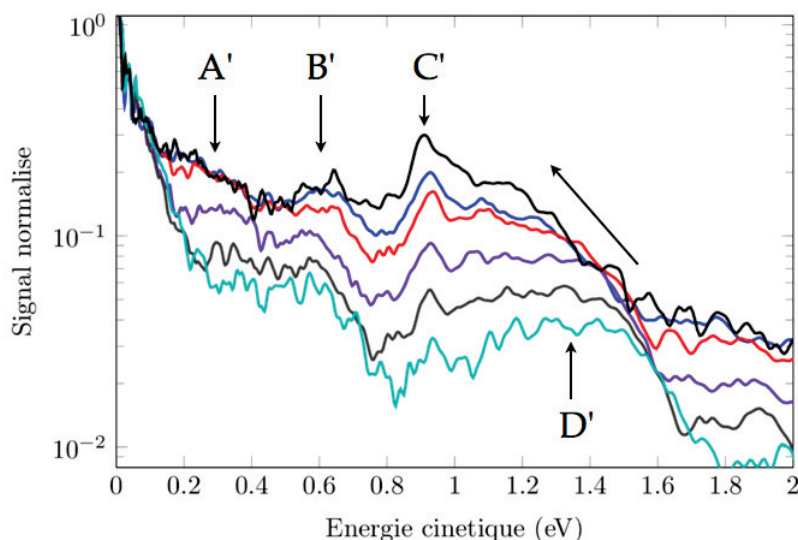


FIGURE 3.24 – Spectres de photoélectrons au seuil d'ionisation de la thymine intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (gris) $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise). La flèche noire inclinée à la droite des spectres indique le décalage pondéromoteur du pic D'.

et est en partie camouflé à basse intensité par l'avancée de D' à l'ordre 0 dûe à la diminution du décalage pondéromoteur. Il est remarquable de constater que ces 3 pics (A', B' et C') correspondent en énergie aux pics identifiés dans la structure du spectre de photoélectrons de l'uracile. On peut donc supposer l'existence d'états très excités de la thymine semblables à ceux de l'uracile.

Spectre de photoélectrons en fonction de la durée d'impulsion : En modifiant la durée d'impulsion, l'évolution du signal semble plus complexe que dans le cas de l'uracile. On a une perte de contraste des pics ATI entre 26 et 70 fs.

Les spectres de photoélectrons pour une impulsion étirée montrent une structure au seuil proche de la structure observée lorsque l'impulsion est compressée au maximum. On note la présence des pics secondaires B' et C'. Ces pics sont difficilement identifiables aux ordres d'ATI supérieurs. Pour ce qui est du signal identifié précédemment comme provenant de l'ionisation multiphotonique d'un électron de l'orbitale HOMO, sa largeur augmente avec l'augmentation de la durée d'impulsion et la structure ATI devient moins identifiable.

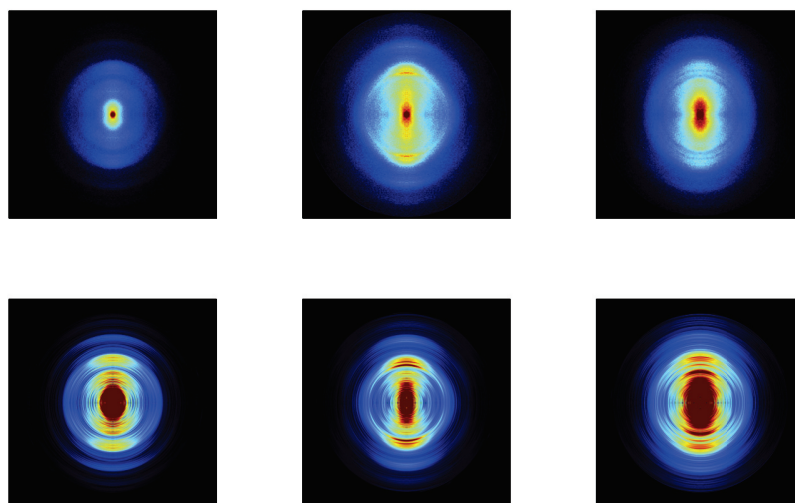


FIGURE 3.25 – Images de la distribution de vitesse de photoélectrons de la thymine en fonction de la durée d'impulsion : de gauche à droite, $\Delta\tau=25$ fs, $\Delta\tau=40$ fs et $\Delta\tau=70$ fs à l'intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Les images brutes sont accompagnées des distributions inversées en bas.

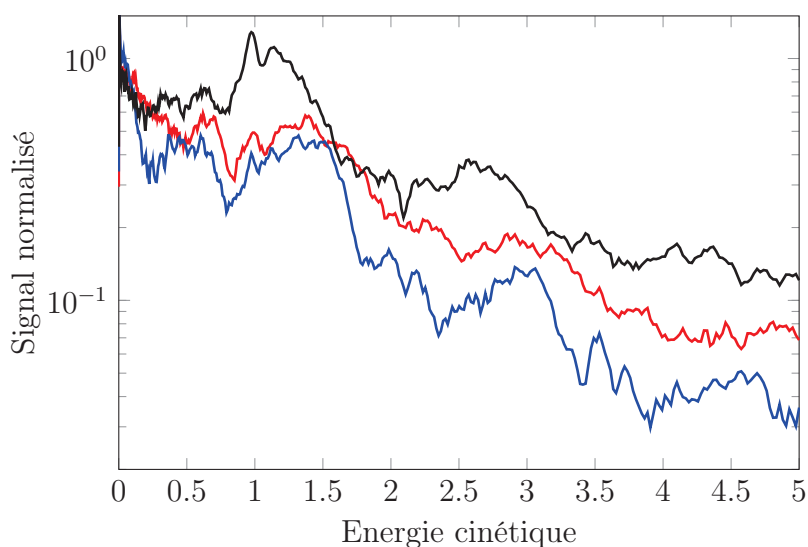


FIGURE 3.26 – Spectres de photoélectrons de la thymine intégrés angulairement pour les durées d'impulsion $\Delta\tau=25$ fs (bleu), $\Delta\tau=40$ fs (noir) et $\Delta\tau=70$ fs (rouge) à l'intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$

3.4.4 Résultats : cytosine

Nous avons vu jusqu'à présent que dans certains cas, le spectre de photoélectrons en champ moyen-fort infrarouge pouvait se résumer à une transition multiphotonique non résonnante couplant les orbitales électroniques les moins liées de l'état fondamental de la molécule avec le continuum. Nous avons aussi vu que les états excités intermédiaires et particulièrement les états très excités et proches du seuil d'ionisation jouent un rôle dans le mécanisme d'ionisation (ils contribuent majoritairement au signal de photoélectrons de l'uracile et sont visibles dans la thymine). Ces états sont potentiellement rattachables à des transitions résonantes à partir de certaines orbitales de l'état fondamental. La cytosine, par la richesse de ses conformères (4 totaumères contre 2 conformères pour la thymine et 1 pour l'uracile), est la plus complexe des 3 molécules à analyser : les mesures effectuées font ressortir des effets moyens et dans le cas de la cytosine, la nature des orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 est dépendante du conformère considéré. Il est donc très intéressant de découvrir quelle peut être la signature en photoélectrons de la réponse de cette molécule et en quoi elle est comparable à la réponse des deux autres bases pyrimidiques.

3.4.4.1 Photoionisation et fragmentation

La cytosine présente un spectre de masse semblable aux deux autres molécules avec toujours une fragmentation principale par perte de HCNO avec la particularité de perdre un fragment H_2CNO en grande quantité (68 et 67 uma) (figure 3.27). Cela peut s'expliquer par la tautomérisation forte de cette molécule qui se traduit par la migration d'un atome d'hydrogène entre le groupement NH_2 , un atome d'azote du cycle de la molécule et l'atome d'oxygène (figure 3.28). Malgré ses similitudes avec les deux autres, ce spectre est plus riche : à basse intensité on observe toujours un pic à 95 uma, et un autre à 83 uma en plus de fragments à 68 et 67 uma. Le signal à 95 uma correspond à la perte du groupement NH_2 et celui à 83 uma la perte de HCNH.

On remarque que le rapport du signal d'ion parent sur le signal de fragment n'est pas constant en fonction de l'intensité laser contrairement à ce que l'on a pu observer dans l'uracile et dans une moindre mesure dans la thymine. Il vaut 2.65 à basse intensité et de l'ordre de 1.7 à la plus haute intensité considérée en comparant avec les deux fragments principaux.

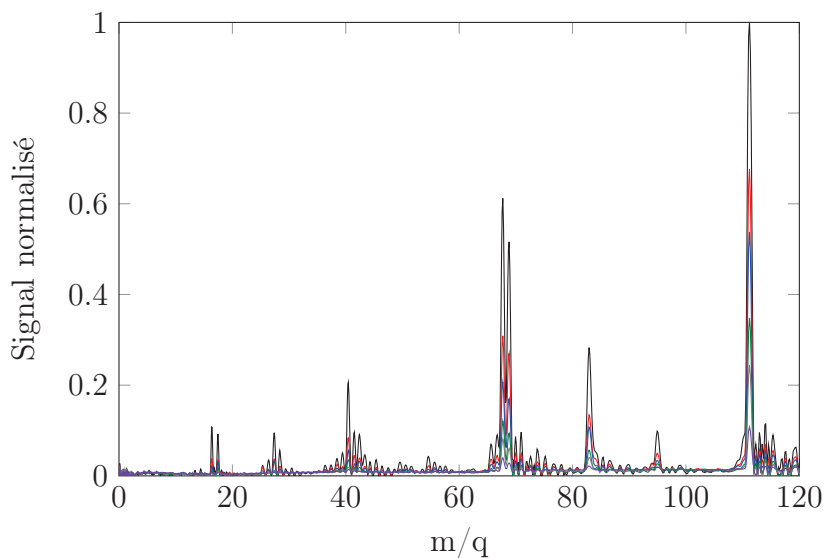


FIGURE 3.27 – Spectres de masse de la cytosine sous excitation infrarouge à $\Delta\tau=25$ fs aux intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu) et $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (vert). Les spectres ont été normalisés en fonction de l'intensité du signal d'ion parent à $I_{IR}=1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$.

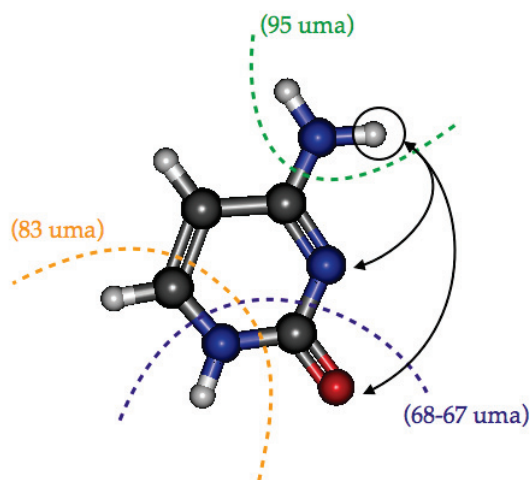


FIGURE 3.28 – Illustration des liaisons brisées dans les processus de fragmentation de la cytosine. Les masses entre parenthèses correspondent aux fragments ioniques restant après la fragmentation. Les flèches noires indique les tautomérisations par changement de localisation de l'atome d'hydrogène ce qui conduit notamment à une perte de HCNO ou H₂CNO lors de la fragmentation.

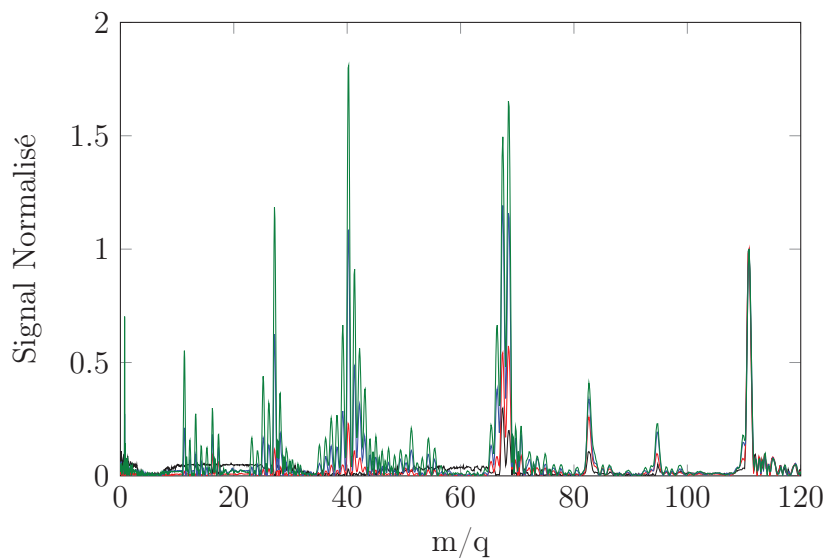


FIGURE 3.29 – Spectres de masse de la cytosine pour différentes durées d'impulsion : $\Delta\tau=25$ fs (noir), $\Delta\tau=40$ fs (rouge), $\Delta\tau=55$ fs (bleu) et $\Delta\tau=70$ fs (vert) à l'intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Chaque spectre a été normalisé par rapport au signal de l'ion parent.

L'évolution du signal en fonction de la durée d'impulsion est très similaire aux deux autres molécules. On observe aussi une inversion dans le rapport du signal d'ion parent sur le signal de fragments (figure 3.29). On retrouve l'apparition du pic à 28 uma correspondant à HCNH^+ mais aussi des signaux à 12, 14 et 16 uma ne pouvant être que les ions C^+ , N^+ et O^+ .

3.4.4.2 Spectroscopie de photoélectrons : résultats

Spectre de photoélectrons en fonction de l'intensité laser : Les images obtenues pour la cytosine et présentées sur la figure 3.30 mettent clairement en évidence une structure dans la distribution de vitesse des électrons au niveau de chaque ordre ATI.

HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3
0.41 eV	1.3 eV	0.96 eV	1.21 eV

TABLE 3.5 – *Energies cinétiques attendues pour les contributions provenant des orbitales HOMO à HOMO-3 sans décalage pondéromoteur dans le cas de la Cytosine (à partir des énergies d'ionisation expérimentales)*

On observe également une diminution du rayon des anneaux au seuil d'ionisation avec l'augmentation de l'intensité. Cette structure ressemble fortement à celle observée dans la thymine. Cette analyse des images est validée par les spectres de photoélectrons (figures 3.31 et 3.32). On observe distinctement un pic de signal dont la position dépend de l'intensité relié à une transition de l'orbitale HOMO vers le continuum. De plus on voit apparaître au seuil d'ionisation les pics à 0.93 eV (C'') et 0.6 eV (B'') déjà présents dans les données provenant de l'uracile et de la thymine. Le pic à 0.37 eV (A'') n'est quant à lui pas distinguable dans ces spectres y compris au seuil d'ionisation. L'évolution principale du signal en fonction de l'intensité provient de la variation du pic assimilé à l'orbitale HOMO (E''). L'amplitude du pic C'' ne semble pas être modifiée en fonction de l'intensité infrarouge. Cela n'est pas le cas du signal B'' dont l'amplitude semble évoluer en fonction de l'intensité laser contrairement au même signal dans la thymine. Les contributions aux spectres de photoélectrons sont plus nombreuses que dans les deux autres et l'apparition du pic D'' vers 1.2 eV pourrait être assimilée à la contribution d'un tautomère différent de celui présenté sur la figure 3.8.

Spectre de photoélectrons en fonction de la durée d'impulsion Les images de la distribution de vitesses des photoélectrons issus de la cytosine en fonction de la durée d'impulsion présentent la structure au seuil d'ionisation mise en évidence précédemment avec les mesures en intensité quelle que soit la durée d'impulsion. Par ailleurs, on observe une augmentation du signal le long

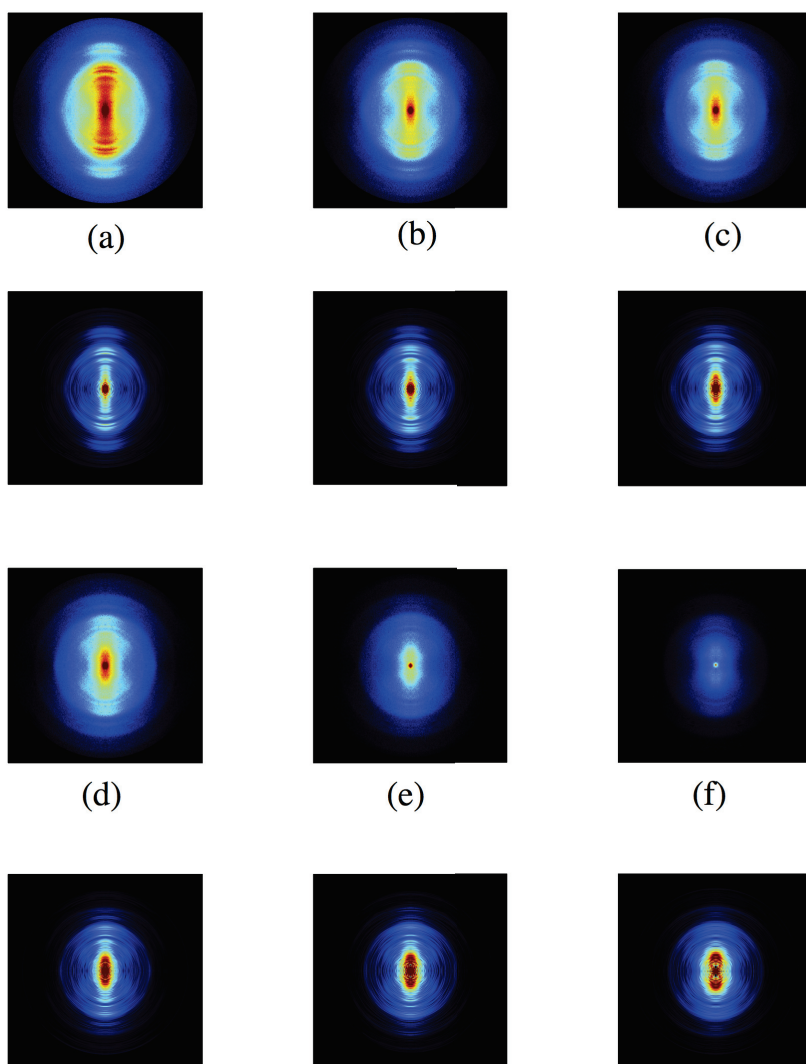


FIGURE 3.30 – Images de la distribution de vitesse des photoélectrons de la cytosine à $\Delta\tau=25$ fs et en fonction de l'intensité laser : a) $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13}W/cm^2$, b) $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13}W/cm^2$, c) $I_{IR} = 1.0 \times 10^{13}W/cm^2$, d) $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12}W/cm^2$ (violet), e) $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12}W/cm^2$ et f) $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12}W/cm^2$. Chaque image brute est accompagnée de sa distribution inversée.

de l'axe de polarisation du champ laser. Cette augmentation de signal est visible sur les spectres de photoélectrons et induit une perte de résolution des pics ATI. Le décalage du signal du pic HOMO sur les courbes à 55 et 70 fs pourrait être dû à l'élargissement des pics suite à l'augmentation des canaux d'excitation et de fragmentation de la molécule.

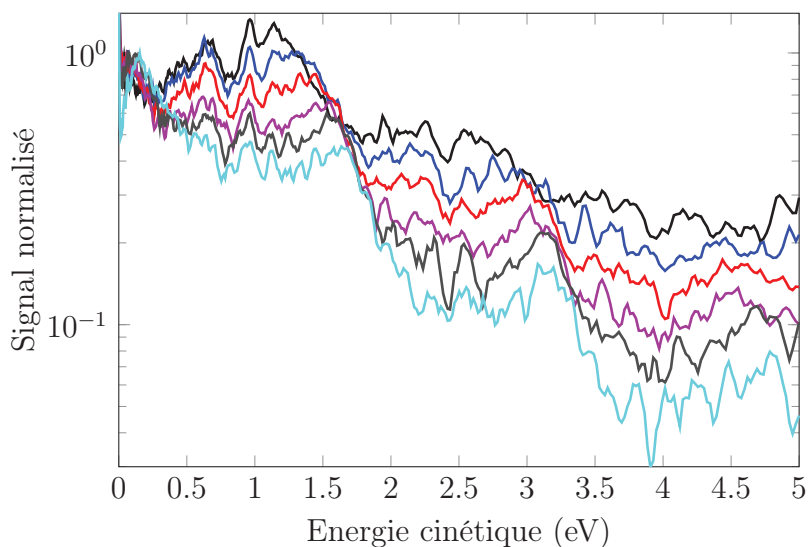


FIGURE 3.31 – Spectres de photoélectrons de la cytosine intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir) $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet) et $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise) à 25 fs.

Nous allons discuter plus en détail des processus qui nous permettent d’obtenir ces résultats sur les 3 molécules et de leurs similitudes.

3.4.5 Discussion

3.4.5.1 Comparaison du comportement des différentes pyrimidiques en champ fort IR

Les spectres de photoélectrons des 3 bases de l’ADN étudiées sont complexes et traduisent une multitude de processus d’ionisation différents. Ces mécanismes d’ionisation s’accompagnent de fragmentation des molécules avec comme canal de fragmentation commun la perte de HCNO neutre. La comparaison de ces trois systèmes nous permet d’identifier les canaux d’excitation responsables de leur ionisation et de leur fragmentation. Nous disposons des états excités des trois molécules à l’état neutre et cationique (Table 3.2). Ces informations sont tirées des travaux de A.B. Trofimov [11] et de la spectroscopie de photoélectrons sous rayonnement synchrotron XUV (40 et 80 eV) ainsi que des mesures dynamiques en pompe-sonde UV (267-400nm) sur les mécanismes de relaxation des bases

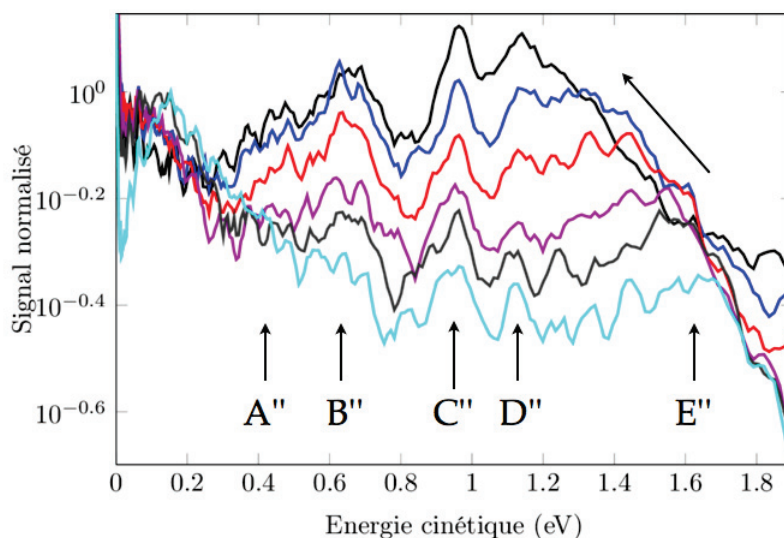


FIGURE 3.32 – Spectres de photoélectrons au seuil d'intensité de la cytosine intégrés angulairement à $\Delta\tau=25$ fs pour les intensités $I_{IR} = 1.25 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (noir), $I_{IR} = 1.1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 8.8 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (violet) et $I_{IR} = 6.3 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$ (turquoise) à 25 fs. La flèche noire inclinée à la droite des spectres indique le décalage pondéromoteur du pic E''

de l'ADN avec la mise en jeu d'intersection coniques. Tous ces états excités correspondent à des transitions mono-électroniques. De plus nous avons accès aux seuils d'apparition des fragments de l'uracile et de la thymine mesurés par H.W. Jochims et al. [15] sous excitation XUV.

Tout d'abord, nous avons remarqué que les molécules thymine et cytosine présentent un pic de photoélectrons principal dépendant de l'intensité. Nous avons attribué ce pic à une transition des états fondamentaux S_0 des deux molécules neutres vers leurs états fondamentaux cationiques D_0 avec émission d'un électron à partir de leurs orbitales HOMO et dont les énergies cinétiques dépendent du décalage pondéromoteur (nous discuterons en premier lieu de la thymine, le nombre de conformères étant réduit à 2 contre 4 pour la cytosine et leur influence sur le spectre de photoélectrons est limitée [15]).

Dans la thymine, la transition entre le neutre et le cation peut s'effectuer par l'intermédiaire de l'état excité S_2 résonnant avec S_0 à trois photons IR (4.65 eV).

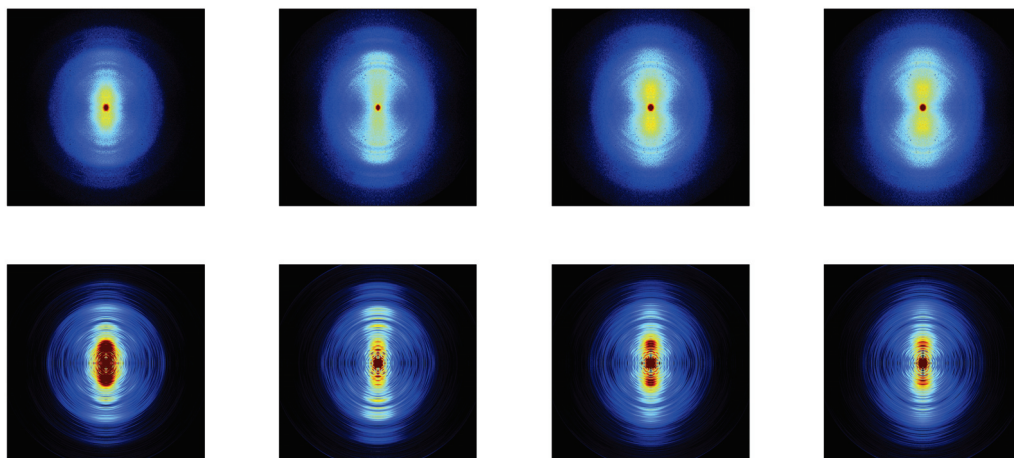


FIGURE 3.33 – Images de la distribution de vitesses de photoélectrons de la cytosine en fonction de la durée d'impulsion : de gauche à droite, $\Delta\tau=25$ fs, $\Delta\tau=40$ fs, $\Delta\tau=55$ fs et $\Delta\tau=70$ fs pour une intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$. Les images brutes sont accompagnées des distributions inversées en bas.

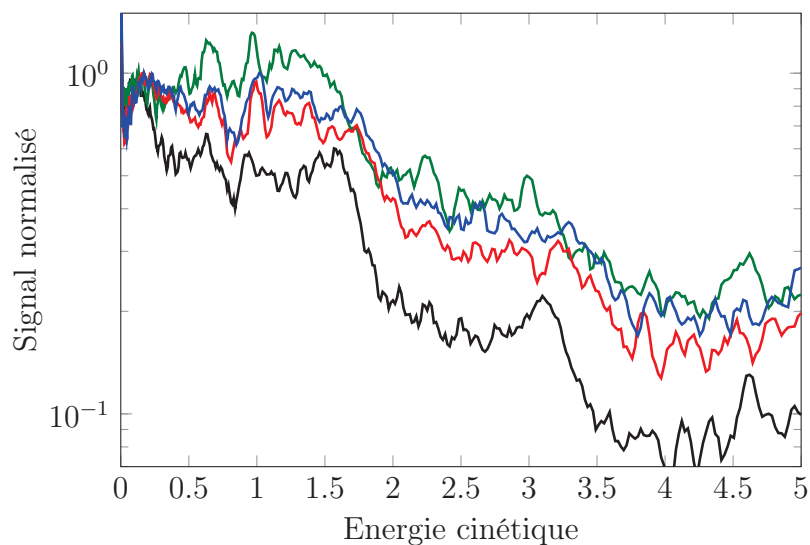


FIGURE 3.34 – Spectres de photoélectrons de la cytosine intégrés angulairement pour les durées d'impulsion $\Delta\tau=25$ fs (noir), $\Delta\tau=40$ fs (vert), $\Delta\tau=55$ fs (rouge) et $\Delta\tau=70$ fs (bleu) pour une intensité $I_{IR} = 7.5 \times 10^{12} \text{W/cm}^2$

Cet état, mis en évidence par des expériences d'excitation UV se relaxe dans l'état S_1 avec un temps caractéristique de 50 à 100 fs [25,26]. Par conséquent, S_1 n'est pas accessible dans nos mesures en fonction de l'intensité. L'état S_2 se situe à 4,54 eV

du seuil d'ionisation sans décalage pondéromoteur et l'émission d'un photoélectron s'effectue par l'absorption de 4 photons supplémentaires en tenant compte du décalage pour les intensités laser $I_{IR}=6.3\times 10^{12} \rightarrow 1.25\times 10^{13}$ W/cm² ($U_p=0.3\rightarrow 0.67$ eV). Le calcul de l'énergie cinétique d'un électron dans la transition $S_0\rightarrow D_0$ avec l'ajout du décalage pondéromoteur est compatible avec les mesures observées. Ceci confirme l'hypothèse d'une ionisation de la molécule à partir de l'orbitale HOMO. L'absorption de deux photons supplémentaires peut laisser le système dans l'état D_4 qui se relaxe vers D_0 et mène à une fragmentation. Les seuils d'apparition des fragments $C_4H_5NO^+$ (83 uma) et $CH_3CCHNHH^+$ (55 uma) sont respectivement de 11 et 12 eV soit 1.81 et 3.08 eV au dessus de D_0 . La probabilité que la molécule absorbe 6 photons à partir de S_2 pour laisser le système en D_4 est plus faible que la probabilité de laisser le système dans l'état D_0 par l'émission d'un électron puis de le promouvoir dans l'état D_4 par l'absorption résonnante de deux photons. Il faut tout de même noter que l'énergie mesurée du pic de photoélectron dépendant de l'intensité est la même dans les deux cas de figure.

L'augmentation de la durée d'impulsion permet au système d'évoluer pendant l'interaction, avec notamment la transition $S_2\rightarrow S_1$. Le couplage de S_1 avec le continuum doit laisser le système dans l'état D_1 (transition à 5 photons) ce qui revient à détecter des électrons aux énergies 0.53 ou 1.13 eV. Or si il n'est pas exclu que ce canal existe, le spectre à une durée d'impulsion de 70 fs de la figure 3.26 ne met pas clairement en évidence ce pic mais plutôt un décalage vers les basses énergies du signal provenant de $S_2\rightarrow D_0$. Le fragment $HCNH^+$ est produit en grande quantité à 70 fs et est accessible à partir des états D_5 et D_6 . L'évolution dans le temps des états faiblement excités de l'ion sans fragmentation peuvent expliquer l'apparition de résonances vers les états D_5 et plus. En effet des intersections coniques dans l'ion uracile⁺ entre les états D_0, D_1 et D_2 ont été théoriquement mises en évidence [27]. Il est donc possible qu'il en soit de même pour la thymine. Enfin on ne peut pas exclure une absorption de photons IR par les fragments lorsque le temps d'interaction s'allonge.

La cytosine présente un spectre semblable à celui de la thymine. Nous retrouvons le signal de photoélectrons décalé d'une certaine quantité d'énergie en fonction de l'intensité et traduisant la transition $S_0 \rightarrow D_0$. Cette transition ne passe pas par un état résonnant S_2 et l'état excité S_1 se situe hors résonance. Il n'y a d'ailleurs pas de résonance existant entre l'état fondamental de l'ion et ses états excités. Il est donc peu probable d'avoir le processus d'ionisation $S_0 \rightarrow D_0$ suivi de l'excitation

$D_0 \rightarrow D_{2,3,4,5\dots}$ menant à la dissociation dans la cytosine. Cependant l'excitation directe du système vers un état $D_{2,3,4,5\dots}$ introduirait un doublement du pic E'' traduisant les deux chemins $S_0 \rightarrow D_0$ et $S_0 \rightarrow D_{2,3,4,5\dots}$ séparés de quelques dixièmes d'eV et suivant la variation d'intensité IR. Or nous n'observons pas ce signal sur les spectres de photoélectrons en fonction de l'intensité IR et de la durée d'impulsion. Le processus le plus probable est donc une transition directe de S_0 vers D_0 à 7 photons. On peut alors se demander si la transition à partir de l'orbitale HOMO vers le continuum est à l'origine de la fragmentation de la thymine comme de la cytosine. L'étude de l'uracile peut nous renseigner sur ce problème.

Contrairement aux deux autres molécules, les spectres de photoélectrons de l'uracile ne présentent pas de pic de signal décalé en fonction de l'intensité bien que la structure d'états excités du système soit très proche de celle de la thymine (Table 3.2). Ils présentent néanmoins 3 pics distincts à 0.37, 0.60 et 0.93 eV et l'amplitude de chaque pic évolue différemment en fonction de l'intensité laser avec une forte réduction du signal des deux pics à 0.37 et 0.93 eV. Ces 3 pics se retrouvent aussi sur les spectres de la thymine et de la cytosine et ont la particularité de ne pas être décalés en énergie en fonction de l'intensité laser. On notera la présence d'un pic à 1.15 eV sur les spectres de la cytosine et un peu moins clairement sur la thymine. Le pic à 0.37 eV est quant à lui bien présent sur ces deux molécules mais moins distinguable que sur les spectres de l'uracile. Ce type de signal peut correspondre à la signature de résonances entre l'état fondamental d'une molécule et des états très excités proches du seuil d'ionisation, qui peuvent être des états de Rydberg. Le signal à 0.63 eV n'a pas, pour l'uracile, la même non linéarité que les deux autres pics. A faible intensité les signaux à 0,37 et 0,93 eV sont aussi importants que le signal à 0.63 eV mais disparaissent à haute intensité. On peut comprendre ce comportement en considérant des états très excités quasi résonnants avec S_0 à faible intensité. L'application du champ laser intense les déplace, les mettant ainsi hors résonance par rapport à S_0 .

Il est remarquable de noter la présence de ces pics pour les trois molécules. Ceci appuie l'hypothèse que les mêmes orbitales sont mises en jeu lors de transitions vers des états très excités pour ces trois systèmes. Le signal à 0.95 eV est plus prononcé dans la cytosine et la thymine que dans l'uracile et ne s'effondre pas avec l'augmentation de l'intensité. Cela peut s'expliquer par la différence de seuil d'ionisation de la cytosine et de la thymine plus bas que celui de l'uracile. Dans ces deux molécules, les états très excités sont décalés vers de plus basses énergies et ne sont donc pas

proches d'une énergie de résonance à faible intensité.

Ces mécanismes constituent une réponse commune des molécules à une excitation infrarouge intense et doivent jouer un rôle dans leur fragmentation, elle aussi très semblable d'une molécule à l'autre. Cependant il est difficile, avec les informations obtenues, d'identifier proprement tous les canaux d'excitation pouvant mener à l'ionisation et à la fragmentation de ces systèmes en champ laser intense.

Un des aspects de notre travail est aussi d'essayer d'aider au développement de méthodes théoriques permettant la prédiction du spectre de photoélectrons résolu en angle pour des systèmes complexes. Dans cette optique nous avons développé une collaboration avec Umberto De Giovanni (San Sebastian, Espagne) et ces travaux se basent sur la méthode TDDFT.

3.4.5.2 Modélisation de la photoionisation des bases de l'ADN à l'aide de la TDDFT temps réel et espace réel

La méthode TDDFT permet de traiter l'ionisation d'un système atomique et moléculaire et elle a été utilisée avec succès pour modéliser la réponse dynamique et l'ionisation de clusters [28, 29]. Depuis peu, de nouvelles techniques rapides basées sur cette méthode permettent la reproduction théorique de l'ionisation en champ fort de molécule comme les résultats obtenus sur N_2 l'attestent [30]. Notre objectif est d'aller plus loin en reproduisant l'ionisation en champ fort infrarouge de l'uracile dans un premier temps puis d'autres molécules complexes.

Les résultats présentés dans cette partie constituent des résultats préliminaires. Le spectre de photoélectron intégré angulairement est présenté dans la figure 3.35 et l'image 3.36 montre la distribution angulaire des vitesses de photoélectrons théorique et expérimentale. On constate que l'anisotropie de l'image expérimentale est assez bien reproduite dans l'image théorique.

Le spectre de photoélectrons présente lui aussi des similitudes. Néanmoins le spectre théorique est décalé par rapport au spectre expérimental de 0.8 eV environ ce qui ne se voit pas sur la figure 3.35, le spectre théorique ayant été rapproché pour comparer la position des différents pics.

Les premiers résultats montrent une tendance qui se rapproche de l'expérience mais il est pour le moment difficile d'en tirer des interprétations quantitatives. Le potentiel d'ionisation calculé diffère du potentiel d'ionisation expérimental ce qui peut expliquer le décalage observé entre les deux courbes. Ces résultats démontrent tout de même que l'on peut modéliser ce type de systèmes sous excitation laser

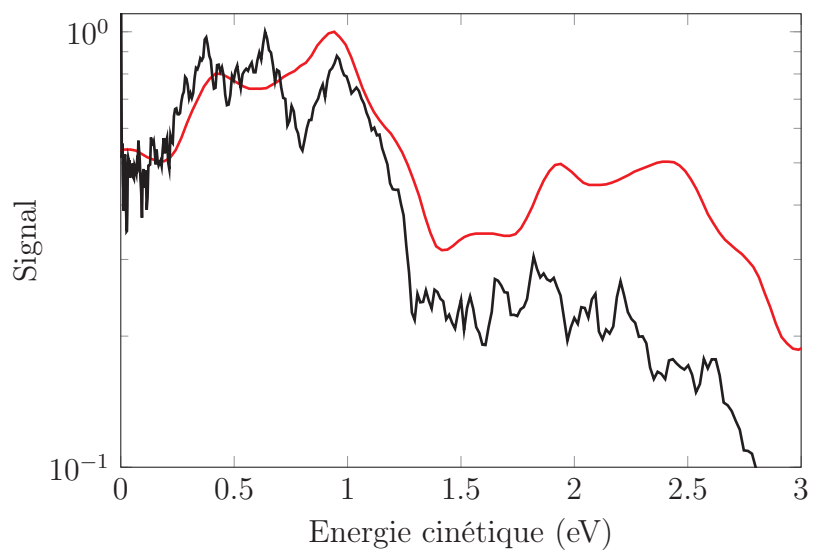


FIGURE 3.35 – *Comparaison du spectre de photoélectrons expérimental et théorique pour une intensité laser $I=7.0\times 10^{12}W/cm^2$ et pour une durée d'impulsion expérimentale $\Delta\tau_{exp}=25fs$ et théorique $\Delta\tau_{Th}=16fs$*

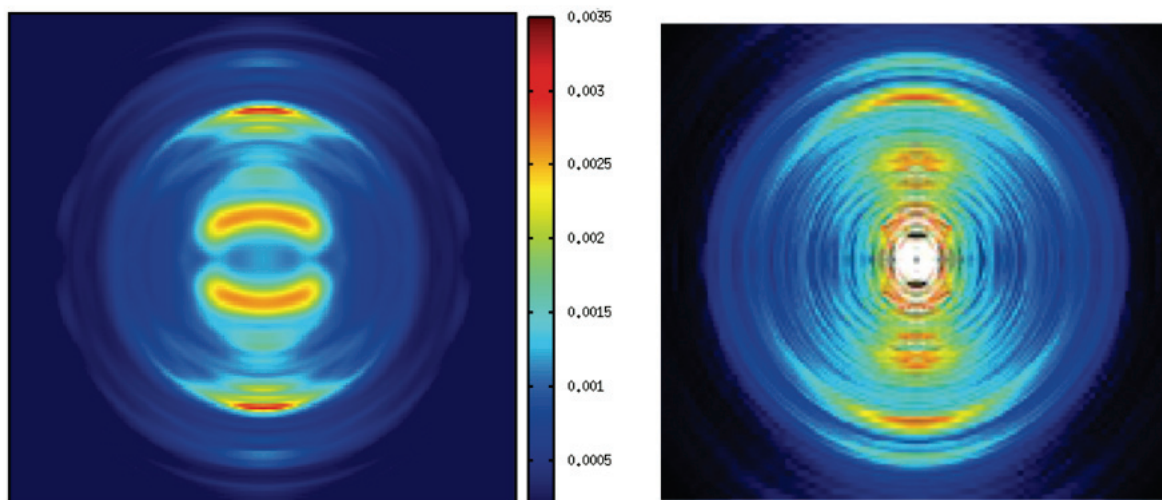


FIGURE 3.36 – *Image théorique (gauche) et expérimentale (droite) de la distribution de vitesse des photoélectrons issus de l'uracile à $I=7.0\times 10^{12}W/cm^2$ pour $\Delta\tau_{Th}=16 fs$ (théorie) et $\Delta\tau_{Th}=25 fs$ (expérience) .*

intense.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté les premiers résultats obtenus sur le nouveau dispositif expérimental que j'ai développé à l'ILM. Il s'agit des premiers résultats utilisant la source amplifiée femtoseconde acquise par le groupe en 2012.

Nous avons étudié deux familles de molécules en champ laser intense ainsi que deux modèles théoriques basés sur la même méthode de calcul : la TDDFT. L'étude du C_{60} a permis, en lien avec les résultats précédemment obtenus par l'équipe sur un autre dispositif expérimental doté d'une source femtoseconde de valider celui développé à Lyon. Cette étude a aussi permis d'obtenir des résultats comparables au modèle théorique de nos collaborateurs toulousains. Il en ressort que le modèle théorique met en évidence une ionisation directe des électrons depuis les orbitales HOMO et HOMO-1 visibles expérimentalement. Par ailleurs, si les mêmes énergies de photoélectrons peuvent être obtenues à l'aide de l'approche SAE, il nous reste à comparer leurs distributions angulaires pour voir dans quelle mesure les corrélations électroniques influent la photoémission. On notera tout de même que le modèle ne prend pas en compte l'excitation d'états intermédiaires présents dans l'expérience, ni les interactions électron-électrons d'ordre supérieur. Ces développements sont en cours.

L'étude des bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN a quant à elle mis en évidence un comportement général très proche pour ces 3 systèmes en réponse au champ laser intense. Ces travaux sont en cours d'interprétation et un modèle théorique est en développement en collaboration et aidera à répondre aux questions sur les mécanismes constituant ces interactions et plus généralement sur l'effet des corrélations électroniques dans ces molécules.

Il est évident que ces études sont la première étape des processus en champ laser intense dans des systèmes complexes, le futur de ces études étant l'analyse des processus lorsque le champ autorise des processus d'ionisation tunnel voire de recollision. Ils servent également de tests aux méthodologies théoriques développées pour le calcul de spectres de photoélectrons résolus en angle au moyen de la TDDFT.

Bibliographie

- [1] C. Cauchy. "Mécanismes de relaxation de fullerènes photoexcités de l'IR lointain l'extrême UV - Etude par imagerie de vitesse". PhD thesis, 2011.
- [2] D. Strickland and G. Mourou. "Compression of amplified chirped optical pulses". *Optics Communications*, 56 :219–221, 1985.
- [3] M. Miranda, T. Fordell, C. Arnold, A. L'Huillier, and H. Crespo. "Simultaneous compression and characterization of ultrashort laser pulses using chirped mirrors and glass wedges". *Opt. Express*, 20 :688–697, 2012.
- [4] V. Loriot and N. Forget. Article en préparation. 2013.
- [5] S.L. Chin, C. Rolland, P.B. Corkum, and P. Kelly. "Multiphoton Ionization of Xe and Kr with Intense 0.62- μm Femtosecond Pulses". *Phys. Rev. Lett.*, 61 :153–156, 1988.
- [6] S.M. Hankin, D.M. Villeneuve, P.B. Corkum, and D.M. Rayner. "Intense-field laser ionization rates in atoms and molecules". *Phys. Rev. A*, 64 :013405, 2001.
- [7] E.E. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchapyguine, M. Wittmann, and I. Hertel. "From above threshold ionization to statistical electron emission : the laser pulse-duration dependence of C₆₀ photoelectron spectra". *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2128, 2000.
- [8] Y. Huismans, E. Cormier, C. Cauchy, P.A. Hervieux, G. Gademann, A. Gijsbertsen, O. Ghafur, P. Johnsson, P. Logman, T. Barillot, C. Bordas, F. Lépine, and M.J.J Vrakking. "Macro-atom versus many-electron effects in ultrafast ionization of C₆₀". *Phys. Rev. A*, 88 :013201, 2013.
- [9] M. Lezius, V. Blanchet, D.M. Rayner, D. Villeneuve, A. Stolow, and M.Y. Ivanov. "Nonadiabatic Multielectron Dynamics in Strong Field Molecular Ionization". *Phys. Rev. Lett.*, 86 :51–54, 2001.
- [10] J.O. Johansson, G.G. Henderson, and E.E.B Campbell. "Angular-resolved Photoelectron Spectroscopy of Superatom Orbitals of Fullerenes". *Phys. Rev. Lett.*, 108 :173401, 2012.
- [11] A.B. Trofimov, J. Schirmer, V.B. Kobychiev, A.W. Potts, D.M.P Holland, and L. Karlsson. "Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine and thymine and adenine". *Journal of Physics B : Atomic and Molecular and Optical Physics*, 39 :305–329, 2006.

- [12] K. Kummer, D.V. Vyalikh, G. Gavrilu, A.B. Preobrajenski, A. Kick, M. Bönsch, M. Mertig, and S.L. Molodtsov. "Electronic structure of genomic DNA : a photoemission and X-ray absorption study.". *The journal of physical chemistry. B*, 114 :9645–52, 2010.
- [13] L. Belau, K.R. Wilson, S.R Leone, and M. Ahmed. "Vacuum-Ultraviolet Photoionization Studies of the Microhydration of DNA Bases (Guanine and Cytosine and Adenine and Thymine)". *J. Phys. Chem. A.*, 111 :7562–7568, 2007.
- [14] Y. Harada, T. Takeuchi, H. Kino, A. Fukushima, K. Takakura, and Kaoru. "Electronic Structure of DNA Nucleobases and Their Dinucleotides Explored by Soft X-ray Spectroscopy". pages 13227–13231, 2006.
- [15] H.W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, and S. Leach. "Photoion mass spectrometry of adenine and thymine and uracil in the 6 - 22eV photon energy range". *Chemical Physics*, 314 :263–282, 2005.
- [16] G.G.B De Souza, L.H. Coutinho, C. Nunez, R. Bernini, R.B. Castilho, and A.F Lago. "Excitation and ionic fragmentation of gas-phase biomolecules using electrons and synchrotron radiation". *Journal of Physics : Conference Series*, 88 :012005, 2007.
- [17] C. Vozzi, R. Torres, M. Negro L., Brugnera, T. Siegel, C. Altucci, R. Velotta, F. Frassetto, L. Poletto, P. Villoresi, S. De Silvestri, D. Stagira, and J.P. Marangos. "High harmonic generation spectroscopy of hydrocarbons". *Applied Physics Letters*, 97(24) :241103, 2010.
- [18] C. Hutchison, R.A. Ganeev, M. Castillejo, I. Lopez-Quintas, A. Zair, S.J. Weber, Felicity F. McGrath, Z. Abdelrahman, M. Oppermann, M. Martin, D.Y. Lei, S.A. Maier., J.W.G Tisch, and J.P. Marangos. "Comparison of high-order harmonic generation in uracil and thymine ablation plumes". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :12308–12313, 2013.
- [19] M. Kotur. "*Strong-field Dissociative Ionization as a Probe of Molecular Dynamics and Structure*". PhD thesis, 2012.
- [20] D. Roca-Sanjuan, M. Rubio, M. Merchàn, and L.Serrano-Andrés. "Ab initio determination of the ionization potentials of DNA and RNA nucleobases". *J. Chem. Phys.*, 125 :084302, 2006.
- [21] D. Touboul, G.A. Garcia, L. Nahon, L. Poisson, and M. Schwell. "VUV photoionization of gas phase adenine and cytosine : A comparison between oven

- and aerosol vaporization VUV photoionization of gas phase adenine and cytosine : A comparison between oven and aerosol vaporization". *The Journal of Chemical Physics*, 138 :094203, 2013.
- [22] K. Gluch, S. Matt-Leubner, O. Echt, B. Concina, P. Scheier, and T.D. Märk. "High-resolution kinetic energy release distributions and dissociation energies for fullerene ions C_n^+ , $42 \leq n \leq 90$ ". *The Journal of chemical physics*, 121 :2137–43, 2004.
- [23] K.B. Bravaya, O. Kostko, S. Dolgikh, A. Landau, M. Ahmed, and A.I Krylov. "Electronic structure and spectroscopy of nucleic acid bases : ionization energies and ionization-induced structural changes and photoelectron spectra.". *The journal of physical chemistry. A*, 114 :12305–17, 2010.
- [24] M. Spanner, S. Patchkovskii, C. Zhou, S. Matsika, M. Kotur, Marija, and T.C. Weinacht. "dyson norms in xuv and strong-field ionization of polyatomics : cytosine and uracil". *Phys. Rev. A*, 86 :053406, 2012.
- [25] S. Ullrich, T. Schultz, M.Z. Zgierski, and A. Stolow. "Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 :2796, 2004.
- [26] C. Canuel, M. Mons, F. Piuzzi, B. Tardivel, I. Dimicoli, Iliana, and M. Elhannine. "Excited states dynamics of DNA and RNA bases : characterization of a stepwise deactivation pathway in the gas phase.". *The Journal of chemical physics*, 122 :074316, 2005.
- [27] S. Matsika. "Two- and three-state conical intersections in the uracil cation". *Chemical Physics*, 349 :356–362, 2008.
- [28] K. Andrae, M. Belkacem, T.P.M. Dinh, E. Giglio, M. Ma, F. Megi, A. Pohl, P.G. Reinhar, , and E. Suraud. "Analysis of Cluster Dynamics". pages 339–355, 2004.
- [29] P.G. Reinhard and E. Suraud. "*Introduction to cluster dynamics*". Wiley. com, 2008.
- [30] U. De Giovannini, D. Varsano, M.A.L. Marques, H. Appel, E.K.U. Gross, and A. Rubio. "Ab initio angle and energy-resolved photoelectron spectroscopy with time-dependent density-functional theory". *Phys. Rev. A*, 85 :062515, 2012.

Mise en évidence de processus ultrabrefs dans les PAHs et bases de l'ADN

4.1 Introduction

Développée à partir des années 1980, la femtochimie a ouvert la voie à une compréhension plus précise des processus physico-chimiques dans les molécules. Elle offre la possibilité d'observer en temps réel les dynamiques de relaxation suite à une photo-excitation avec une résolution de plusieurs dizaines de femtosecondes. Ainsi les mécanismes mettant en jeu le mouvement nucléaire peuvent être suivis avec une grande précision. Parmi eux, on peut citer la relaxation vibrationnelle, les intersections coniques menant à un changement de conformation, l'isomérisation ou la dissociation/fragmentation. L'accès à des impulsions XUV de quelques femtosecondes à plusieurs dizaines d'attosecondes permet d'étendre le domaine d'étude à des processus ultracourts et de sonder des dynamiques électroniques en temps réel.

Les processus sondés peuvent impliquer un grand nombre d'électrons et les interactions électroniques, notamment les effets purement quantiques comme l'échange-corrélation jouent un rôle très important. Des expériences récentes ont mis en évidence des effets dynamiques multi électroniques dans des molécules diatomiques comme H_2 , N_2 ou O_2 [1]. Nous souhaitons étendre ces études à des molécules plus complexes. La mesure et la compréhension de ces effets multiélectroniques sont des défis à la fois expérimentaux et théoriques. Les descriptions ab-initio de type champ moyen peinent à rendre compte correctement de ces effets pour des molécules complexes. De plus, les travaux se rapportant aux dynamiques électroniques femtoseconde et attoseconde à l'aide des outils pompe sonde XUV-Infrarouge sont encore peu nombreux et restent très difficiles à réaliser.

Au delà des processus mis en évidence, les deux précédents chapitres nous ont permis d'étudier la réponse du système C_{60} et des bases pyrimiques en régime d'excitation XUV et Infrarouge. Dans ce contexte, nous avons choisi d'étudier les molécules PAH et en particulier l'anthracène et le pyrène, leur réponse dans ces deux régimes d'excitation nous étant connue. Ils ont fait l'objet d'un grand nombre d'études en spectroscopie du fait de leur abondance dans la nature et particulièrement dans le milieu interstellaire. Par ailleurs, ils se révèlent être des sujets d'études particulièrement intéressants par leur simplicité structurale et leur forte absorption dans le domaine spectral XUV.

Cette recherche est complétée par l'étude des bases de l'ADN avec l'analyse de la thymine. Ces molécules ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux portant sur leur absorption des radiations dans le proche UV [2-5] et les mécanismes de relaxation déployés pour garantir la stabilité de ces molécules. Il est particulièrement intéressant de comparer leur comportement à celui des PAHs, les premières étant à l'origine de la vie sur terre mais quasi inexistantes dans le milieu interstellaire et les secondes, présentes en abondance dans l'espace.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation du dispositif expérimental depuis la ligne de lumière pompe sonde XUV-Infrarouge jusqu'au système de détection ainsi qu'aux techniques de caractérisation des impulsions et des délais pompe-sonde.

La seconde partie est consacrée à l'étude conjointe de l'anthracène et du pyrène. L'analyse s'étend sur une plage temporelle de quelques dizaines de picosecondes jusqu'à la femtoseconde et permet de faire le lien entre les mécanismes purement électroniques et les mécanismes mettant en jeu le mouvement nucléaire. Nous verrons en particulier comment les processus femtosecondes observés dans ces molécules traduisent les effets de corrélation électronique.

Le comportement de la thymine en régime d'excitation pompe sonde XUV-IR est étudié en troisième partie de ce chapitre. Une comparaison avec les précédentes molécules analysées y est faite et des mécanismes de migration de charge semblent intervenir.

4.2 Dispositif pompe sonde XUV-IR femtoseconde

Les expériences pompe-sonde XUV-IR ont été conduites au Max Born Institute (MBI) à Berlin en collaboration avec l'équipe du Prof. Marc Vrakking¹. Le MBI est un des quelques laboratoires en Europe à disposer d'une ligne de lumière XUV et infrarouge femtoseconde et attoseconde opérationnelle pour l'étude de molécules en régime pompe-sonde. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser femtoseconde amplifié à 800 nm, avec un taux de répétition de 1 kHz ainsi qu'une énergie de 10 mJ et une durée de 40 fs par impulsions générant un train d'impulsions attosecondes XUV de 200 as et d'enveloppe temporelle $\Delta\tau=30$ fs. Il a été nécessaire d'adapter la source de molécules développée et utilisée à Lyon sur le dispositif de Berlin et le signal a été collecté à l'aide d'un VMI en configuration de temps de vol. Le schéma présenté sur la figure 4.1 illustre le dispositif dans son ensemble.

4.2.1 Ligne de lumière IR-XUV

4.2.1.1 Séparation des faisceaux et génération des harmoniques

Le faisceau infrarouge est tout d'abord séparé en deux bras indépendants à l'aide d'une lame séparatrice 70/30. Le premier faisceau est envoyé dans une chambre de génération d'harmoniques. Il est focalisé dans une cellule de 3 mm de long dont les ouvertures sont obstruées par un film d'aluminium de 100 nm. La cellule est remplie du gaz générateur des harmoniques (xénon, argon ou krypton). Le faisceau laser est suffisamment puissant pour perforer les films d'aluminium bouchant l'entrée et la sortie de la cellule et le trou créé est suffisamment petit pour conserver une pression constante de 20 mbar dans la cellule. La dépendance de la fréquence de coupure avec le potentiel d'ionisation des atomes composant le gaz générateur ($IP+3.17\times U_p$) implique une largeur du spectre d'harmoniques différente pour le xénon, l'argon et le krypton. Les énergies harmoniques maximales obtenues sont $21 \hbar\omega_0$ (Xe), $25 \hbar\omega_0$ (Kr) et $31 \hbar\omega_0$ (Ar) avec $\hbar\omega_0$ l'énergie d'un photon infrarouge à 800nm. Le rendement de génération d'harmoniques est typiquement de 10^{-6} , ce qui correspond à une énergie inférieure à 10 nJ par train d'impulsions XUV pour une énergie de 10mJ par impulsion infrarouge incidente. Leur production peut notamment être optimisée à l'aide du compresseur du laser infrarouge et de la pression du gaz générateur. En raison du caractère hautement

1. Directeur du MBI

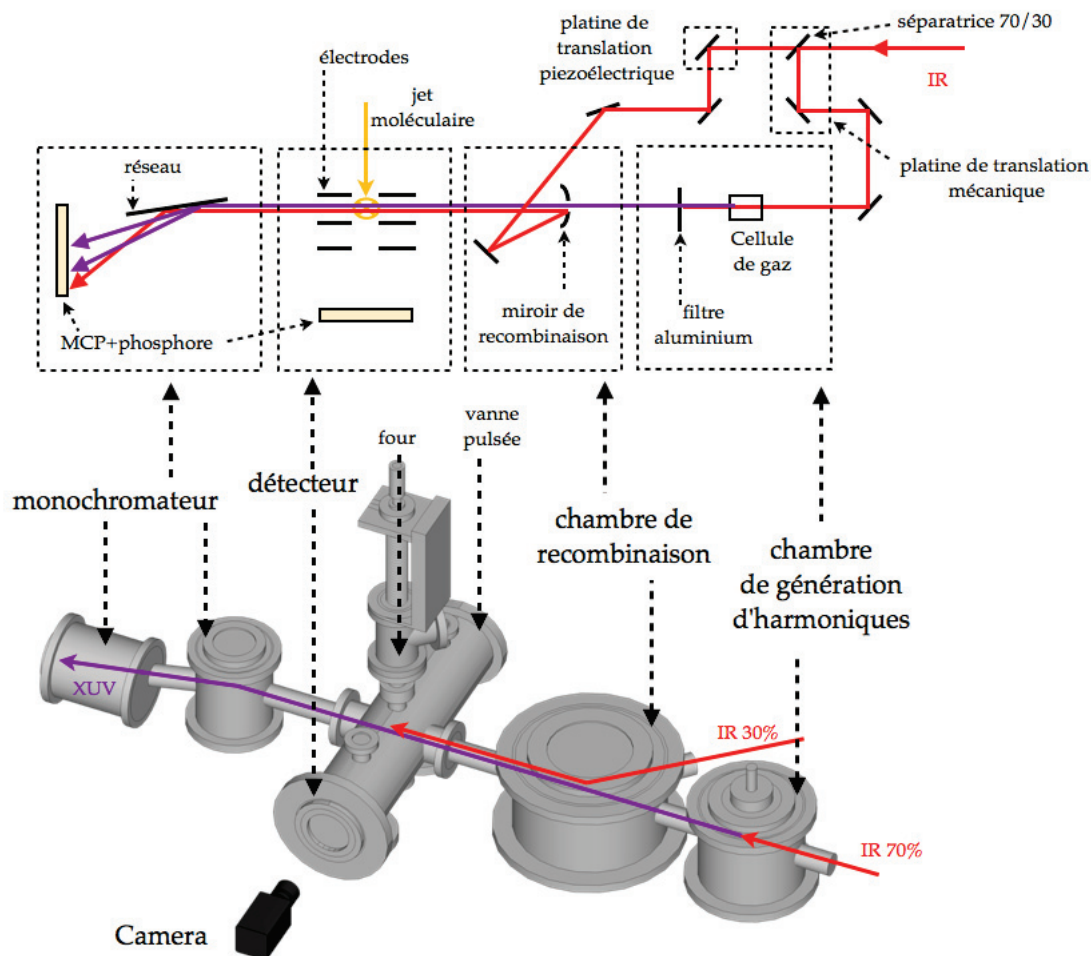


FIGURE 4.1 – Schéma du Dispositif expérimental

non-linéaire du mécanisme de HHG, le spectre et le rendement est extrêmement sensible à toute variation, fluctuation des propriétés du faisceau pompe ou de la chaîne de générations.

Le faisceau XUV traverse ensuite un filtre en aluminium de $0.2 \mu\text{m}$. Ce dernier est indispensable pour bloquer le faisceau infrarouge. L'efficacité de transmission du filtre permet l'extinction des harmoniques basses du spectre : seules les harmoniques supérieures à H9 le traversent. Le faisceau passe ensuite dans la chambre de recombinaison avec le faisceau infrarouge du second bras. Le filtre introduit aussi une dispersion négative ($GVD < 0$) permettant de compresser les impulsions XUV.

Le deuxième bras comprend 2 platines de translation pour régler le délai pompe sonde. La première est une platine mécanique standard dont le pas minimum est de $\Delta t=6.7$ fs et pouvant atteindre des délais de plusieurs dizaines de picosecondes. La seconde platine est piezoélectrique, elle est nécessaire pour étudier des délais attosecondes avec une résolution maximum de $\Delta t=100$ as.

4.2.1.2 Recombinaison des faisceaux XUV et IR

Les deux bras de la ligne de lumière, XUV (bras 1) et IR (bras 2), sont recombinaisonnés à l'aide d'un miroir torique percé en son centre et de distance focale $f=2$ m. Il réfléchit le faisceau 2 (IR) colinéairement au faisceau 1 (XUV) et le focalise au centre du spectromètre VMI. Un monochromateur composé d'un réseau de diffraction, d'un détecteur à galettes de microcanaux et d'un écran de phosphore de 70 mm de diamètre, est placé dans l'axe des faisceaux IR et XUV, après le VMI. Il est possible de retirer le réseau de diffraction pour régler le recouvrement spatial des faisceaux provenant des deux bras. Pour cela, on retire le filtre d'aluminium en sortie de chambre de génération d'harmoniques pour laisser passer le faisceau infrarouge et on observe le recouvrement des deux faisceaux sur une caméra en champ lointain. Le réglage porte sur le faisceau du bras 2 en optimisant la position du miroir de recombinaison.

4.2.2 Source de molécules.

Les contraintes spatiales du dispositif de détection existant au MBI nous ont amené à repenser la conception de la source à sublimation de molécules. Le four utilisé dans les expériences précédentes (chapitres 2 et 3) est toujours à la base du dispositif de production des molécules en phase gaz. Cependant son éloignement par rapport à la zone d'interaction au centre du détecteur (20 cm) ne nous permet pas en l'état de disposer d'un jet moléculaire suffisamment dense. Nous avons conçu un tube chauffant de 17.5 cm de long directement connecté à la sortie du four. Il est constitué d'un tube en céramique de 3 mm de diamètre extérieur et 1.5 mm de diamètre intérieur entouré d'un fil chauffant en alliage Nickel-Chrome et d'une gaine isolante en céramique. Le tube dispose de sa propre alimentation indépendante de celle du four. L'ensemble est relié par sa base à un soufflet réglable dans

les 3 dimensions X,Y et Z. Ce système nous permet d'approcher la source à moins de 5 cm du centre du détecteur et nous assure une densité de matière importante. L'extrémité du tube étant en céramique, nous pouvons approcher la source au delà du bouclier en μ -métal (~ 1 cm) sans trop perturber le champ électrique statique du détecteur.

Un dispositif constitué d'une vanne pulsée et d'un skimmer permet de produire un jet atomique ou moléculaire à partir d'une source gazeuse. Il est relié à différentes sources, notamment de l'argon et de l'hydrogène pour effectuer les calibrations du délai pompe-sonde.

Nous avons conservé la possibilité de descendre la pointe du tube jusqu'au centre du détecteur pour éventuellement effectuer des mesures en absorption. Dans cette configuration, une cellule percée sur toute sa longueur pour laisser passer les faisceaux, est attachée au bout du tube chauffant sur un modèle analogue à la cellule de génération d'harmoniques. Les ouvertures sont bouchées à l'aide d'une fine pellicule d'aluminium pour conserver une forte densité de molécules à l'intérieur de la cellule (figure 4.2). Un thermocouple est fixé sur la cellule pour contrôler sa température. Dans cette configuration, le VMIS n'est utilisé que pour calibrer le délai pompe sonde et l'alignement spatial des deux faisceaux infrarouge et XUV avec la cellule hors du détecteur.

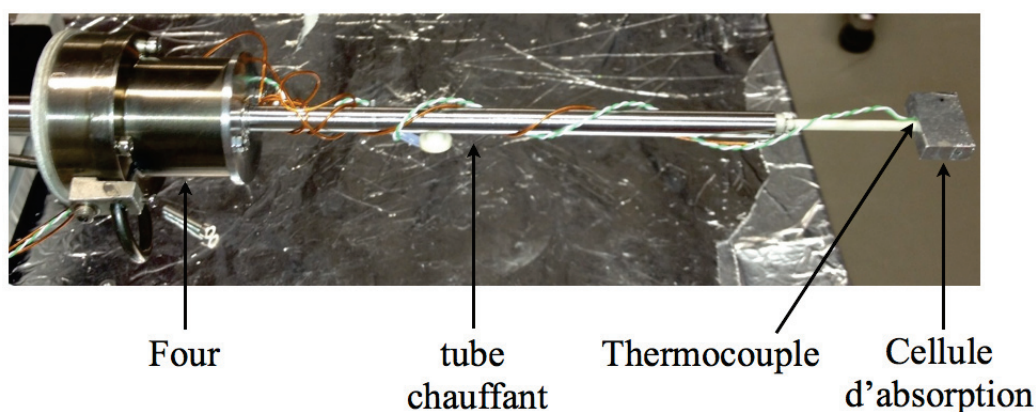


FIGURE 4.2 – Source de molécules avec la cellule d'absorption. La cellule n'est pas utilisée dans la plupart des mesures effectuées avec le dispositif et le thermocouple est fixé en bout de la gaine métallique du tube.

4.2.3 Spectromètre et acquisition

Nous utilisons un VMIS en configuration temps de vol et pour les mesures de rendement d'ionisation et de fragmentation et VMI pour les calibrations du délai pompe-sonde. Le monochromateur quant à lui est utilisé pour caractériser le spectre d'harmoniques.

4.2.3.1 Temps de vol

Le VMIS a été principalement utilisé en configuration de temps de vol pour l'étude des molécules. Les tensions appliquées sur le repeller et l'extracteur valent $V_{rep}=6$ kV et $V_{est}=4$ kV. La résolution obtenue est $\sim \Delta m/m=200$ ce qui est suffisant pour les systèmes moléculaires étudiés ici. Tout le spectre, de $m/q=1$ à $m/q=210$, a été enregistré. Pour chaque délai pompe sonde, le signal est récupéré à l'aide d'un boîtier de découplage connecté à l'électrode de l'écran de phosphore, il est ensuite préamplifié ($\times 10$) puis envoyé à un oscilloscope numérique LeCroy. Ce dernier est synchronisé avec le laser et effectue une moyenne du signal sur 500 tirs laser. Un ordinateur accumule le signal avec un nombre de boucles définies par l'utilisateur. Dans le cas d'un balayage du délai à l'échelle attoseconde, le contrôle de la stabilité du recouvrement temporel fonctionne en temps réel. Synchronisé avec le programme d'acquisition, il permet de rejeter les mesures qui ne satisferaient pas la condition de stabilité fixée à 30 as. Lorsque la variation du délai pompe sonde dépasse la limite imposée, le système interrompt l'acquisition du signal jusqu'à ce que la condition de stabilité soit satisfaite à nouveau.

Le contrôle de la stabilité s'effectue avec un laser Hélium-Néon. Son trajet suit le chemin optique du faisceau infrarouge dans les deux bras. La partie du faisceau suivant le chemin du bras 1 ne rentre pas dans la chambre de génération d'harmoniques mais est réfléchi juste avant et recombine avec la partie du faisceau dans le bras 2. Les deux faisceaux recombinaient et sont visualisés à l'aide d'une caméra. La différence de chemin optique induit un motif d'interférences entre les deux faisceaux visualisée sur la caméra. La variation du contraste des raies d'interférence traduit la variation de la différence de chemin optique et donc du délai pompe sonde.

4.2.3.2 Calibration du délai pompe sonde par mesures RABBITT et Streaking en imagerie de vitesse

Une grande majorité des dispositifs pompe-sonde utilisés partout dans le monde mettent en jeu des impulsions lasers dans une gamme spectrale allant de l'infrarouge au proche UV. Dans ces conditions, il est facile de caractériser le recouvrement temporel des deux impulsions pompe et sonde par mélange de fréquences dans un cristal non linéaire par exemple. Il en est de même pour le recouvrement spatial qui peut être visualisé par exemple à l'aide d'une caméra en champ lointain. La difficulté des mesures pompe-sonde avec une impulsion ou un train d'impulsion XUV est l'impossibilité d'appliquer ces techniques de caractérisation. La faible puissance de ces impulsions en plus de leur absorption dans l'air ou dans tout autre milieu matériel nous oblige à recourir à des techniques plus sophistiquées. La spectroscopie de photoélectrons peut servir d'observable à l'étude du recouvrement temporel de deux impulsions. En effet, il est possible d'imaginer des mécanismes à deux couleurs XUV+IR dépendant du délai entre les impulsions, c'est le cas des processus RABBITT [6] et Streaking [7,8] .

La technique RABBITT (Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions) est basée sur l'ionisation à deux photons (XUV et IR) d'un atome ou d'une molécule en régime d'intensité infrarouge faible à moyenne (10^{10} - 10^{12} W/cm²). Initialement développée pour mesurer les phases relatives des différentes harmoniques composant le spectre de l'impulsion attoseconde pour déterminer la largeur temporelle de cette même impulsion, elle est maintenant utilisée pour des expériences attosecondes comme la tomographie d'orbitales moléculaires ou encore la mesure des temps de photoémission relatifs à partir de différentes orbitales dans les systèmes atomiques [9–11]. Elle s'avère également être un outil précis pour la mesure du recouvrement temporel entre une impulsion laser infrarouge et un train d'impulsions XUV.

Le mécanisme repose sur l'absorption simultanée d'un photon XUV et l'absorption ou l'émission d'un photon IR par le système. Le spectre XUV étant composé d'harmoniques impaires séparées par $2\hbar\omega_0$, le spectre de photoélectrons va se composer de pics q_n séparés par la même quantité d'énergie. L'absorption ou l'émission additionnelle d'un photon IR va faire apparaître des pics dits "satellites" entre les pics q_n . Un schéma de principe est présenté en figure 4.3.

Le signal des pics satellites varie en fonction du délai entre les impulsions. Il est

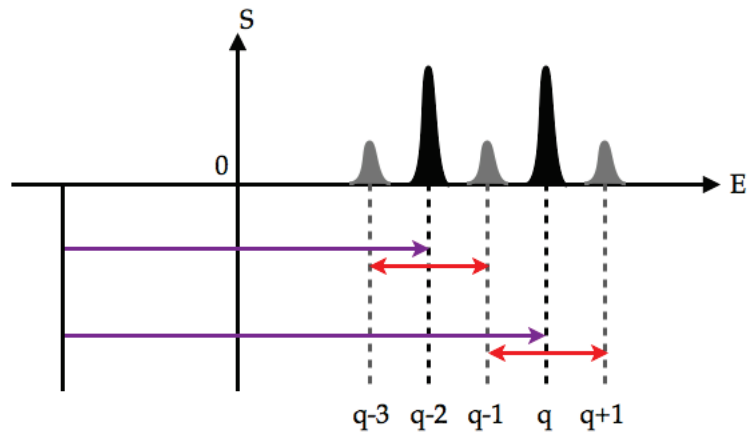


FIGURE 4.3 – Schéma de la technique RABBITT. q est impair et correspond à l'ordre de l'harmonique considéré. Les flèches violettes représentent l'ionisation par un photon XUV et les flèches rouges, l'ajout d'un photon IR dans la transition.

sensible au champ IR et non simplement à l'enveloppe de l'impulsion et s'écrit pour un pic satellite correspondant à l'harmonique $q+1$:

$$S_{q+1} = S_{q+1}^0 \cos(2\omega_0\tau + \phi_q - \phi_{q+2} + \Delta\phi_{mol}) \quad (4.1)$$

Avec ω_0 la fréquence du champ laser infrarouge et τ le délai entre l'impulsion infrarouge et le train d'impulsions attosecondes, $\Delta\phi_{mol}$ la phase induite par le potentiel moléculaire et ϕ_q et ϕ_{q+2} les phases des harmoniques q et $q+2$. Le signal dépend donc de la phase contenue dans le terme cosinus et en particulier de la phase relative entre les harmoniques q et $q+2$. La figure 4.4 présente les résultats obtenus sur l'atome d'argon.

Lorsque l'intensité du champ infrarouge est forte (10^{13} - 10^{14} W/cm²), le mécanisme à deux couleurs change. A ces intensités, l'habillage de l'atome par le champ laser infrarouge se traduit par une accélération des électrons dans le champ. L'énergie cinétique accumulée par un électron dans le champ IR va dépendre de son instant d'émission et donc du délai pompe sonde. On obtient ainsi un signal traduisant l'oscillation du potentiel vecteur \vec{A} du champ laser infrarouge et la figure 4.5 présente ces résultats. On observe clairement une oscillation du signal de photoélectrons à toutes les énergies avec une période d'un demi cycle optique.

Les deux images (4.4 et 4.5) illustrant les mécanismes RABBITT et Streaking

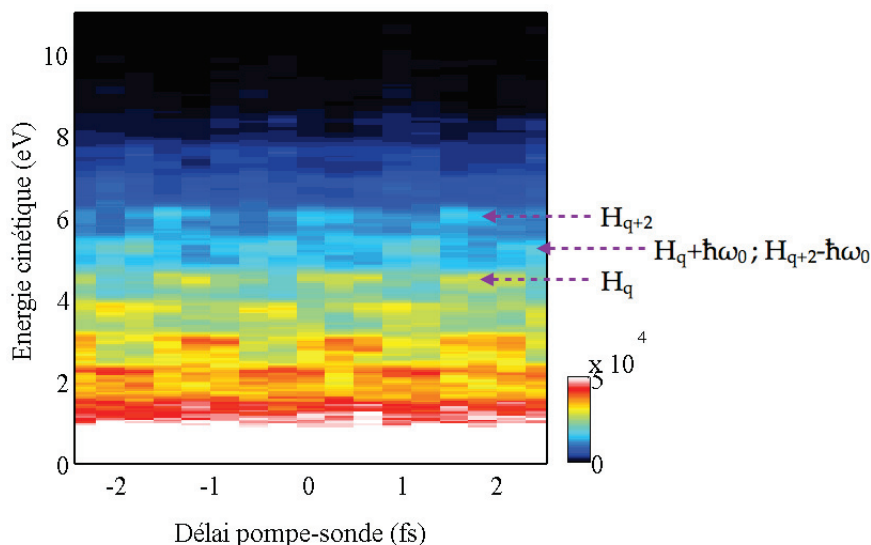


FIGURE 4.4 – Image d'un spectre de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde et de l'énergie dans l'argon en régime RABBITT. H_q est le pic de signal de photoélectron correspondant à l'harmonique q de la fréquence fondamentale ω_0 .

ont été enregistrées sur une plage de délai pompe sonde de plus ou moins 2.5 fs avec un pas temporel de 150 as à l'aide de la platine de translation piezoélectrique. D'autres mesures ont été faites à l'échelle femtoseconde avec un pas temporel de 6.7 fs sur une plage de 200 fs en utilisant la platine de translation mécanique. Même si la précision de ces mesures diminue fortement par rapport aux précédentes, il est possible d'estimer le recouvrement des deux impulsions à cette échelle. La figure 4.6 illustre ces mesures femtoseconde.

Autour du délai 0 réel, le signal de photoélectrons traduit un mécanisme de streaking. L'oscillation du signal proportionnelle au vecteur potentiel associé au champ IR n'est pas visible à cause de la résolution trop basse de 6.7 fs. Cependant on observe clairement la corrélation croisée entre l'enveloppe de l'impulsion IR et celle du train d'impulsions XUV.

Ces mesures nous permettent donc de déterminer le délai 0 pompe-sonde avec une précision d'une centaine d'attoseconde. De plus il est aussi possible d'optimiser finement le recouvrement spatial par une seconde méthode complémentaire. Il s'agit de caractériser le signal d'ions provenant de molécules H_2 . Elles sont envoyées dans la chambre de détection de la même manière que l'argon. L'ionisation de cette molécule

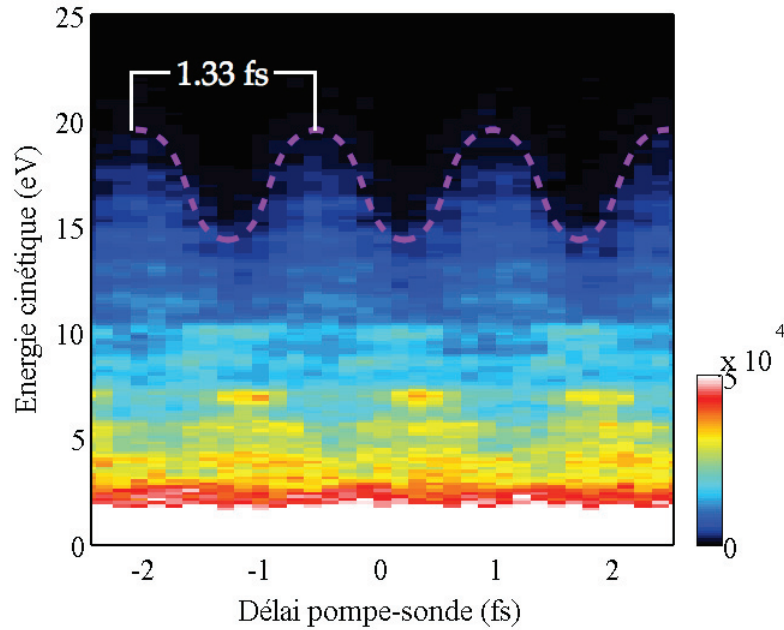


FIGURE 4.5 – Image d’un spectre de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde et de l’énergie dans l’argon en régime *Streaking*. La courbe mauve en pointillés suit les oscillations du signal de photoélectrons.

par une impulsion XUV suivie d’une impulsion infrarouge entraîne une dissociation $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$ [12, 13]. Le passage d’un état lié de l’ion à un état dissociatif s’effectue par couplage avec le champ infrarouge. La dissociation s’effectue dans l’axe de polarisation du champ laser et donc dans le plan du détecteur. La détection est déclenchée dans une fenêtre de 200 ns autour du temps d’arrivée des ions H_2^+ et H^+ pour ne faire l’acquisition que de ces deux espèces.

L’optimisation du recouvrement spatial s’effectue à un délai pompe sonde donné, généralement celui pour lequel le signal de H^+ est le plus intense à l’aide de la figure 4.7 droite. Un balayage femtoseconde peut aussi être effectué pour trouver le délai 0.

J’ai présenté deux méthodes de caractérisation du recouvrement des impulsions pompe-sonde XUV-Infrarouge basées sur les spectres de photoélectrons et d’ions. La première méthode s’appuie sur les mécanismes de RABBITT et de *Streaking* et nous permet d’avoir une mesure du recouvrement temporel à 6.7 fs près dans une première approche. Il n’est malheureusement pas possible de balayer un délai sur une plage supérieure à 20 fs avec une résolution attoseconde ce qui limite cette

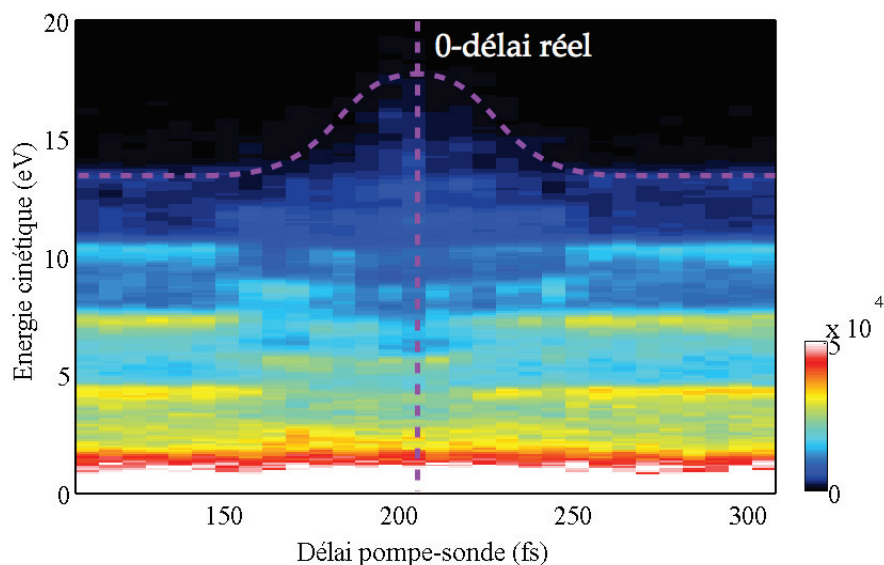


FIGURE 4.6 – Image d'un spectre de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde et de l'énergie dans l'argon à l'échelle femtoseconde. La courbe mauve en pointillés met en évidence le recouvrement des deux impulsions.

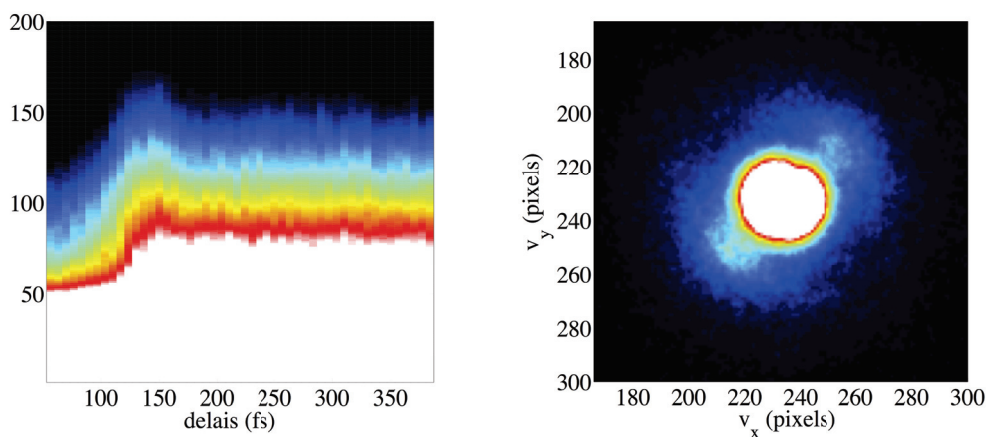


FIGURE 4.7 – Caractérisation de l'alignement des faisceaux XUV et IR. L'image de gauche représente le signal intégré angulairement en fonction du délai pompe sonde. Il permet de caractériser le recouvrement temporel des deux impulsions. L'image de droite illustre le signal d'ions à un délai particulier. Les deux lobes sont les ions H^+ et en maximisant ce signal il est possible d'optimiser le recouvrement spatial des deux faisceaux.

mesure à une plage restreinte autour du délai 0 estimé en femtoseconde.

La seconde méthode est utilisée pour déterminer le recouvrement spatial. En effet si il est possible de déduire le recouvrement temporel à partir de la dissociation de H_2 , la position du délai 0 réel ne se situe pas au maximum de signal de l'ion H^+ (le croisement des courbes de potentiel dissociatives et liantes s'effectue à une distance interatomique supérieure à la distance d'équilibre ce qui se traduit par un retard dans le maximum d'efficacité de dissociation). La position du zéro est donc plus délicate à estimer et l'erreur est potentiellement plus élevée qu'avec la première méthode. Nous n'avons pas le même problème en ce qui concerne le recouvrement spatial car il est maximal lorsque le signal d'ions H^+ est maximum.

Ces 2 méthodes nous assurent un contrôle des conditions expérimentales. Pour parer à une éventuelle dérive de l'alignement laser, ces mesures ont été répétées à intervalles réguliers au cours des séances d'acquisition.

4.2.3.3 Caractérisation du train d'impulsions attosecondes

Pour les mêmes raisons que le recouvrement des impulsions pompes sondes, les impulsions attosecondes constituant le train d'impulsions XUV ne peuvent pas être caractérisées par des méthodes conventionnelles comme l'auto-corrélation. La reconstruction des impulsions attosecondes peut s'effectuer à partir des amplitudes et des phases relatives des harmoniques composant le spectre XUV à différents instants du train d'impulsion à partir d'une mesure RABBITT et à l'aide de l'équation 4.1.

Une technique plus évoluée mais plus précise est la technique FROG-CRAB pour "Frequency Resolved Optical Gating - Complete Reconstruction of Attosecond Burst" [14]. Elle est l'extension de la technique FROG [15] utilisée par exemple pour la caractérisation d'impulsions femtosecondes infrarouges mais elle nécessite l'acquisition d'un spectre de type RABBITT sur plusieurs dizaines de femtosecondes avec une résolution attoseconde. Un exemple de la reconstruction des trains d'impulsions attoseconde sur cette ligne de lumière est présenté sur la figure 4.8.

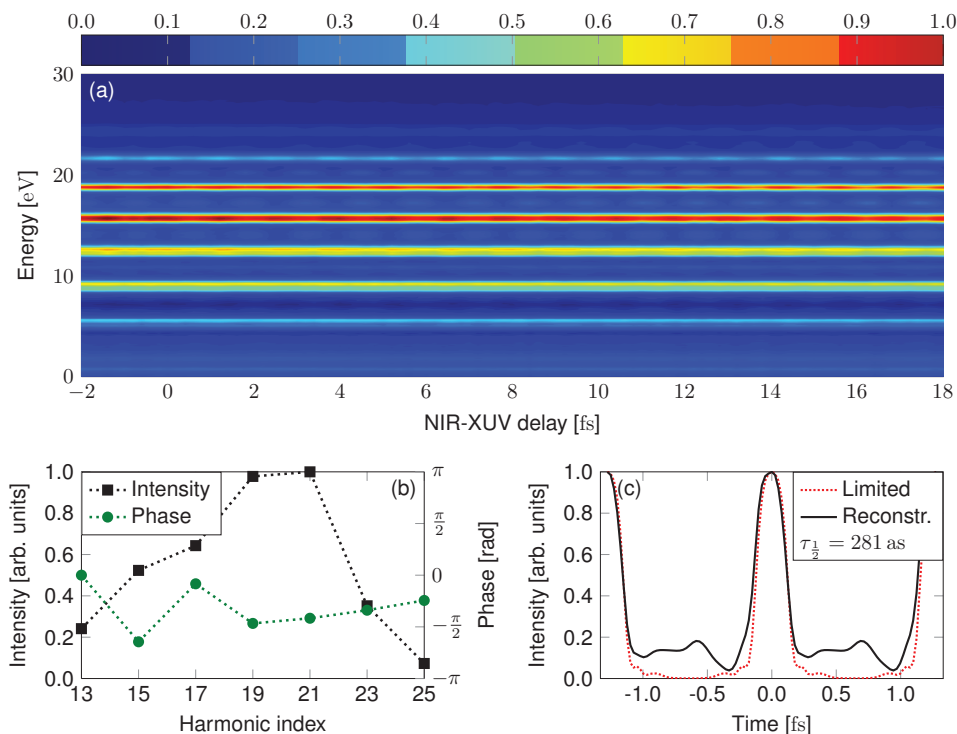


FIGURE 4.8 – Reconstruction du train d’impulsions attosecondes au Max Born Institute par technique Frog-crab sur une image RABBITT. Haut : image RABBITT. Bas gauche : intensités et phases relatives des différentes harmoniques du spectre. Bas droite : reconstruction des impulsions attosecondes.

4.3 Mise en évidence de dynamiques électroniques aux échelles de temps picoseconde et femtoseconde dans les PAHs

4.3.1 Structures électroniques de l’anthracène et du pyrène

Les PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) sont des molécules constituées d’hydrogène et de carbone, planaires (hybridation sp^2 des atomes de carbone) et structurées en cycles hexagonaux (aromatiques) liés les uns aux autres, le benzène (1 seul cycle) pouvant être considéré comme la plus petite molécule de cette famille. Ce sont des molécules rigides dû à la présence de doubles liaisons covalentes entre plusieurs atomes de carbone de la structure.

L’anthracène $C_{14}H_{10}$ et le pyrène $C_{16}H_{10}$ sont deux molécules proches (figure

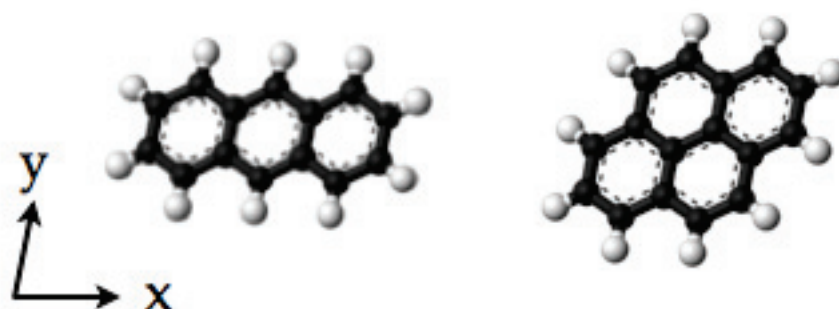


FIGURE 4.9 – Géométries de l'anthracène (gauche) et du pyrène (droite). Le repère définit les axes du plan dans lequel sont contenues les molécules

4.9), la première a une masse de 178.1 uma et la seconde une masse de 202.25 uma. Leur polarisabilité est maximale dans le plan et particulièrement selon l'axe x pour l'anthracène. Comme pour le fullerène C_{60} , les orbitales moléculaires des électrons de valence présentent deux caractères : π et σ qui définissent leur localisation par rapport au plan de la molécule : hors du plan pour les orbitales de type π et dans le plan pour les orbitales de type σ .

Elles ont toutes deux un potentiel d'ionisation voisin d'environ 7.4 eV [16, 17] et leur seuil de double ionisation est situé à 19.3 et 19.8 ± 0.2 eV [16] respectivement pour l'anthracène et le pyrène. Cette dernière limite est donc accessible avec les harmoniques utilisées. Les spectres de photoélectrons obtenus par ionisation XUV sur ces systèmes sont illustrés par le spectre de l'anthracène sur la figure 4.10.

La partie du spectre à faible énergie de liaison traduit la densité d'états électroniques de la molécule pour les 3 premières orbitales (HOMO \rightarrow HOMO-2) [19] mais les pics de photoélectrons s'élargissent au delà de 10 eV pour prendre la forme de bandes pour lesquelles il est difficile voire impossible d'identifier des transitions électroniques particulières.

L'excitation de ces molécules par notre faisceau d'harmoniques XUV (l'harmonique la plus basse du train d'impulsions est H11 et vaut 17.05 eV) s'effectue au dessus du seuil d'ionisation voire au dessus du seuil de double ionisation (H13 et harmoniques supérieurs) néanmoins la réponse des molécules n'est pas la même à toutes les longueurs d'onde. Nous allons donc présenter les sections efficaces d'absorption des deux systèmes en fonction de l'énergie d'excitation.

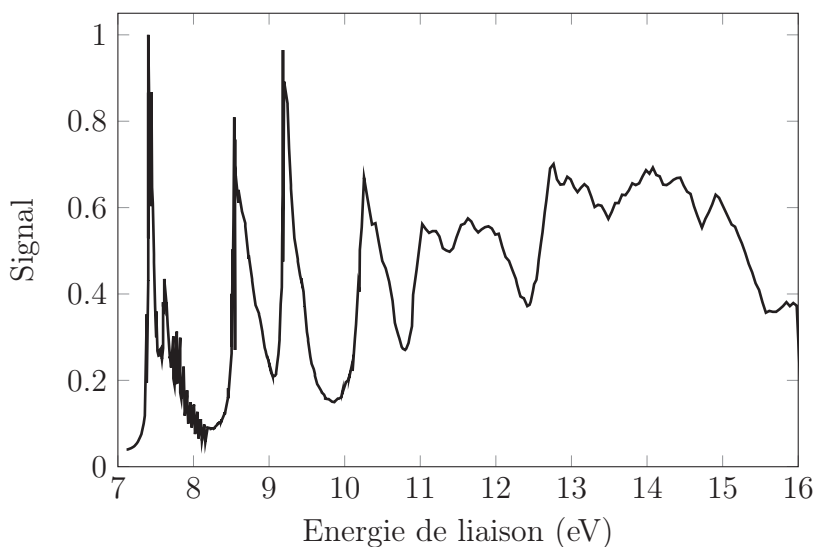


FIGURE 4.10 – *Spectre de photoélectrons de l'anthracène sous excitation XUV avec une lampe à décharge d'hélium (21.2 eV) extrait des travaux de W. Schmidt et al. [18]*

4.3.2 Absorption du rayonnement par les PAHs

Le train d'impulsions attoseconde a un spectre d'harmoniques comprises entre 17,05 et 32,55 eV (Xe) ou 48 eV (Ar). L'absorption est forte dans cette région d'énergie pour tous les PAHs comme le montre la figure 4.11. Le pyrène et l'anthracène sont particulièrement proches avec des sections efficaces d'absorption autour de 350 Mbarns pour des énergies de 15 à 20 eV. Chaque spectre est constitué d'un pic d'absorption fin à basse énergie, il correspond à des transitions d'orbitales π vers des orbitales π^* . La bande d'absorption proche de 18 eV est attribuée à des transitions d'orbitales de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (les orbitales les moins liées : HOMO jusqu'à HOMO-3 ou HOMO-4 sont toujours des orbitales de type π pour ces PAHs). En conséquence, le faisceau XUV excite préférentiellement des électrons de type σ .

On peut ajouter que les harmoniques supérieures à 30 eV contribuent peu à l'absorption de la molécule. Ceci a pour conséquence que les études menées avec les harmoniques générées dans le xénon peuvent avoir un meilleur rapport signal sur bruit que dans l'argon. Le spectre des harmoniques de ce dernier s'étendant jusqu'à 48 eV, les harmoniques basses auront moins d'intensité que pour le xénon à coefficient de conversion égal (10^{-6}).

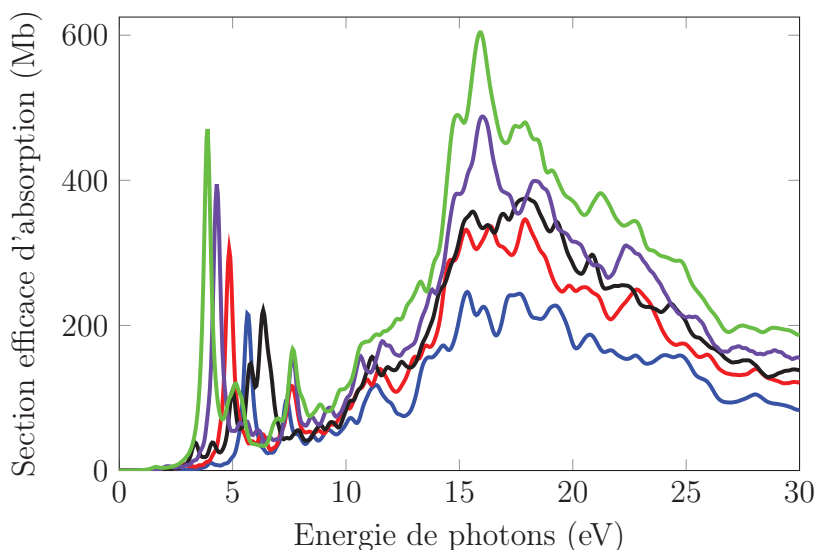


FIGURE 4.11 – Spectres d'absorption pour différents PAH : Naphthalène (bleu), anthracène (rouge), pyrène (noir), Tétracène (violet), Pentacène (vert). [20]

L'absorption d'un photon XUV par ces molécules entraîne l'émission d'un électron, néanmoins, comme nous l'avons vu plus haut, les interactions électroniques empêchent d'obtenir une cartographie directe de la densité d'états des molécules dans leur état fondamental à travers le spectre de photoélectrons. L'extrême complexité des spectres de photoélectrons sous excitation par un train d'impulsion XUV composé de plusieurs harmoniques d'ordre élevé nous suggère d'utiliser le rendement d'ionisation et de fragmentation comme observable des dynamiques multiélectroniques. Pour pouvoir exploiter les spectres de photoélectrons, il serait nécessaire d'isoler une seule harmonique, nous obtiendrions alors des spectres semblables à 4.10 convolués par la largeur de l'harmonique. De plus, la partie du spectre qui nous intéresse correspond à la partie congestionnée où les états individuels ne sont pas identifiables.

4.3.3 Réponse linéaire et non linéaire des PAH à travers le rendement d'ionisation et de fragmentation

Intéressons nous aux spectres de temps de vol de l'anthracène et du pyrène en champ IR seul et en champ XUV seul. Le champ infrarouge a une intensité variable

de quelques TW/cm² jusqu'à une dizaine de TW/cm². On observe très nettement sur la figure 4.12 la production d'anthracène ($C_{14}H_{10}$)⁺ et la production de pyrène ($C_{16}H_{10}$)⁺ ainsi qu'une absence de produits de fragmentation ou d'ionisation multiple. Le signal obtenu est issu d'un mélange des deux échantillons dans le four. Les deux molécules ayant des propriétés thermodynamiques semblables, il est possible de les mesurer dans les mêmes conditions de production. Les spectres XUV ont été réalisés sur les deux molécules indépendamment.

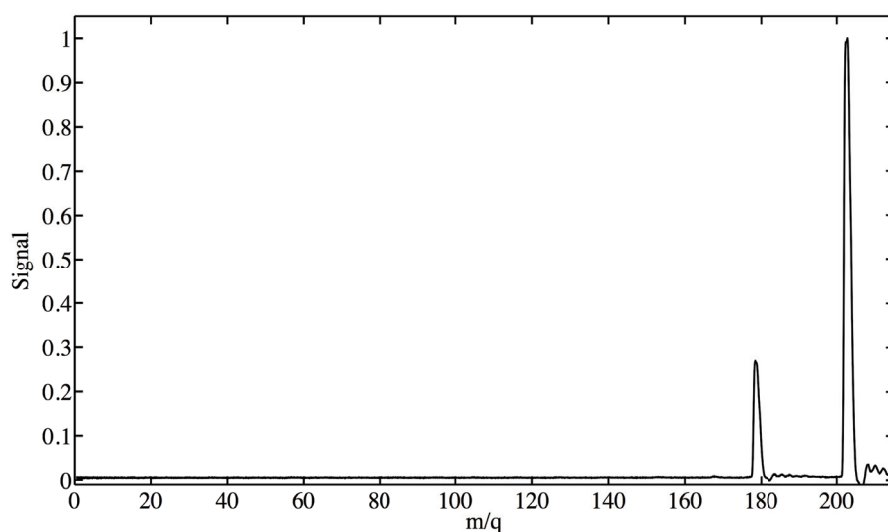


FIGURE 4.12 – Spectre de temps de vol d'un mélange d'anthracène et de pyrène sous excitation infrarouge d'intensité $I_{IR}=1.4 \times 10^{13} W/cm^2$

Sous excitation XUV (figures 4.13 et 4.14), le signaux des molécules doublement ionisées $C_{14}H_{10}^{2+}$ et $C_{16}H_{10}^{2+}$ ainsi que les premiers fragments $C_{12}H_8^+$ et $C_{14}H_8^+$ sont clairement identifiables sur les spectres. Les rapports de signal $S_{C_{14}H_{10}^+}/S_{C_{14}H_{10}^{2+}}$ et $S_{C_{16}H_{10}^+}/S_{C_{16}H_{10}^{2+}}$ sont équivalents dans les deux molécules et s'élèvent à 2.5%.

L'insert de la figure 4.13 présente un zoom sur la plage de $m/q=60$ à $m/q=170$. Les pics 1 et 2 correspondent à $C_{14}H_{10}^{2+}$ et $C_{12}H_8^+$ respectivement. On observe à la gauche du pic n°2 une série de pics moins intenses séparés régulièrement de 13 uma. Ils correspondent à une fragmentation par perte de CH. Le pic n°1 quant à lui varie fortement en fonction du gaz générateur des harmoniques, le seuil de double ionisation étant plus facile à atteindre avec le spectre d'harmoniques de l'argon plus large que celui du xénon.

On observe aussi distinctement les signaux de $C_{16}H_{10}^{2+}$ (pic 1) et $C_{14}H_8^+$ (pic 2) dans l'insert de la figure 4.14. Les pics 3 et 4 correspondent aux signaux $C_{14}H_{10}^+$ et

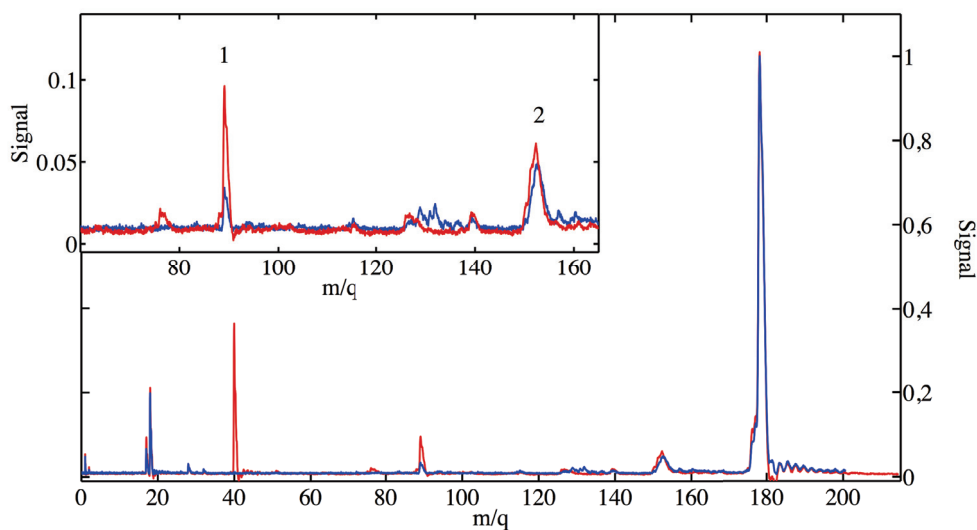


FIGURE 4.13 – Spectre de temps de vol de l'anthracène sous excitation XUV seul avec des harmoniques générées dans le xénon (bleu) et dans l'argon (rouge). Insert : zoom sur les produits de fragmentation de l'anthracène.

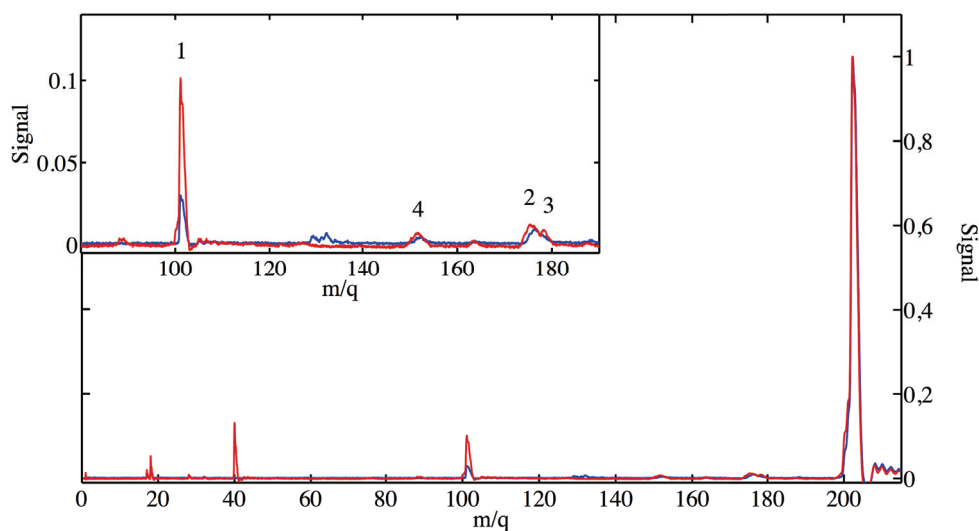


FIGURE 4.14 – Spectre de temps de vol du pyrène sous excitation XUV seul avec des harmoniques générées dans le xénon (bleu) et dans l'argon (rouge). Insert : zoom sur les produits de fragmentation du pyrène.

$C_{12}H_8^+$ provenant d'une légère contamination de l'échantillon par de l'anthracène. Les plus petits fragments sont plus difficiles à mettre en évidence mais on distingue encore un signal à $m/q=163$ correspondant à une perte de CH supplémentaire par

rapport à $C_{14}H_8^+$. Le signal de $C_{16}H_{10}^{2+}$ a le même comportement que l'anthracène doublement ionisé lorsque l'on change de gaz générateur d'harmoniques. Les signaux correspondant à la perte de H et de H_2 de l'ion parent sont moins bien résolus et il est nécessaire de déconvoluer leur signal de celui de l'ion parent pour les exploiter, que ce soit pour l'anthracène ou le pyrène. On notera aussi la présence de molécules non détectées en infrarouge car disposant de potentiels d'ionisation beaucoup plus élevés que l'anthracène. C'est le cas de N_2^+ (IP=15.58 eV) à 28 uma, O_2^+ (IP=12.06 eV) à 32 uma ou encore H_2O^+ et OH^+ à 18 et 17 uma (IP(H_2O^+)=12.62 eV). La structure présente autour de $m/q=130$ sur les spectres XUV correspond au xénon et plus précisément à ses isotopes principaux Xe_{129} et Xe_{132} . Ce signal provient de la chambre de génération d'harmoniques et est la conséquence de la conception du dispositif expérimental où la chambre de génération d'harmoniques est directement connectée à celle du spectromètre.

4.3.4 Rendements d'ionisation et de fragmentation en fonction du délai

Connaissant le comportement des deux molécules en fonction des champs IR et XUV indépendamment, nous pouvons regarder l'effet de ces deux champs en pompe sonde. Tous les signaux présents sur les spectres de masse sont analysés séparément en fonction du délai pompe-sonde et pour visualiser clairement les effets dynamiques à deux couleurs dans chaque espèce. Les résultats sont présentés renormalisés à l'aide de l'équation :

$$\Delta S(\tau) = \frac{S(\tau) - S(\tau' \ll 0)}{S(\tau' \ll 0)} \quad (4.2)$$

Le signal provenant de l'excitation XUV+IR avec l'impulsion infrarouge en avance sur le train d'impulsions XUV ($\tau \ll 0$) est retranché au signal total et utilisé pour la normalisation. Nous pouvons effectuer cette normalisation car aucune dynamique déclenchée par le champ infrarouge et sondée par le champ XUV n'a été observée. Le signal $S(\tau \ll 0)$ représente donc la somme des signaux XUV et IR séparément. Par ailleurs, les signaux des fragments sont nettement plus faibles que ceux des ions parents pour les deux molécules et la normalisation permet de mettre en évidence les échelles de variation des signaux. La figure 4.15 représente une de ces mesures renormalisée.

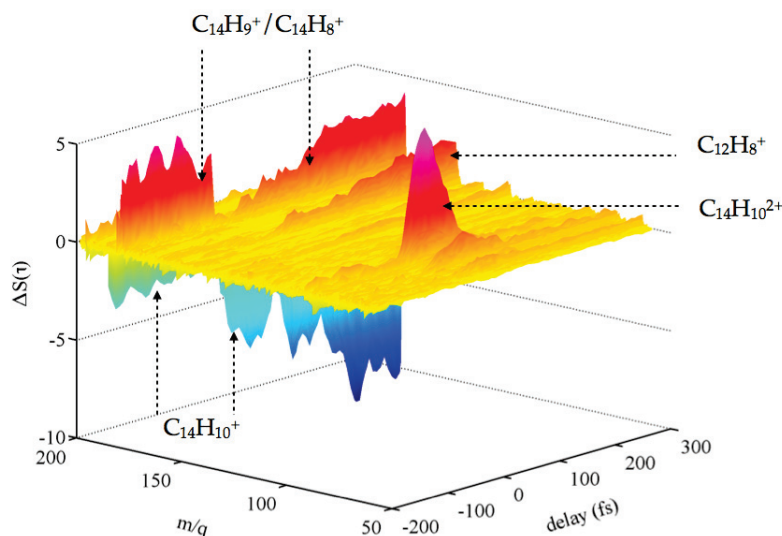


FIGURE 4.15 – Image renormalisée du spectre de temps de vol de l’anthracène en fonction du délai pompe sonde.

Grâce à cette figure (4.15) nous pouvons observer les dynamiques qui interviennent aux échelles de temps femtoseconde vers la picoseconde. Les cas de l’ion doublement ionisé $(C_{14}H_{10})^{2+}$ ainsi que du fragment $(C_{12}H_8)^+$ sont représentatifs des différentes dynamiques en jeu. On observe une augmentation du signal de $(C_{14}H_{10})^{2+}$ sur une plage de quelques dizaines de femtosecondes alors que l’on n’entrevoit que le début de la création du fragment $(C_{12}H_8)^+$ sur 300 fs.

4.3.5 Dynamiques picosecondes : Mécanismes de fragmentation de l’ion M^+

4.3.5.1 Produits de fragmentation de l’anthracène et du pyrène

anthracène : A partir des spectres de temps de vol présentés plus haut (figures 4.13,4.14) il est possible d’identifier les principaux fragments de l’anthracène. Ils sont compilés dans le tableau 4.1 avec leurs abondances respectives relatives au signal d’anthracène⁺. Les produits dont le signal ne dépasse pas 1% du signal de $C_{14}H_{10}^+$ ne sont pas reportés dans le tableau. De plus le pic à $m/q=89$ pourrait correspondre à la fois à l’anthracène²⁺ ou au fragment $C_7H_5^+$, c’est pourquoi il est inclus dans le tableau.

Les dynamiques liées à ces espèces sont présentées sur la figure 4.16. On observe

Chapitre 4. Mise en évidence de processus ultrabrefs dans les PAHs et bases de l'ADN

indice	espèce	m/q	abondance relative(%) à $C_{14}H_{10}^+$
0	$C_{14}H_{10}^+$	178.2	100.0
1	$C_{14}H_9^+$	177.2	15.3
2	$C_{14}H_8^+$	176.2	7.0
3	$C_{12}H_8^+$	152.2	7.0
4	$C_{11}H_7^+$	139.15	1.0
5	$C_{10}H_8^+$	128.15	1.4
6	$C_{14}H_{10}^{2+}$ ou $C_7H_5^+$	89.1	16.8
7	$C_{14}H_8^{2+}$ ou $C_7H_4^+$	88.1	3.0
8	$C_6H_5^+$	77.1	3.9
9	$C_{12}H_8^{2+}$ ou $C_6H_4^+$	76.1	1.9
10	$C_{10}H_6^{2+}$ ou $C_5H_3^+$	63	1.46
11	$C_8H_6^{2+}$	102.5	1.33

TABLE 4.1 – *Espèces produites lors de l'ionisation de l'anthracène par un train d'impulsions attosecondes XUV générés dans le xénon. Les abondances de chaque produits sont normalisées à partir du signal de l'ion parent. Les indices utilisés dans ce tableau servent à nommer les fragments dans la suite du chapitre.*

deux dynamiques distinctes. La première est la dynamique femtoseconde, apparaissant principalement à $m/q=89$ et dont je discuterai plus loin dans ce chapitre. La seconde dynamique semble présente pour tous les fragments. Elle correspond à une augmentation du signal de fragmentation à partir du délai 0 et sur une centaine de femtosecondes.

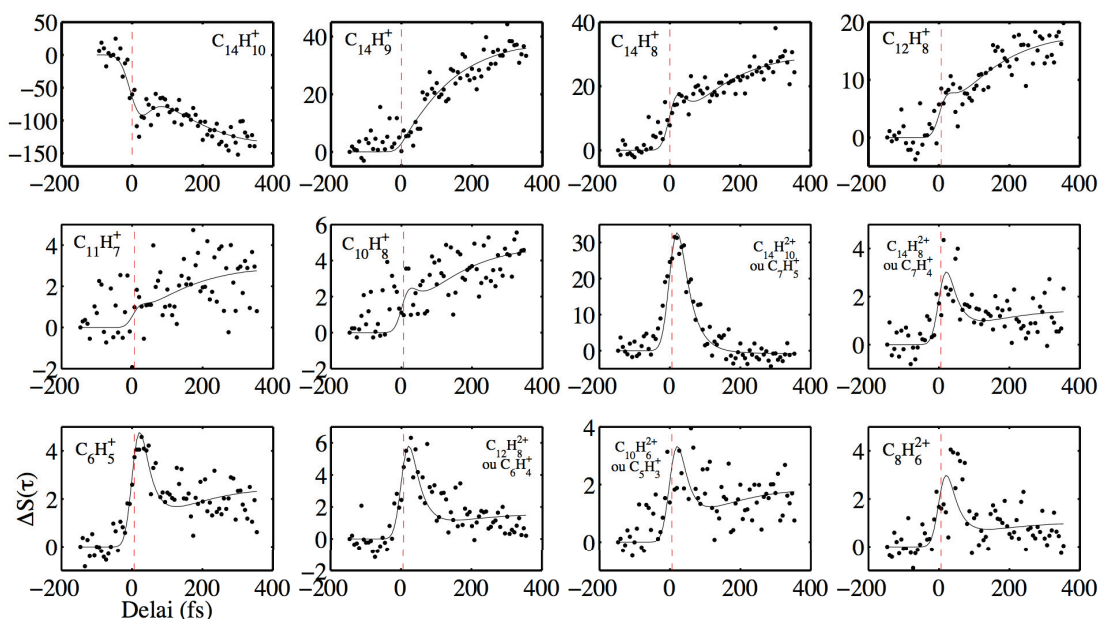


FIGURE 4.16 – *Dynamique des fragments principaux de l'anthracène⁺ à l'échelle femtoseconde enregistrées avec un pas $\Delta\tau = 6.7$ fs. Les points représentent les données expérimentales et les courbes grises correspondent aux ajustements d'une courbe $(1 - e^{-(\tau/t_2)})$ et d'une courbe gaussienne sur le signal expérimental. La ligne verticale souligne la position du délai 0.*

Pour les fragments d'indice inférieur à 6, cette dynamique femtoseconde "longue" représente la majeure partie du signal même si l'on peut distinguer une dynamique plus courte qui correspondrait à la corrélation croisée des impulsions XUV et infrarouge qui masque d'éventuelles dynamiques ultracourtes. En ce qui concerne les fragments plus petits, on accède à la double ionisation de la molécule et le signal est un mélange beaucoup plus complexe de fragments simplement ionisés produits de $C_{14}H_{10}^+$ ou encore des fragments doublement ionisés produits de $C_{14}H_{10}^{2+}$. Cependant la différence d'amplitude entre la ligne de base (ordonnée 0) et le signal aux délais $\tau \gg 0$ semble traduire l'existence de la dynamique mise en évidence pour les gros fragments.

Les données expérimentales sont ajustées à l'aide de la formule 4.3 :

$$f(\tau) \propto e^{(-\tau^2/t_{xcorr}^2)} \otimes e^{-(\tau/t_1)} \otimes (1 - e^{-(\tau/t_2)}) \quad (4.3)$$

qui prend en compte la corrélation croisée issue de la superposition des champs XUV et infrarouge avec la forme gaussienne et un comportement en $(1 - e^{(-\tau/t_2)})$ pour tenir compte de la dynamique longue (>100 fs) ainsi qu'un comportement en exponentielle décroissante ($e^{(-\tau/t_1)}$) cette fois ci pour la dynamique courte (<100 fs). Le choix d'une exponentielle décroissante pour traduire la dynamique courte suppose que l'on sonde un état excité peuplé directement par le champ XUV. Au contraire, l'exponentielle croissante a été choisie pour traduire l'existence d'un état excité de la molécule peuplé en plus de 100 fs après l'excitation XUV.

Nous obtenons une durée de corrélation croisée de 52 fs et pour la croissance du signal un temps caractéristique de 150 fs sur tous les fragments étudiés. En continuant l'étude sur 90 picosecondes nous pouvons déterminer, à l'aide d'une courbe exponentielle décroissante ajustée sur les mêmes fragments, un temps de décroissance du signal sur plusieurs dizaines de picosecondes. Le déclin picoseconde vaut 36 ps pour le fragment $C_{16}H_{10}^+-H$, 52 ps pour $C_{16}H_{10}^+-2H$ et 55 ps pour $C_{16}H_{10}^+-C_2H_2$.

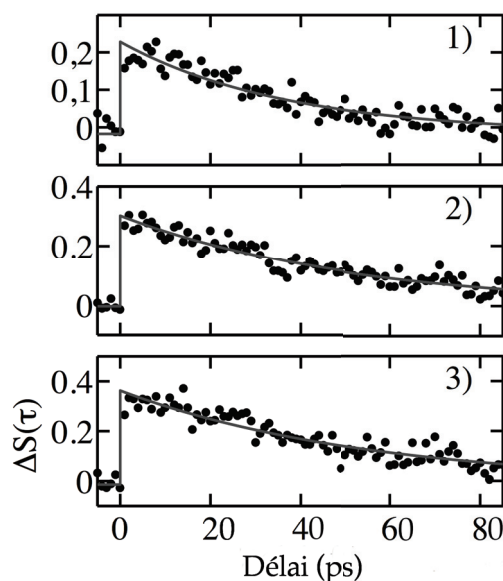


FIGURE 4.17 – *Dynamique picoseconde pour les 3 fragments principaux de l'anthracène : 1) $C_{14}H_9^+$, 2) $C_{14}H_8^+$ et 3) $C_{12}H_8^+$. Le pas temporel utilisé pour les mesures à cette échelle est $\Delta\tau=250$ fs. L'ajustement des données s'effectue à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante.*

Cette dynamique picoseconde est présentée sur la figure 4.17 pour les 3 fragments

les plus intenses : $C_{14}H_9^+$, $C_{14}H_8^+$ et $C_{12}H_8^+$. Le fragment 6 n'est pas présenté malgré sa forte production en XUV. En effet si l'on regarde la figure 4.16, on constate que le signal à $\tau \gg 0$ quasi nul pour cette masse.

pyrène Le pyrène présente beaucoup de similitudes avec l'anthracène, se fragmente principalement par perte de H, H_2 ou C_2H_2 . Le déclin du signal provenant de ces fragments est plus long que dans le cas de l'anthracène. On obtient, après ajustement d'une exponentielle décroissante, un temps de déclin de 44 ps pour le fragment $C_{16}H_{10}^+ - H$, 64 ps pour $C_{16}H_{10}^+ - 2H$ et 66 ps pour $C_{16}H_{10}^+ - C_2H_2$. C'est une dizaine de picosecondes de plus que pour l'anthracène dans les 3 cas.

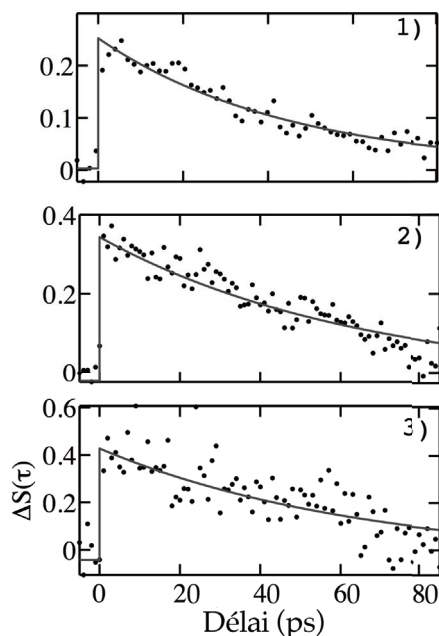


FIGURE 4.18 – Dynamique picoseconde pour les 3 fragments principaux du pyrène : 1) $C_{16}H_9^+$, 2) $C_{16}H_8^+$ et 3) $C_{14}H_8^+$. Le pas temporel utilisé pour les mesures à cette échelle est $\Delta\tau=250$ fs. L'ajustement des données s'effectue à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante.

4.3.5.2 Discussion

J'ai présenté une augmentation du signal de fragmentation dans l'anthracène et le pyrène pour un délai positif (train d'impulsion XUV puis impulsion infrarouge). Il n'y pas ou très peu de variation du signal à délai pompe-sonde court (-30 fs $< \tau < 30$ fs) pour les gros fragments (> 89 uma pour l'anthracène). Le signal à ces délais

	anthracène	pyrène
- H	5.3 eV	5.1 eV
- C ₂ H ₂	3.3 eV	6.4 eV

TABLE 4.2 – *Energies de dissociation adiabatiques théoriques des PAHs anthracène et pyrène à partir de l'état cationique de chaque système [21].*

provient de la corrélation croisée entre les impulsions XUV et IR. La dynamique mesurée traduit la population d'états dont les temps de vie vont de 36 à 55 ps pour l'anthracène et de 44 à 66 ps pour le pyrène. Le temps de population de ces états implique l'existence d'états intermédiaires excités dont le temps de relaxation est évalué à ~ 150 fs. A.I.S. Holm et al. [21] ont calculé les énergies théoriques de fragmentation par perte de H, C₂H₂, H⁺ et C₂H₂⁺ pour les états de charge $q=1, \dots, 5$ pour l'anthracène et le pyrène. Ces énergies sont reportées dans le tableau 4.2 pour le cation ($q=1$).

De manière surprenante, l'énergie de fragmentation par perte de H est plus élevée que celle par perte de C₂H₂ dans l'anthracène et le contraire dans le pyrène. Les calculs de A.L.S. Holm et al. montrent que la structure en chaîne de l'anthracène favorise la fragmentation par le canal M-C₂H₂ alors que la structure planaire (en terme de cycles aromatiques) du pyrène favorise la fragmentation par perte de H. Pour autant les deux molécules présentent toutes les deux des temps de vie d'états excités moins longs dans le cas de la perte de H que dans le cas de la perte de C₂H₂. On remarque aussi que les temps de vie des états excités sont plus élevés dans le cas du pyrène que dans celui de l'anthracène qui montre l'influence de la taille du système considéré.

Nous avons donc discuté des processus intervenant à l'échelle de quelques centaines de femtosecondes jusqu'aux dizaines de picosecondes et avons mis en évidence des états excités des molécules anthracène et pyrène. Cependant ces états ne sont pas directement créés au moment de l'interaction entre le champ XUV et les molécules. L'information peut être trouvée en regardant les dynamiques qui ont lieu à l'échelle de quelques dizaines de femtosecondes. En effet, la figure 4.19 illustre le lien existant entre les mécanismes aux temps courts femtosecondes et les mécanismes aux temps longs picosecondes. On y distingue clairement la variation corrélée du signal de l'ion parent C₁₄H₁₀⁺ et de celui de C₁₄H₁₀²⁺.

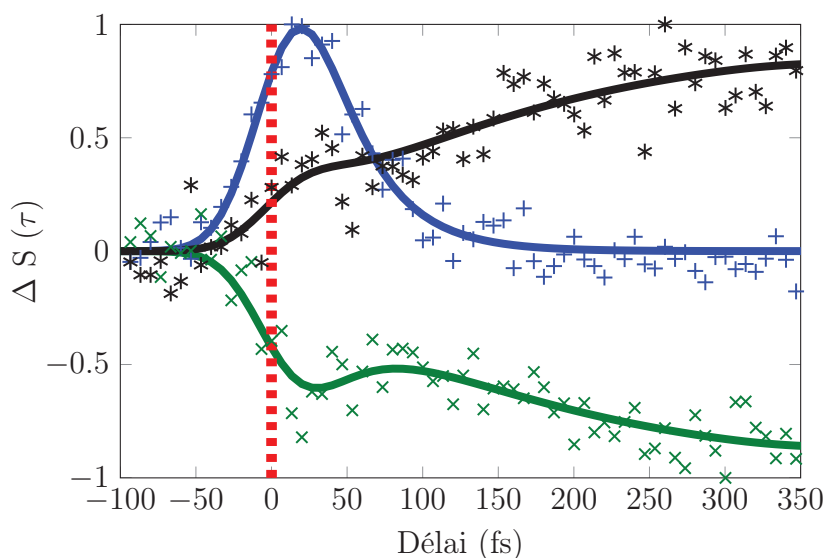


FIGURE 4.19 – Comparaison des signaux de $C_{14}H_{10}^{2+}$ (courbe verte), de $C_{14}H_{10}^+$ (courbe bleue) et du fragment $C_{12}H_8^+$ (courbe noire) en fonction du délai pompe-sonde. Chaque courbe a été normalisée au maximum de son amplitude (positive ou négative) pour pouvoir comparer directement leurs évolutions en fonction du délai

4.3.6 Dynamiques femtosecondes : augmentation transitoire de la génération des dications de l’anthracène et du pyrène

Comme cela apparaît sur la figure 4.15, le signal de l’ion doublement chargé de l’anthracène semble présenter une dynamique de quelques dizaines de femtosecondes et il en est de même pour le pyrène. Le signal de double ionisation va ainsi nous servir d’observable pour sonder les dynamiques électroniques rapides dans ces deux molécules.

4.3.6.1 Resultats

La variation des signaux des ions anthracène²⁺ ($C_{14}H_{10}^{2+}$) et pyrène²⁺ (pour $C_{16}H_{10}^{2+}$) en fonction du délai XUV-IR est présentée dans les figures 4.20, 4.21 et 4.22. Dans un cas comme dans l’autre, le signal est asymétrique en fonction du délai. L’augmentation est beaucoup plus rapide que le déclin qui semble suivre un comportement exponentiel décroissant caractéristique d’un état excité de temps de vie de quelques dizaines de femtosecondes. Ce déclin est étudié en variant différents

paramètres expérimentaux. La figure 4.20 présente la variation de signal de P^{2+} en fonction du gaz générateur d'harmoniques xénon ou argon.

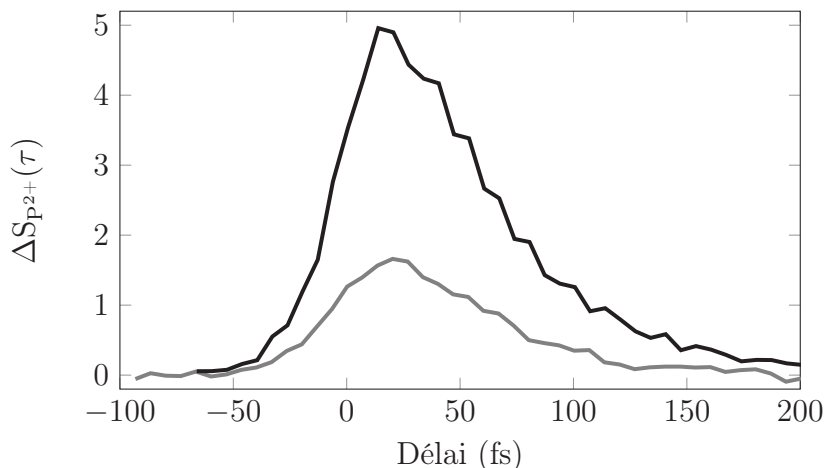


FIGURE 4.20 – Production de pyrène $^{2+}$ lorsque les harmoniques sont générés dans le xénon (noir) ou dans l'argon (gris) pour une intensité infrarouge : $I_{IR} = 2.1 \times 10^{13}$

Si le temps de déclin du signal ne change pas, la différence d'intensité atteint un facteur 4 lorsque l'on change de gaz générateurs et s'explique par la différence d'amplitude spectrale des harmoniques basses XUV dans le xénon et dans l'argon comme expliqué dans la partie 4.3.2. En effet, si le rendement de conversion de l'énergie infrarouge en énergie XUV est de 10^{-6} dans les deux cas, la fréquence de coupure des harmoniques générés dans l'argon (ordre harmonique maximum 31) est nettement plus élevée que dans le cas du xénon (ordre harmonique maximum 21). C'est pourquoi, à taux de conversion constant, les harmoniques basses sont plus intenses pour le xénon que pour l'argon.

Les deux systèmes, anthracène et pyrène, ont aussi été étudiés en fonction de l'intensité de l'impulsion infrarouge. Les mesures ont été effectuées pour une gamme d'intensités allant de $I_{IR} = 1 \times 10^{12}$ à $I_{IR} = 1.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Elles ont été faites de manière systématique pour les deux molécules et avec les harmoniques générées dans les 3 différents gaz (Xe, Kr, Ar). Les figures 4.21 et 4.22 présentent l'évolution du signal de $C_{14}H_{10}^{2+}$ et $C_{16}H_{10}^{2+}$ en fonction de l'intensité du champ laser infrarouge.

Comme dans le cas du changement de gaz générateur, nous n'observons pas de changement de temps de déclin, néanmoins le signal augmente linéairement avec l'augmentation de l'intensité IR. Le processus de double ionisation des molécules pyrène et anthracène est donc un processus à deux couleurs : 1 photon

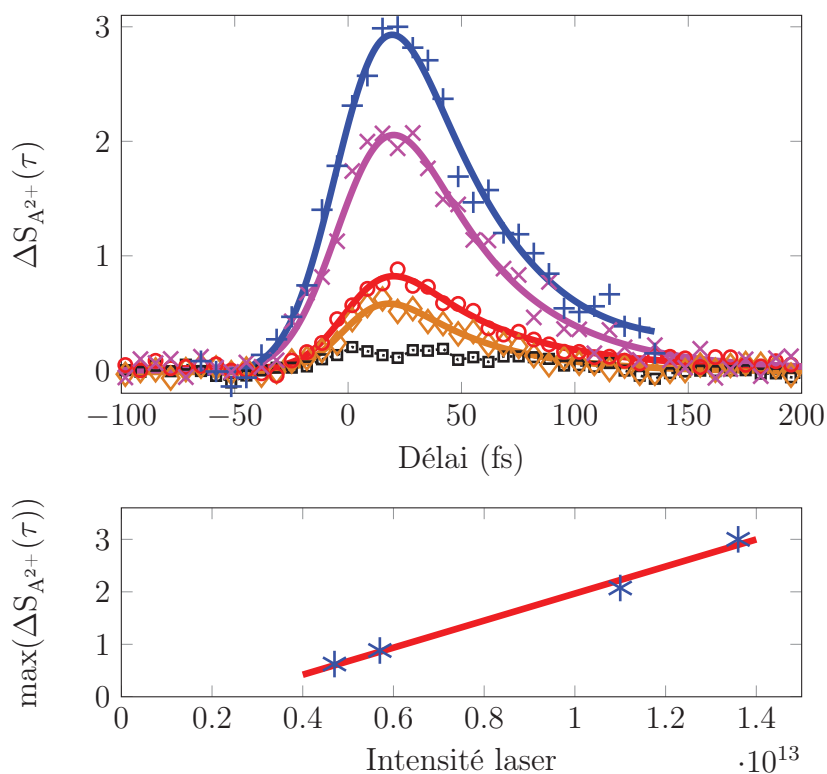


FIGURE 4.21 – Haut : Variation du signal d’anthracène²⁺ en fonction de l’intensité infrarouge. Les intensités IR utilisées sont : $I_{IR} = 1.36 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1.10 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 5.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 4.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (orange) et $I_{IR} = 1.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (noir). Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes aux ajustements. Bas : Evolution du maximum de signal de chaque courbe en fonction de l’intensité infrarouge. L’ajustement linéaire est en rouge.

XUV + 2 photon infrarouge (la non linéarité restant faible). L’absorption du photon XUV conduit à la création d’un état excité sondé par les photons infrarouges.

Pour caractériser le temps de vie de cet état, nous avons ajusté les signaux à l’aide d’une convolution d’une courbe gaussienne et d’une courbe de décroissance exponentielle (équation 4.4) :

$$f(\tau) \propto e^{(-\tau^2/t_{xcorr}^2)} \otimes e^{-(\tau/t_1)} \quad (4.4)$$

La courbe gaussienne traduit la corrélation croisée entre l’impulsion infrarouge

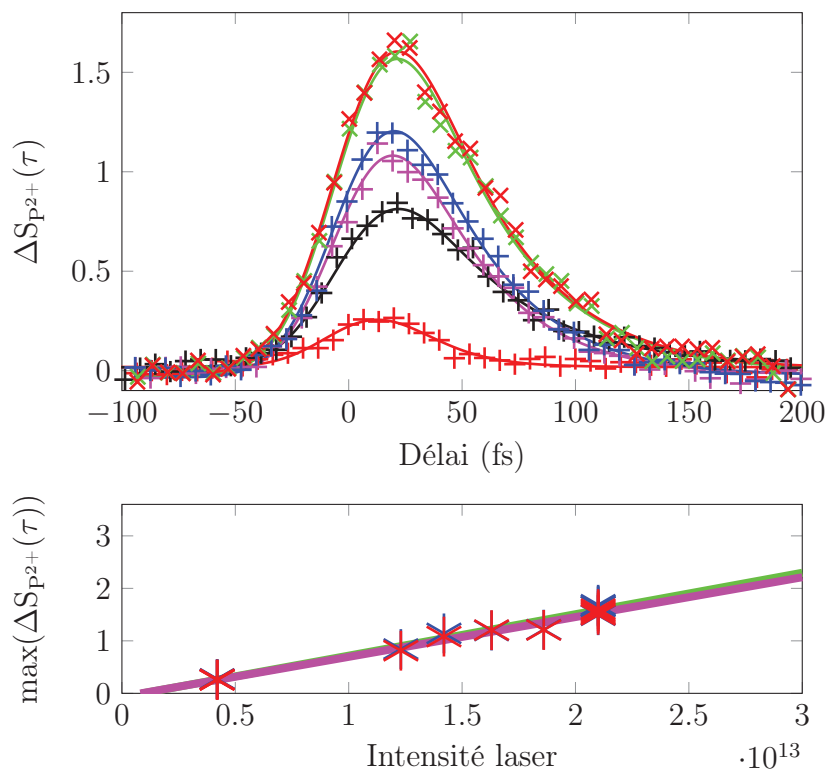


FIGURE 4.22 – Haut : Variation du signal de pyrène²⁺ en fonction de l'intensité du champ infrarouge. Les intensités IR utilisées sont : $I_{IR} = 2.1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (rouge), $I_{IR} = 2.1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (vert), $I_{IR} = 1.63 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (bleu), $I_{IR} = 1.42 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (violet), $I_{IR} = 1.23 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (noir) et $I_{IR} = 4.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ (rouge). Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes aux ajustements. Bas : Evolution du maximum de signal de chaque courbe en fonction de l'intensité infrarouge. L'ajustement linéaire est en vert (pour les points bleus) et violet (pour les points rouges).

et le train d'impulsion XUV tandis que le déclin exponentiel rend compte du temps de vie de l'état excité. Ce traitement a été appliqué sur toutes les distributions en fonction de l'intensité et du gaz générateur. La procédure inclut la corrélation croisée comme variable globale d'ajustement et le déclin exponentiel comme variable locale. Cela signifie que l'ajustement des paramètres de la courbe gaussienne tient compte de toutes les mesures quand celui du déclin exponentiel s'effectue pour chaque mesure indépendamment. Les résultats de cet ajustement sont résumés sur le graphique 4.23. Le temps de déclin dans le cas des deux molécules est insensible à la variation d'intensité du champ laser infrarouge, il n'y a pas création de nouveaux

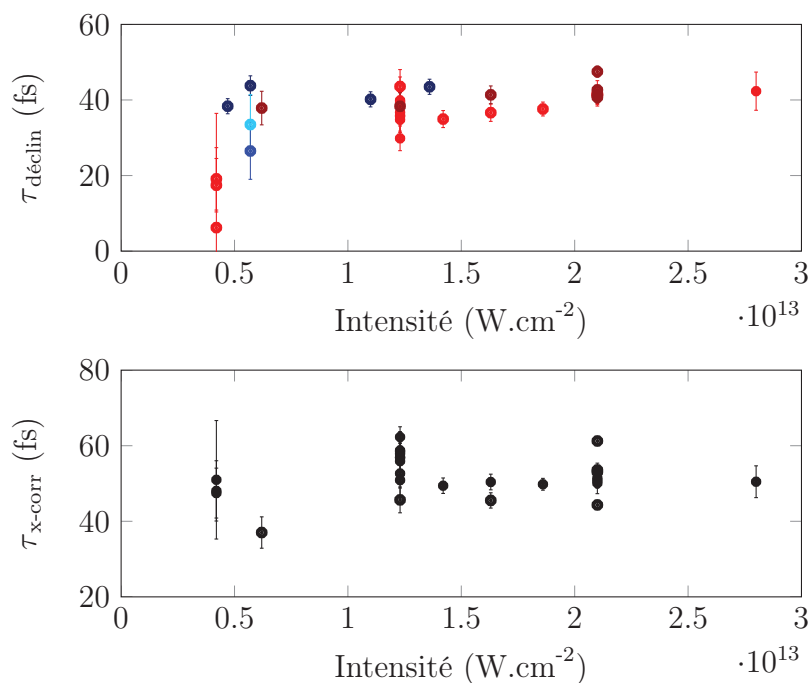


FIGURE 4.23 – Temps caractéristiques de corrélation croisée et durée de vie de l'état excité en fonction du gaz générateur d'harmoniques et de l'intensité laser infrarouge pour le pyrène. Haut : En bleu sont reportées les valeurs pour l'anthracène avec une génération des harmoniques dans Xe(bleu foncé), Ar(bleu ciel) et Kr(bleu) ; En rouge sont reportées les valeurs pour le pyrène avec une génération des harmoniques dans Xe(rouge foncé) et Ar(rouge). Bas : valeurs du temps de corrélation croisée pour les deux systèmes à l'étude dans toutes les conditions d'excitation.

canaux de double ionisation impliquant des états excités plus profonds qui pourraient devenir favorables avec l'augmentation de l'intensité IR. De plus le temps de déclin n'évolue pas non plus en changeant le gaz générateur d'harmoniques, on notera un décrochage de ce temps à basse intensité dans le cas des mesures prises avec l'argon qui s'explique par la faiblesse du signal de $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^{2+}$. On peut déduire de cette deuxième information une confirmation du rôle des harmoniques basses dans le processus d'excitation. Le tableau 4.3 synthétise les résultats obtenus.

Les valeurs déduites de l'ajustement gaussien sont cohérentes avec la largeur à mi-hauteur de la corrélation croisée de l'impulsion IR et du train d'impulsions XUV. La comparaison des mesures prises dans différentes conditions et avec un balayage des paramètres de la lumière (XUV et IR) met en évidence l'existence d'une dynamique femtoseconde impliquant des états très excités des deux molécules.

	τ_{declin} (fs)	τ_{x-corr} (fs)
anthracène ²⁺	35±3 (Xe)	52±5 (Xe)
	27±7 (Kr)	49±7 (Kr)
	34±5 (Ar)	47±8 (Ar)
pyrène ²⁺	42±3 (Xe)	53±4 (Xe)
	37±5 (Ar)	52±2 (Ar)

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des temps de déclin mesurés pour l'anthracène²⁺ et le pyrène²⁺ en fonction du gaz générateur.

Ils sont atteints par excitation XUV à l'aide des harmoniques basses (11 à 15) et sont sondés par absorption d'un photon infrarouge qui induit la double ionisation des molécules.

On observe une différence notable d'environ 10 fs entre l'anthracène et le pyrène. La taille des molécules ou leur géométrie pourrait avoir une influence sur cet effet, ce qui reste à confirmer sur d'autres tailles de PAH (naphtalène, tétracène, pentacène ou encore coronène).

4.3.6.2 Discussion : Shake-up des électrons de valence

Nous avons mis en évidence la création d'états excités des molécules anthracène et pyrène ayant une durée de vie d'environ 30 fs et 40 fs respectivement. Ces états sont sondés par l'impulsion infrarouge ce qui entraîne une augmentation du signal de double ionisation que nous pouvons mesurer. La dépendance linéaire avec l'intensité infrarouge nous permet d'estimer que le processus de double ionisation à partir de ces états ne nécessite qu'un seul photon infrarouge.

Deux mécanismes peuvent conduire à cette augmentation de production du dication. Dans le premier cas de figure, les harmoniques au dessus du potentiel de double ionisation portent le système dans un état excité du neutre qui se relaxe par auto-ionisation. Dans ce cas, le champ laser infrarouge viendrait sonder la dynamique d'ionisation en induisant une dépopulation du dication. Cependant, nous observons expérimentalement une diminution du signal du cation (figure 4.19) et le signal de dication reste toujours positif. Le second scénario implique non plus un état auto-ionisant mais un mécanisme de relaxation à partir d'un état excité du cation. Un photon XUV absorbé induit une excitation multiélectronique dans laquelle un électron est émis laissant le système dans une superposition cohérente

d'états excités.

En effet, les transitions correspondant à la bande d'absorption de l'anthracène et du pyrène sont des transitions de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Il est important de rappeler qu'à ces énergies d'excitation, les transitions sont multiélectroniques et l'influence réciproque des électrons pouvant être excités nous empêche de simplifier le processus comme une somme d'excitations monoélectroniques indépendantes. Il s'agit d'une réorganisation majeure des orbitales pendant la transition et les corrélations électroniques y jouent un rôle prépondérant. Pour tenir compte de cela il est indispensable de considérer la création de plusieurs paires particule-trou dans la modélisation du processus. Ce phénomène est connu sous le nom de "shake-up" [?] et conduit à l'apparition de pics de signal satellites dans les spectres de photoélectrons de molécules sous excitation XUV. Au delà d'une certaine énergie de liaison, le spectre de photoélectrons ne traduit plus directement la densité d'états d'énergie de la molécule et Cederbaum et al [19] ont montré que, dans le cas des PAH, le "shake-up" apparaît à faible énergie de liaison. Dans l'anthracène cela apparaît à 10.7 eV pour l'orbitale $1a_u$ (HOMO-3) de symétrie π et à partir de 14.8 eV pour les orbitales de type σ . La figure 4.24 présente le spectre de photoélectrons calculé par L. Cederbaum avec la théorie ADC(3) pour l'anthracène. On y distingue clairement des mécanismes shake-up dans la région d'énergies de liaison de 14 à 20 eV. Au delà, le potentiel de double ionisation est dépassé et la molécule émet préférentiellement deux électrons.

Il est donc possible de reconstruire les processus intervenant dans l'anthracène et le pyrène : le système est d'abord porté dans un état excité du cation par émission ultrarapide d'un électron. Cet état excité peut conduire à une seconde ionisation par absorption d'un photon infrarouge. Au delà d'un temps de ~ 30 fs et ~ 40 fs pour respectivement l'anthracène et le pyrène, le cation s'est relaxé dans un état à partir duquel il ne peut plus être ionisé par un photon infrarouge. L'état intermédiaire dans lequel il se trouve se relaxe en ~ 150 fs vers des états dissociatifs qui, eux, présentent un temps de vie de plusieurs dizaines de picosecondes. Ces derniers peuvent se relaxer vers des états stables du cation ou trop bas en énergie pour être sondés par dissociation à l'aide d'un photon infrarouge.

Ces observations mettent donc en évidence un mécanisme de "cascade" mesuré de la femtoseconde à la picoseconde. Il s'agit de la première mesure permettant de suivre des dynamiques électroniques et leurs effet sur la stabilité d'une molécule complexe sur une large échelle de temps. Par ailleurs, la possibilité de sonder le

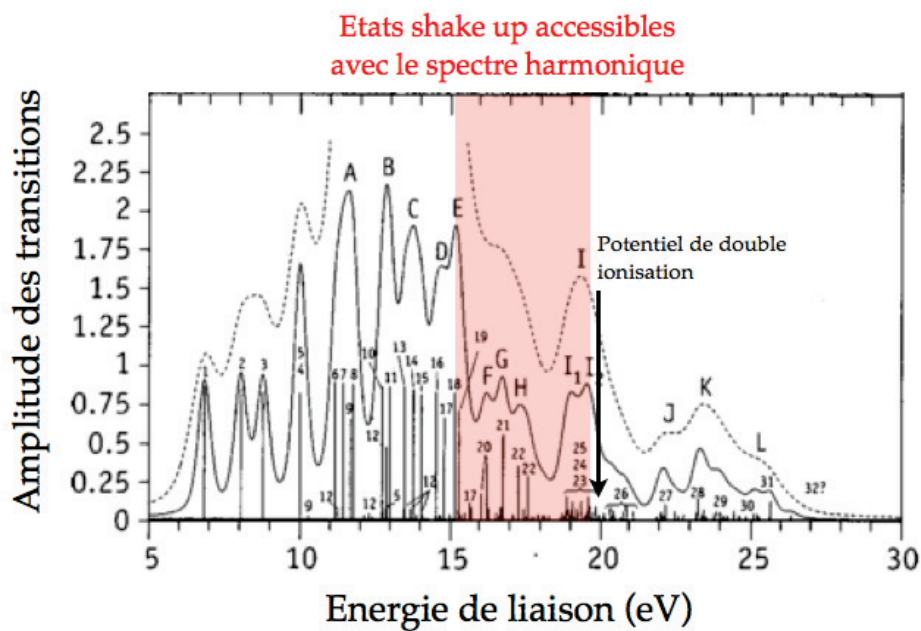


FIGURE 4.24 – Spectre théorique de photoélectrons de l'anthracène calculé à l'aide de la théorie ADC(3). La zone en rouge présente les contributions shake up au spectre, accessibles avec les harmoniques du train d'impulsions attosecondes.

mécanisme de shake-up, jusque là réservée aux mesures sur l'Hélium notamment en absorption transitoire, démontre la capacité de ce type d'expériences à mettre en évidence des mécanismes de corrélations électroniques dans des systèmes complexes et résolus en temps.

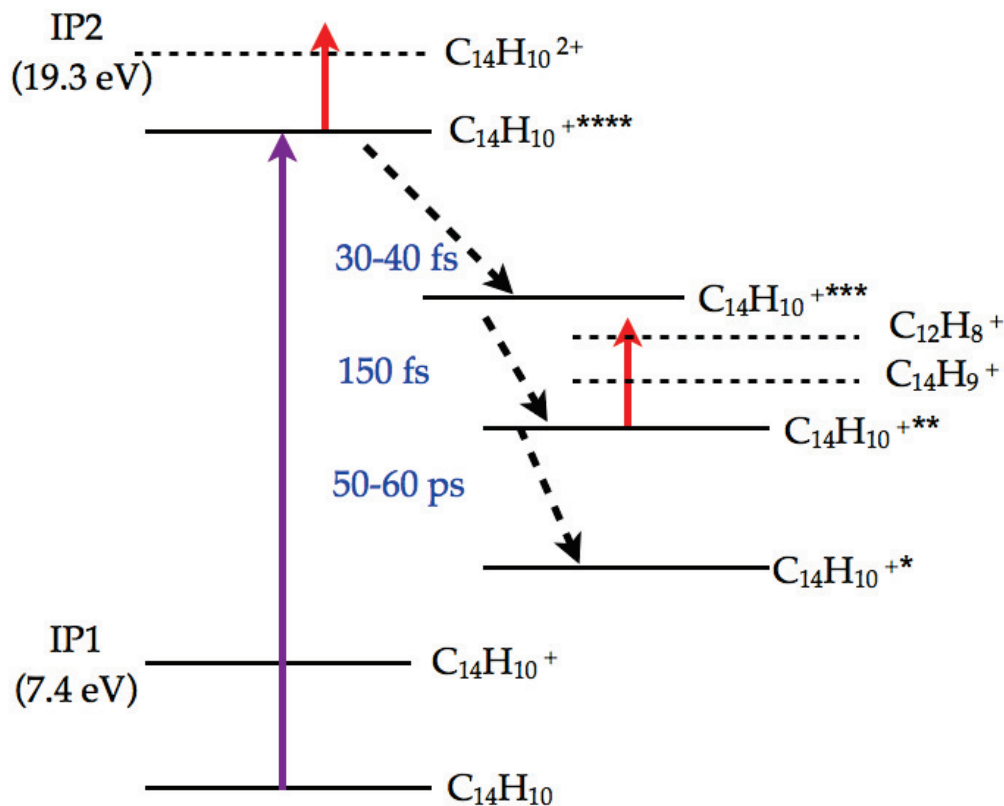


FIGURE 4.25 – Diagramme illustrant les principaux mécanismes sondés dans l’anthracène. Le système est d’abord ionisé par l’XUV vers un état $C_{14}H_{10}^{+****}$ qui peut donner lieu à une seconde ionisation par absorption d’un photon infrarouge et qui relaxe en cascade vers les états $C_{14}H_{10}^{+***}$, $C_{14}H_{10}^{+**}$ et $C_{14}H_{10}^{+*}$. A partir de l’état $C_{14}H_{10}^{+**}$ le système peut fragmenter par l’absorption d’un photon infrarouge.

4.4 Localisation cohérente de charge lors de la fragmentation de la thymine

L’étude des PAH anthracène et pyrène a permis de mettre en évidence des dynamiques aux échelles de temps picoseconde et femtoseconde. Les résultats aux temps courts (femtoseconde) mettant en évidence des états électroniques très excités de ces deux molécules nous offrent un outil de caractérisation des mécanismes de corrélations électroniques dans les systèmes complexes. Le signal de double ionisation dans ces systèmes est l’observable permettant de mesurer ces processus.

Nous avons donc élargi cette étude aux molécules biologiques avec l'étude de la thymine. En effet, les bases azotées dont les bases pyrimidiques sont à l'origine de l'absorption du rayonnement UV et XUV dans l'ADN et les mécanismes qui en découlent peuvent être à l'origine de l'endommagement de l'ADN.

A l'aide du système pompe sonde XUV-Infrarouge nous avons sondé les dynamiques femtoseconde dans la thymine. Nous avons mis en évidence la production d'un fragment de la molécule qui ne semble normalement pas être produit lors de la fragmentation sous excitation XUV sauf à considérer un transfert de charge dans l'ion parent.

4.4.1 Rappel des mécanismes principaux de relaxation de la thymine

Les bases de l'ADN et la thymine en particulier sont des molécules plus flexibles que les PAH. Un grand nombre d'études mettent en évidence l'existence d'intersections coniques permettant une relaxation de la molécule neutre sans fragmentation aux énergies d'excitation UV. Néanmoins, au-delà du seuil d'ionisation qui vaut 9.19 eV, la molécule relaxe facilement par fragmentation en plus de l'émission d'un électron.

4.4.1.1 Comportement de la molécule en IR seul

La réponse de la molécule en régime d'excitation infrarouge a été présentée dans le chapitre précédent. Je rappellerai simplement ici le spectre que nous obtenons dans ces conditions. Les espèces obtenues correspondent aux masses 28, 55, 83 et 126 uma.

Le signal à 126 uma équivaut à l'ion parent thymine⁺, celui apparaissant à 83 uma est le premier fragment créé après l'ionisation avec la perte d'un fragment HCNO neutre et le signal à 55 uma correspond lui au fragment secondaire issu de l'ion à 83 uma. L'espèce à la masse 28 correspond à HCNH⁺.

4.4.1.2 Comportement de la molécule en XUV seul

Quand les principaux fragments de l'anthracène ne dépassent pas 20% du signal de l'ion parent en XUV, le signal issu de la thymine est réparti sur un grand nombre de fragments (figure 4.27).

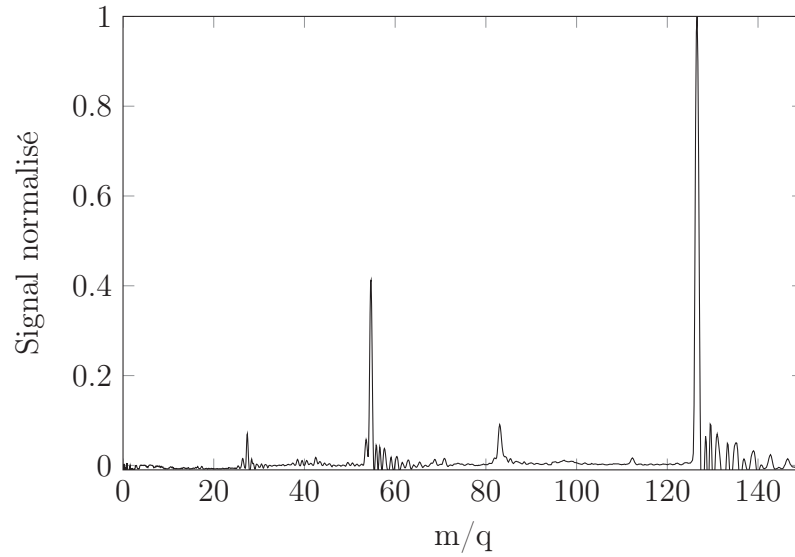


FIGURE 4.26 – Spectre de temps de vol de la thymine sous excitation infrarouge pour une intensité laser $I_{IR}=1.1\times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

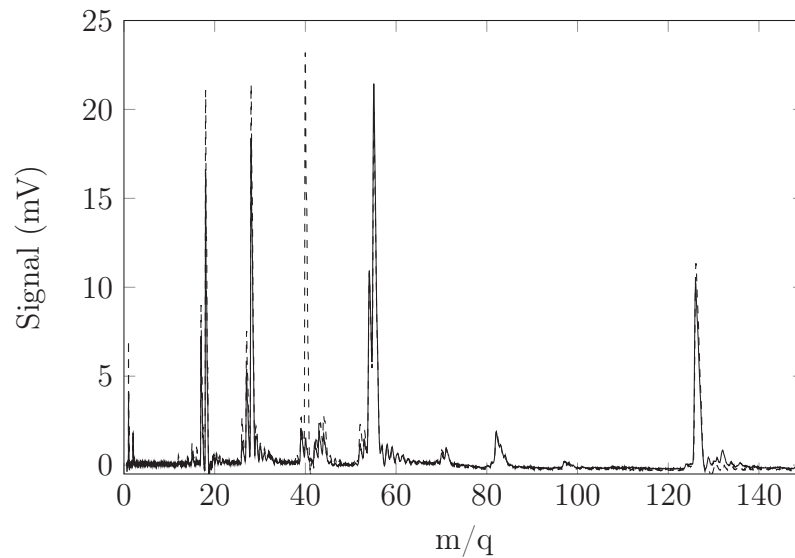


FIGURE 4.27 – Spectre de temps de vol de la thymine sous excitation XUV avec les harmoniques générées dans le xénon (courbe pleine) et dans l'argon (tirets). Le pic en tirets à 40 m/q correspond à l'argon et l'on peut distinguer le signal du xénon à la droite du pic de thymine⁺ caractérisé par ses 3 principaux isotopes (129,131 et 132 m/q).

Les travaux de H.W. Jochims et al. [22] présentent les canaux de fragmentation les plus probables de la molécule sous excitation XUV à 20 eV en rayonnement synchrotron. Les signaux des produits de fragmentation de la thymine issus des mesures synchrotron et ceux observés dans notre expérience sont comparés dans le tableau 4.4.

L'intensité de chaque fragment est normalisée avec le signal de fragment à 55 uma qui est, dans le cas de l'expérience synchrotron comme dans notre expérience avec les harmoniques générés dans le xénon, le signal le plus intense. Les productions de l'ion parent en fonction de l'excitation sont comparables et il en est de même pour les premiers fragments (82, 83 et 84 uma). Le fragment à 83 uma se dissocie ensuite pour produire préférentiellement les ions 55 uma et 28 uma qui semblent être les plus stables si l'on se réfère à leur intensité dans le spectre. On notera une augmentation du signal de HCNH^+ , C_2H_3^+ et C_2H_2^+ ou HCN^+ dans notre expérience par rapport aux mesures synchrotron et elle est maximum lorsque les harmoniques sont générés dans l'argon. Les seuils de dissociation sont bien au dessus du seuil d'ionisation (13.6 eV pour HCNH^+) et la largeur spectrale du spectre d'harmoniques de l'argon justifie l'excitation vers des états dissociatifs.

On notera particulièrement l'augmentation de la production de HCNO^+ (43 uma) dans notre expérience par rapport à l'excitation synchrotron à 20 eV. Cette augmentation peut s'expliquer par l'accès à de nouveaux canaux de fragmentation grâce au spectre large des harmoniques et au travers de la double ionisation de la molécule. Mais le signal de HCNO^+ reste faible en comparaison des autres fragments (en particulier le signal à 55 uma dont le canal de production passe par l'émission de HCNO neutre) et nous allons voir que cette augmentation du signal de fragment HCNO^+ en XUV s'accompagne d'une augmentation supplémentaire encore plus importante à deux couleurs XUV+IR.

4.4.2 Augmentation de la production de HCNO^+ en pompe sonde

HCNO est particulièrement intéressant car il apparaît dans la fragmentation de l'ion parent sous sa forme neutre, le fragment portant la charge étant $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$. L'observation de HCNO^+ implique donc potentiellement un transfert de charge sur la molécule. Nous avons vu précédemment que le signal de HCNO^+ apparaît déjà sous excitation XUV mais dans ce cas il est impossible de savoir si il est issu d'un

Ion	m/q	signal relatif Synchrotron 20eV	signal relatif HHG xénon	signal relatif HHG argon
$C_5H_6N_2O_2^+$	126	52	48	57
$C_4H_6NO^+$	84	3	3	2
$C_4H_5NO^+$	83	8	5	6
$C_4H_4NO^+$	82	10	8	10
$OCNHCO^+$	71	3	4	4
$C_2H_2N_2O^+$	70	2	3	4
CH_3CCHNH^+	55	100	100	100
CH_2CCHNH^+	54	42	51	54
H_2CNO^+	44	9	5	14
$HCNO^+$	43	2	9	13
$C_3H_3^+$	39	9	14	9
$HCNH^+$	28	67	86	108
$C_2H_3^+$ ou HCN^+	27	11	25	38
$C_2H_2^+$	26	3	6	14

TABLE 4.4 – Comparaison des produits de fragmentation entre les résultats pour une excitation à 20 eV [22] par rayonnement synchrotron et les mesures sous excitation XUV par un train d'impulsions attoseconde (les harmoniques composant le spectre du train sont générées soit dans le xénon soit dans l'argon)

transfert de charge lors de la fragmentation selon le canal principal ou si il découle de la population d'un état excité du cation ou du dication qui se relaxerait selon un nouveau canal de fragmentation. En régime pompe sonde nous mesurons une variation du signal de HCNO^+ à l'échelle femtoseconde. Cette variation est présentée sur la figure 4.28

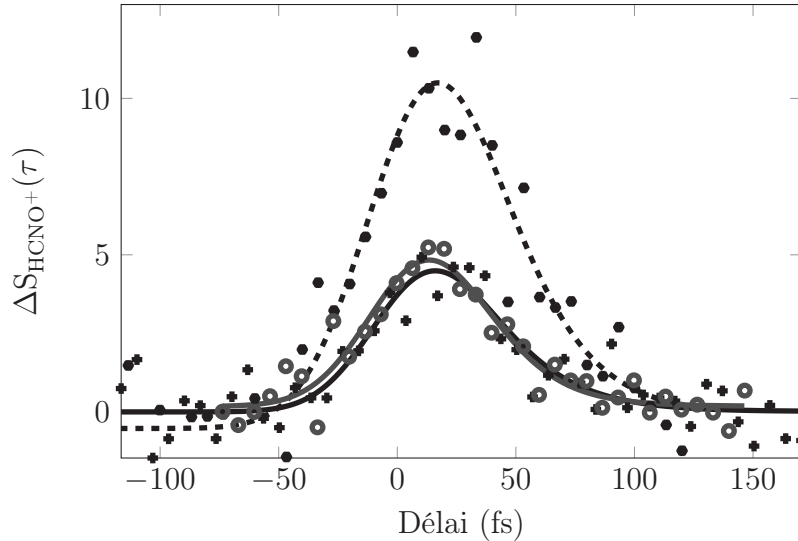


FIGURE 4.28 – Variation du signal du fragment HCNO^+ en fonction du délai. Les données expérimentales sont représentés par les marqueurs et les courbes correspondent aux ajustement par une courbe gaussienne et un déclin exponentiel sur chaque jeu de données. Les cercles gris traduisent la variation de signal pour une génération des harmoniques dans l'argon avec une intensité infrarouge $I_{\text{IR}}=1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Les données tracées en noires correspondent au signal obtenu pour une génération d'harmoniques dans le xénon pour des intensités infrarouge $I_{\text{IR}}=1 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (croix et courbe pleine) et $I_{\text{IR}}=1.9 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (ronds et courbe en pointillés)

La variation du signal est importante et peut atteindre 10 fois l'amplitude du signal sous excitation XUV seul. On distingue une légère asymétrie dans le signal laissant supposer l'existence d'un état excité de la molécule. Il est ajusté à l'aide d'une courbe gaussienne et d'un déclin exponentiel de la même manière que l'ont été les signaux d'anthracène²⁺ et de pyrène²⁺. Nous obtenons un temps de déclin moyenné sur les mesures de 22 ± 11 fs et une largeur à mi hauteur du signal de corrélation croisée de 55 ± 10 fs (figure 4.29). Bien que nous nous situions à la limite de résolution temporelle, la durée de la corrélation croisée est cohérente avec les

mesures précédentes sur les PAH. Cela accrédite la validité du résultat sur le temps de vie d'un état excité de la thymine ou de la thymine⁺ malgré l'erreur importante des mesures.

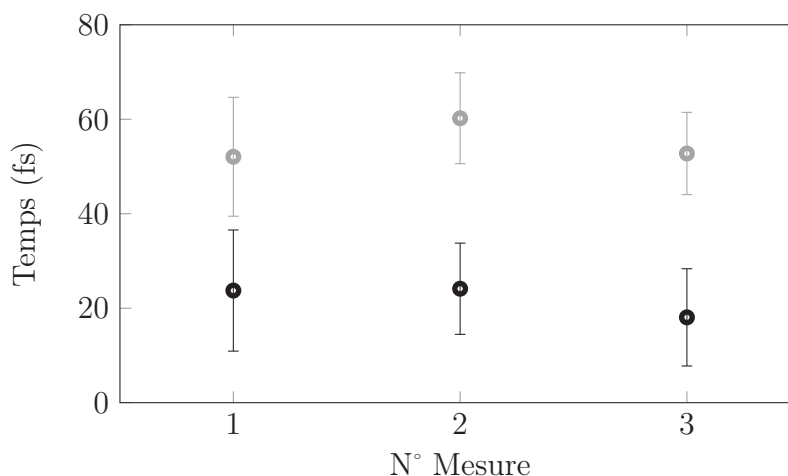


FIGURE 4.29 – Mesures du temps de déclin (noir) et largeur à mi hauteur de la corrélation croisée (gris) dans différentes conditions d'excitations. 1) HHG xénon et $I_{IR}=1\times 10^{13} W/cm^2$. 2) HHG xénon et $I_{IR}=1.9\times 10^{13} W/cm^2$. 3) HHG argon et $I_{IR}=1\times 10^{13} W/cm^2$.

On observe un doublement de la quantité de signal lorsque l'on augmente l'intensité IR par un coefficient deux ce qui signifie que cet effet, tout comme dans le cas de l'anthracène et du pyrène, traduit un processus linéaire en fonction de l'intensité infrarouge. Il faut tout de même noter qu'il ne semble pas y avoir de variation de signal en fonction du gaz générateur contrairement aux processus de double ionisation des PAH. Cette différence s'explique par l'observable étudiée :

- Dans les PAH, la double ionisation permet de sonder les dynamiques des états excités situés à des énergies inférieures au seuil de double ionisation ($HH < 19.3$ eV). La brillance des harmoniques basses étant plus élevée dans le xénon que dans l'argon, le transfert de population vers les états excités est plus élevé avec le xénon. Le signal obtenu a donc un meilleur contraste.

- Au contraire des PAH, le seuil de fragmentation de la thymine pour produire l'ion $HCNO^+$ est situé à 11.9 eV soit bien en dessous de l'énergie de l'harmonique 11 (17.05 eV) ce qui signifie que n'importe quelle harmonique du train d'impulsions XUV peut potentiellement contribuer à l'excitation conduisant à la fragmentation de la molécule observée.

On peut envisager un processus impliquant une ionisation directe de la molécule neutre vers un état faiblement excité du cation qui, une fois sondé par un photon infrarouge, peuple un état dissociatif menant à $\text{HCNO}^+ + \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}$. L'énergie laissée dans le cation ne peut pas être inférieure à 1,26 eV pour conserver la dépendance linéaire en infrarouge du signal de HCNO^+ . Le schéma 4.30 illustre cette hypothèse.

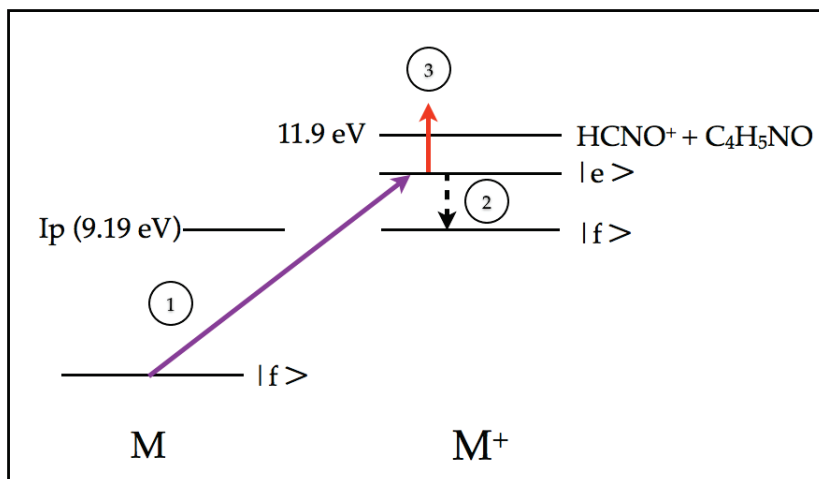


FIGURE 4.30 – Schéma de fragmentation de la thymine avec localisation de charge sur l'ion HCNO^+ . 1) Ionisation de la molécule neutre par absorption d'un photon XUV, 2) relaxation de l'état excité du cation. 3) Fragmentation du cation à l'aide d'un photon Infrarouge.

De la même manière que pour l'anthracène ou le pyrène, les états shake-up peuvent expliquer l'ionisation et l'excitation du cation. Ils permettent aussi de supposer une dynamique ultrarapide de migration de charge [23] dans le cation. En effet la superposition des orbitales constituant le trou lors de l'ionisation peut induire cette dynamique de migration de charge. Cela a été calculé pour un certain nombre de molécules de taille et de structure comparables aux bases pyrimidiques [24–26]. Néanmoins nous ne disposons pas encore d'études théoriques qui prennent en compte l'influence du champ laser infrarouge et qui mène à la dissociation sur la dynamique du trou.

Ces résultats nécessitent d'être complétés, notamment par l'étude des autres bases pyrimidiques, et des mesures à faible durée d'impulsion infrarouge (~ 7 fs) sont à envisager pour obtenir une meilleure résolution sur la dynamique mesurée. Ces mesures permettraient de distinguer une dynamique nette dans la production de

HCNO⁺ par rapport à la corrélation croisée des deux impulsions. Il serait ainsi possible de distinguer un mécanisme purement électronique de migration de charge d'un mécanisme de transfert de charge lors de la fragmentation voire une ionisation de HCNO après fragmentation de la thymine⁺ même si cette dernière hypothèse apparaît très peu probable par rapport aux deux autres processus.

Il faut noter que ce mécanisme de migration de charge semble avoir été observé dans la molécule phénylalanine par le groupe de M. Nisoli (Milan, Italie) dans une expérience pompe sonde XUV-IR similaire à la notre, utilisant une impulsion IR de 6 fs et un train d'impulsions attosecondes d'enveloppe temporelle égale à 1.5 fs [27]. L'ionisation du système par un train d'impulsions XUV s'effectue à partir d'une orbitale située sur le groupement amine et le mécanisme de double ionisation du système est sondé par l'impulsion IR. La migration de la charge sur le cycle phényle se traduit par une diminution de l'efficacité de double ionisation de la molécule avec l'impulsion IR. Le temps caractéristique de cette migration a été mesuré à 30 fs ce qui semble cohérent avec nos mesures. Ces travaux confirment la validité de notre approche expérimentale pour mettre en évidence des dynamiques électroniques ultrarapides dans la thymine.

4.5 Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pu être obtenus grâce à l'association unique d'un dispositif pompe sonde XUV-IR capable de balayer une grande partie du spectre des dynamiques moléculaires de l'attoseconde à la picoseconde avec une source dense et stable de molécules complexes. Il s'agit, avec les travaux de L. Belshaw et al. [27], des premières études sur ce type de systèmes avec une telle résolution temporelle et une résolution en énergie XUV.

Nous avons mesuré la dynamique femtoseconde d'états très excités (shake-up) de l'anthracène et du pyrène au delà du seuil d'ionisation à travers le signal de double ionisation. Cette expérience montre que l'on peut maintenant résoudre des dynamiques induites par l'excitation XUV à des échelles de temps très courtes. Elles valident les modèles prédisant l'existence d'états excités multiélectroniques et les dynamiques liées aux corrélations électroniques s'y rattachant.

Nous avons aussi mis en évidence un mécanisme s'apparentant à une migration de charge ou un transfert de charge dans la thymine sur 20 fs à travers l'augmentation de la fragmentation par un canal peu probable en excitation XUV simple. Ces dernières mesures vont être très bientôt poursuivies sur d'autres bases de l'ADN pour obtenir des informations quantitatives de la même qualité que pour les PAHs et pour affiner l'interprétation du mécanisme.

Toutes ces observations traduisent des processus fortement multiélectroniques dans les molécules et nous renseignent sur les effets d'échange corrélation qui sont à la base de la structure et du comportement des molécules. Ces données sont une première étape dans la compréhension des effets quantiques opérant au sein des molécules.

Enfin, des essais de mesure des dynamiques en absorption transitoire ont été effectués. Ces dernières mesures n'ont pas pu être menées jusqu'à l'observation d'une variation dynamique du signal des harmoniques mais elles en valident le principe et la faisabilité.

Un certain nombre d'améliorations et d'optimisations sont envisagées pour aller plus loin dans le sondage des dynamiques électroniques à l'échelle femto-attoseconde comme l'utilisation d'impulsions attosecondes uniques et d'impulsions femtosecondes inférieures à 10 fs. Une campagne de mesures avec ce dispositif est d'ailleurs programmée à l'école polytechnique de Milan et au MBI à l'été 2013. A plus long terme il est possible d'envisager l'utilisation de systèmes pompe sonde XUV-XUV

avec une résolution attoseconde pour l'impulsion pompe comme pour l'impulsion sonde.

Bibliographie

- [1] C. Neidel, J. Klei, C.-H. Yang, A. Rouzée, M.J.J. Vrakking, K. Klünder, M. Miranda, C.L. Arnold, T. Fordell, A. L'Huillier, M. Gisselbrecht, P. Johnsson, M.P. Dinh, E. Suraud, P.-G. Reinhard, V. Despré, M.A.L. Marques, and F. Lépine. "Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale". *Phys. Rev. Lett.*, 111 :033001, 2013.
- [2] S. Ullrich, T. Schultz, M.Z. Zgierski, and A. Stolow. "Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 :2796, 2004.
- [3] S. Matsika. "Radiationless Decay of Excited States of Uracil through Conical Intersections". *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 :7584–7590, 2004.
- [4] M. Merchan, R. Gonzalez-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andrés, E. Rodriguez, M. Reguero, Mar, and D. Pelaez. "Unified Model for the Ultrafast Decay of Pyrimidine Nucleobases". *J. Phys. Chem. B*, 110 :26471–26476, 2006.
- [5] M.Z. Zgierski, S. Patchkovskii, T. Fujiwara, and E.C. Lim. "On the Origin of the Ultrafast Internal Conversion of Electronically Excited Pyrimidine Bases". *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 :9384–9387, 2005.
- [6] P.M. Paul, E.S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Audebert, P. Balcou, H.G. Muller, and P. Agostini. "Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation". *Science*, 292 :1689–1692, 2001.
- [7] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. "Atomic transient recorder". *Nature*, 427 :817, 2004.
- [8] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuska, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. "Direct Measurement of Light Waves". *Science*, 305 :1267–1269, 2004.
- [9] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A.L. Cavalieri, Y. Komninos, T. Mercouris, C.A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdörfer, A.M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz, and V.S. Yakovlev. "Delay in photoemission.". *Science*, 328 :1658–62, 2010.

- [10] K. Klünder, J.M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R., Taïeb, and A. L'Huillier. "Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale". *Phys. Rev. Lett.*, 106 :143002, 2011.
- [11] J.M. Dahlström, A. L'Huillier, and A. Maquet. "Introduction to attosecond delays in photoionization". *J Phys B At Mol Opt Phys*, 45 :183001, 2012.
- [12] P.H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H.G. Muller, and D.W. Schumacher. "Softening of the H₂ molecular bond in intense laser fields". *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1883–1886, 1990.
- [13] F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T.T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller, V. Serov, P. Johnsson, M. Swoboda, T. Remetter, A. L'Huillier, S. Zherebtsov, G. Sansone, E. Benedetti, F. Ferrari, M. Nisoli, F. Lépine, M.F. Kling, and M.J.J. Vrakking. "Molecular Dissociative Ionization and Wave-Packet Dynamics Studied Using Two-Color XUV and IR Pump-Probe Spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.*, 103 :123005, 2009.
- [14] Y. Mairesse. "*Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*". PhD thesis, 2005.
- [15] R. Trebino, K.W. DeLong, D. N. Fittinghoff, J.N. Sweetser, M.A. Krumb, gel, B. A. Richman, and D.J. Kane. "Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating". *Rev. Sci. Instruments*, 68 :3277, 1997.
- [16] S. Tobita, S. Leach, H.W. Jochims, E. Rohl, E. Illenberger, and H. Baumgartel. "Single- and double-ionization potentials of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes by photon and electron impact". *Canadian Journal of Physics*, 72 :1060–1069, 1994.
- [17] J. Zhang, F. Han, and W. Kong. "Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Pyrene". *The Journal of Physical Chemistry A*, 114 :11117–11124, 2010.
- [18] R. Boschi, J.N. Murell, and W. Schmidt. "Photoelectron Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons". *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 54 :116–126, 1972.
- [19] M.S. Deleuze, A.B. Trofimov, and L.S. Cederbaum. "Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. I. Benzene and Naphthalene and Anthracene and Naphthacene and Pentacene". *The Journal of Chemical Physics*, 115 :5859, 2001.

- [20] G Mallocci, G Cappellini, G Mulas, and a Mattoni. "Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons : a systematic (time-dependent) density functional theory study". *Chemical Physics*, 384 :26, 2011.
- [21] A.I.S. Holm, H.A.B. Johansson, H. Cederquist, and H. Zettergren. "Dissociation and multiple ionization energies for five polycyclic aromatic hydrocarbon molecules". *J. Chem. Phys.*, 134 :044301, 2011.
- [22] H.W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, and S. Leach. "Photoion mass spectrometry of adenine and thymine and uracil in the 6 - 22eV photon energy range". *Chemical Physics*, 314 :263–282, 2005.
- [23] L.S. Cederbaum and J. Zobeley. "Ultrafast charge migration by electron correlation". *Chem. Phys. Lett.*, 307 :205–210, 1999.
- [24] A.I. Kuleff and L.S. Cederbaum. "Charge migration in different conformers of glycine : The role of nuclear geometry". *Chemical Physics*, 338 :320–328, 2007.
- [25] A.I. Kuleff, S. Lünemann, and L.S. Cederbaum. "Ultrafast charge migration following valence ionization of 4-methylphenol : jumping over the aromatic ring.". *The journal of physical chemistry. A*, 114 :8676, 2010.
- [26] A.D. Dutoi, M. Wormit, and L.S. Cederbaum. "Ultrafast charge separation driven by differential particle and hole mobilities.". *The Journal of chemical physics*, 134 :024303, 2011.
- [27] L. Belshaw, F. Calegari, M.J. Duffy, A. Trabattoni, L. Poletto, M. Nisoli, and J.B. Greenwood. "Observation of Ultrafast Charge Migration in an Amino Acid". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 :3751–3754, 2012.

Conclusion

Ce travail de thèse a été effectué dans une période de transition des travaux de recherche du groupe "dynamique des états excités". Il assure la continuité du travail opéré par Cécilia Cauchy sur les mécanismes de relaxation statistiques dans les fullerènes en allant sonder les mécanismes électroniques cohérents de la molécule C_{60} et accompagne les développements théoriques récents effectués en collaboration. Plus généralement, il suit l'évolution des techniques permettant l'étude des dynamiques moléculaires résolues en temps aux échelles femtosecondes et attosecondes. Dans ces expériences, un champ lumineux de faible amplitude à énergie de photons élevée (XUV) en combinaison avec une impulsion intense à faible énergie de photon (IR) sont utilisées dans un dispositif pompe-sonde.

Les travaux exposés dans cette thèse apportent des avancées techniques telles que l'adaptation d'un VMI sur une source XUV synchrotron dont l'efficacité a été démontrée par les résultats obtenus sur les molécules NaI et SF_6 . L'utilisation d'une source à sublimation de molécules sur le dispositif pompe-sonde XUV-IR du Max Born Institute constitue aussi une amélioration technique cruciale pour l'étude de molécules complexes. Ces améliorations techniques ont permis d'obtenir des résultats originaux et innovants sur les dynamiques électroniques dans les molécules. D'autre part, un nouveau dispositif expérimental pour l'étude de la dynamique électronique ultrarapide dans les molécules a été développé à l'ILM.

Les résultats obtenus sur le fullerène C_{60} sous excitation XUV mettent en lumière la signature de la résonance plasmon à 20 eV dans la distribution angulaire de photo-électrons. Cette signature prend sa source dans l'interaction entre un électron émis et le reste des électrons de valence de la molécule qui participent à la résonance plasmon. Cette interaction peut se traduire par une variation dans la diffusion du photo-électron sur la molécule autour de la résonance et donc d'une variation de temps de photoémission de l'électron de plusieurs dizaines d'attosecondes. Cet effet s'observe sur les signaux de photo-électrons provenant de différentes orbitales de la molécule. Il s'agit donc d'un effet général et cette expérience démontre qu'il est possible d'enregistrer la signature de dynamiques attosecondes dans les molécules par excitation XUV. Ce résultat appelle des

mesures directes des dynamiques mises en évidence, les outils expérimentaux nous permettant, aujourd'hui d'atteindre ces échelles de temps.

L'étude de la réponse des bases de l'ADN et de l'ARN sous excitation infrarouge intense a permis d'identifier les états électroniques contribuant aux mécanismes d'excitation et les processus de relaxation. Nous avons montré que l'ionisation multi-photonique infrarouge de ces molécules induisait une fragmentation importante en mettant en jeu des états très excités des molécules neutres. Toutefois, l'essentiel du spectre semble refléter l'ionisation de la molécule neutre sans contribution notable de l'ionisation de fragments. Par ailleurs, les trois molécules présentent des similitudes dans leur comportement mais les quelques différences observées peuvent être la clé pour comprendre, par exemple, les processus de recollision en champ fort donnant lieu à des résultats très différents selon la molécule.

Ces études, de même que celle du C_{60} , en champ intense ont aussi servi de benchmark pour le développement de modèles théoriques de l'ionisation non linéaire de molécules complexes en TDDFT.

Ces travaux sont en cours mais peuvent déjà servir de base pour la compréhension des dynamiques électroniques dans les systèmes complexes et en particulier dans les études pompe-sonde XUV-IR en identifiant les états contribuant à l'excitation IR et les canaux de relaxation.

Ce type de dispositif (pompe-sonde XUV-IR) a été utilisé pour l'étude des dynamiques électroniques dans les PAHs et les bases de l'ADN. Nous avons observé la dynamique des états "shake-up" des PAHs déjà mis en évidence indirectement dans les spectres de photo-électrons de ces molécules excitées par rayonnement XUV. Ces mécanismes traduisent les effets de corrélations électroniques dans les molécules lors d'une excitation XUV et les états excités ont une durée de vie de quelques dizaines de femtosecondes. Il s'agit des premières mesures directes de ces processus. Des processus ultra-rapides ont aussi été observés dans la thymine. L'augmentation conséquente de la production d'un fragment ionique d'ordinaire peu probable nous laisse penser à un mécanisme de migration de charge sur 20 fs. La théorie ADC(n) a prédit ce type de phénomènes et les résultats acquis vont dans le sens de ses prédictions. Ces résultats constituent les premiers du genre pour des systèmes polyatomiques constitués de plus de 2 atomes.

Les études présentées dans ce travail sont des étapes obligatoires pour comprendre la dynamique électronique aux temps courts dans les systèmes complexes. Elles constituent les premières expériences pilotées par notre équipe dans l'étude à l'échelle femtoseconde-attoseconde dans des systèmes de plus en plus complexes. Ce travail représente donc une étape supplémentaire des études de dynamiques électroniques dans les molécules complexes à l'échelle femtoseconde et attoseconde. Le recrutement des deux doctorants Victor Despré et Alexandre Marciniak, spécialisés respectivement dans le domaine théorique et expérimental pour travailler sur ces sujets, renforce cette thématique. L'expertise de Vincent Lorient, nouveau maître de conférence recruté, dans le domaine des lasers femtosecondes renforce aussi le nouvel axe thématique.

Les perspectives de ce travail sont la généralisation des mesures pompe-sonde XUV-IR avec une résolution temporelle accrue, de l'ordre de grandeur de la femtoseconde sur ces systèmes et d'autres molécules ainsi que la continuation des expériences en champ fort infrarouge en parallèle du développement des outils théoriques. Enfin les mécanismes de diffusion et le concept de temps de photoémission doivent être approfondis et généralisés à tout type de molécule et de résonance.

