



Dynamique électronique femtoseconde et sub-femtoseconde d'édifices moléculaires complexes super-excités

Alexandre Marciniak

► To cite this version:

Alexandre Marciniak. Dynamique électronique femtoseconde et sub-femtoseconde d'édifices moléculaires complexes super-excités. Dynamique, vibrations. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1181 . tel-01422068

HAL Id: tel-01422068

<https://theses.hal.science/tel-01422068>

Submitted on 23 Dec 2016

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.



N° d'ordre NNT : 2016 LYSE1181

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et d'Astrophysique (PHAST)

Spécialité de doctorat :
Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 07/10/2016, par :

Alexandre MARCINIAK

Dynamique électronique femtoseconde et sub-femtoseconde d'édifices moléculaires complexes super-excités

Devant le jury composé de :

DUJARDIN Christophe, PU, Université de Lyon - ILM

Président

DOWEK Danielle, DR, Université Paris Sud - ISMO

Rapporteuse

LAVOREL Bruno, DR, Université de Bourgogne Franche-Comté - ICB

Rapporteur

HAACKE Stefan, DR, Université de Strasbourg - IPCMS

Examineur

CANTON Sophie, Senior Researcher, Elektronen-Synchrotron (DESY)

Examinatrice

BORDAS Christian, DR, Université de Lyon - ILM

Directeur de thèse

LEPINE Franck, Université de Lyon - ILM

Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

À Aury, ma famille, mes amis...

« Papi Mougeot - Est-ce que le Schmilblick... y tiens dans la main, y tiens dans la main ?

Guy Lux - Euh bun, . . . A quoi pensez-vous, Monsieur ?

Papi Mougeot - A rien c'était pour faire avancer le Schmilimibimilibili... »

Coluche, Le Schmilblick (1975)

Remerciements

A priori, la thèse est un travail personnel qui nous permet d'obtenir le titre de docteur, c'est aussi un travail sur soi afin d'appréhender ses limites tout en essayant de les dépasser et cela s'apparenterait presque à se considérer comme « un ermite de la science » qui, après un long périple, obtient la capacité de prendre du recul sur son domaine de recherche pour mieux avancer. Cependant, tous les obstacles rencontrés pendant la thèse ne sont pas si aisés à franchir seul et nécessitent, pour la plupart, une discussion, une aide, une collaboration ou un support de notre entourage professionnel ou privé. En effet, les personnes intervenues pendant cette thèse m'ont permis de sublimer mon travail personnel, de me dépasser en permanence et de rester motivé qu'importe les épreuves qui se sont présentées devant moi. Il est donc temps de rendre hommage à ceux qui ont été présents tout au long de ce parcours de thèse et qui ont contribué directement ou indirectement à sa réussite et à mon épanouissement scientifique durant cette période.

Puisqu'il n'existe pas de représentation papier d'une « hypersurface de remerciement » permettant de remercier tout le monde en même temps suivant des « modes propres de remerciement » je vais devoir procéder par étape en espérant que je n'oublierai personne ! Tout d'abord, un grand merci à Franck et à Christian de m'avoir accueilli dans l'équipe Dynamo dès mon stage de M2 pendant lequel j'ai eu l'opportunité de participer à plusieurs campagnes de mesures dans des lieux paradisiaques tels que Lund (le soleil brillait 20h par jour !) et Ioannina (40°C de moyenne !). Outre ces expériences extrêmement enrichissantes, la physique abordée pendant le stage et, de manière plus générale, le domaine de la science ultra-rapide m'a rapidement intéressé. De plus, les personnalités présentes dans le groupe, l'ambiance du groupe, et la magnanimité de Franck et Christian m'ont naturellement donné envie de continuer en thèse. Là encore, leur encadrement a juste été « close to perfection » ! Plus sérieusement, encore merci de m'avoir supervisé pendant cette thèse tout en me laissant une liberté apparente dans mes décisions, dans le travail à effectuer et donc dans le cheminement de ma pensée scientifique. De plus, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse pour avoir intégralement partagé leur expérience du monde de la recherche avec la plus grande franchise ce qui m'a permis de mieux concevoir les rouages du système sans le filtre d'utopiste que j'avais quand j'étais « encore jeune et inconscient » ! Plus particulièrement, merci à Franck de m'avoir raconté tant d'anecdotes qui, même des fois un peu exagérées, transcrivent toujours des caractères du chercheur : sa curiosité, son égo, sa volonté de transmission du savoir, son acharnement, sa spontanéité etc. . . Merci aussi à Franck d'avoir été autant disponible, notamment les vendredi soir, après une semaine de boulot chargée, ou nous continuions des discussions quasi « sans fins » mais cruciales pour la construction psychique d'un doctorant. Et encore une fois merci à Franck de m'avoir transmis la qualité la plus importante d'un chercheur : conserver des relations humaines bienveillantes et chaleureuses car, avant tout, la recherche est bien plus passionnée lorsque, au sein d'une équipe, chacun est enthousiaste par un objectif commun. Bref, merci Franck et Christian pour vos directives ou vos conseils, les échanges et discussions, votre présence à des heures tardives de la semaine et en beamtime et aussi merci pour toute la confiance que vous m'avez accordée et toutes les opportunités que vous m'avez données pendant ces années. . . cela montre bien qu'une personne habilitée à diriger des recherches est plus que nécessaire pour la construction d'un thésard !

Ceci étant dit, et comme je l'ai rappelé précédemment, une thèse se construit aussi grâce à nos interactions quotidiennes qui, je pense, ont été très fructueuses avec tous les membres de l'équipe Dynamo. Notamment, un énorme merci à Vincent, fraîchement arrivé dans l'équipe en Septembre 2012, qui m'a transmis tellement de « tips et astuces » d'expérimentateur qu'il serait difficile d'en faire une liste ici. Ce fut un véritable plaisir de travailler jour et nuit avec Vincent afin de réussir à faire fonctionner notre dispositif attoseconde. . . une belle récompense après tant d'effort. Finalement, encore merci, Vincent, d'avoir été autant disponible et d'avoir permis un développement ultra efficace de ma thèse et, surtout,

d'avoir contribué à la bonne humeur du groupe à travers un nombre, là aussi incalculable, de blagues que je ne citerai pas ici... ! Je tiens aussi à remercier chaleureusement Victor, thésard durant la même période, qui m'a permis d'appréhender de nombreux concepts théoriques à travers des discussions fortement intéressantes. Ses réponses étaient toujours claires et sans fioritures ce qui en faisaient des interactions ultra-efficaces et stimulantes donc merci ! Merci aussi à Bruno, avec qui nous avons partagé et nous continuons de partager la salle de manip « pour le meilleur et pour le pire ». Je tiens aussi à remercier vivement « la partie sucre », à savoir Baptiste, Isabelle et nouvellement Gina, qui apportent la « touche de féminité » ainsi que des bergamotes de Nancy à l'équipe. Enfin, merci aussi Gulabi, de prendre sur son temps pro pour rester connecter avec le monde de la science. En outre, une thèse n'est jamais vraiment finie et il y a toujours une « relève » qui continuera les travaux commencés. En fait, j'ai vécu cela dès le début de ma thèse étant donné que j'ai poursuivi les activités de recherche de Thomas Barillot, doctorant avant moi, que je tiens à remercier très fortement pour les compétences et l'enthousiasme qu'il m'a transmis. Un grand merci aussi aux stagiaires Constant, Leila, Audrey et Marius qui se sont impliqués à 200% sur le sujet et qui voudront peut-être continuer en thèse. Enfin merci au « dernier petit nouveau » de l'équipe : Éric Constant qui, outre le fait d'avoir été un collaborateur précieux pour la mise en place de la ligne attoseconde, est un expérimentateur hors pair avec une curiosité sans fin !

J'ai aussi eu la chance d'être entouré, au niveau du laboratoire, de personnes compétentes et appliquées dans leur travail. Notamment un grand merci à Jacques Maurelli, technicien-méca, avec qui les interactions à propos des manip ont été nombreuses allant jusqu'à partager un voyage à Milan pour rapatrier STAZ ! Merci aussi aux membres des différents pôles techniques : Christian et Marc, du pôle informatique : Sad, Francisco, Xavier et du pôle administratif : Claude, Véronique, Françoise et Aline qui ont considérablement simplifié, sur différents aspects, la réalisation de cette thèse. Bien entendu, je remercie aussi les trois directeurs de laboratoire qui se sont succédés d'abord au LASIM ensuite fusionné dans l'ILM : Christian Bordas, Marie-France Joubert et Philippe Dugourd. Je souhaite aussi remercier tous les collaborateurs avec qui j'ai pu interagir directement, notamment l'équipe d'Éric Constant : Ludovic et Fabrice, l'équipe de Marc Vrakking : Arnaud, Martin, Christopher, Jesse et Pierre, l'équipe de Giuseppe Sansone : Maurizio et Toni et « l'équipe » d'Alexander Kuleff. Enfin je souhaiterais aussi remercier fortement les rapporteurs de ma thèse : Danielle Doweck et Bruno Lavorel, qui ont effectué un travail formidable, et les membres du jury qui ont rendu la soutenance vraiment agréable : Sophie Canton, Stefan Haacke et Christophe Dujardin.

Un incommensurable merci à tous mes proches sans qui cette thèse n'aurait jamais été aussi agréable, motivée et plaisante ! En particulier, merci à mes parents, ma sœur, mon frère de toujours me soutenir sur tous mes choix et d'être venus de nombreuses fois à Lyon. Un énorme « gramerci » à toutes la « bande de potes » de Lyon avec qui on s'est véritablement bien « fendu la gueule » : Oliv', Loulou, Toinou, Sonic, J-D, Fred, Hortense, Anaïs, Pinouz, Raph, Yannick, Baba, Paco & Nath, Barbeuk', Ben, Ivana, Perrine et tous ceux que j'aurais oublié... j'ai passé des moments inoubliables avec vous et j'espère que ça continuera donc MERCI ! Pour finir, un immense merci à toi, Aurora, qui est toujours à mes côtés et qui continue à m'insuffler un bonheur permanent !

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	7
1 Contexte théorique lié aux molécules photoexcitées	9
Introduction	10
1.1 Cible d'étude : les systèmes complexes	10
1.1.1 Les molécules : un problème à N corps quantiques	10
1.1.2 Structure électronique des molécules dans l'approximation de Born-Oppenheimer	13
1.2 Photo-excitation	18
1.2.1 Photo-excitation à un photon	18
1.2.2 Excitation multiphotonique	23
Bibliographie	30
2 Outils expérimentaux et concepts associés pour l'étude de processus ultrarapides dans des molécules complexes	33
Introduction	34
2.1 Outils d'optique ultra-rapide et techniques associées	34
2.1.1 Impulsions femtosecondes générées dans l'IR/Visible	34
2.1.2 Impulsions attosecondes générées dans le VUV-UVX	36
2.2 Accès aux observables expérimentales	44
2.2.1 VMIS : un imageur de vecteurs vitesses	44
2.2.2 Développement d'une station transportable pour la spectroscopie attoseconde	52
Finalité des études en spectroscopie pompe-sonde dans des systèmes complexes à l'aide du VMIS	54
Bibliographie	56
3 Dynamiques induites par une photoexcitation dans les molécules carbonées	59
Introduction	61
3.1 Propriétés et intérêts des molécules carbonées	61
3.1.1 Le carbone et ses liaisons dans une molécule carbonée	61
3.1.2 Les HAP : du benzène au graphène	62
3.2 Série de tests en spectroscopie statique	68
3.2.1 Motivation	68
3.2.2 Dispositif expérimental	70

3.2.3	Molécules testées	70
3.3	Résolution de dynamiques ultra-rapides dans les molécules carbonées par spectroscopie pompe-sonde UVX-IR	75
3.3.1	Introduction aux effets multiélectroniques et non-adiabatiques dans les molécules complexes hautement excitées	75
3.3.2	Etude des spectres de masse résolus en temps dans les HAP	77
3.3.3	Dynamiques induites par UVX dans le naphthalène étudiées à l'aide du spectre de photoélectrons résolu en temps	95
3.4	Bilan des études réalisées	116
	Bibliographie	119
4	Dynamique induite par une photo-excitation de molécules d'intérêts biologiques	125
	Introduction	127
4.1	Considérations générales	127
4.1.1	Propriétés fondamentales des biomolécules étudiées	127
4.1.2	Spectroscopie statique ou dynamique des biomolécules	129
4.2	Empreinte de Rydberg dans les biomolécules	133
4.2.1	Mise en évidence expérimentale des empreintes Rydberg	133
4.2.2	Identification théorique de l'empreinte Rydberg moléculaire	136
4.2.3	Discussion et perspectives de l'étude	139
4.3	Motif de fragmentation résolu en temps dans la caféine photo-excitée par UVX : une signature de la relocalisation ultrarapide de la charge	141
4.3.1	Introduction de la problématique de localisation de la charge dans les radicaux	142
4.3.2	Mise en relief de la problématique par différentes méthodes de fragmentation de la caféine cationique	143
4.3.3	Spectrométrie de masse résolue en temps en pompe-sonde UVX-IR dans la caféine	148
4.3.4	Interprétation avec apport théorique	152
4.3.5	Discussion autour du contrôle de la charge dans un radical	155
4.3.6	Conclusions et perspectives	156
	Bilan sur la photo-excitation de molécules biologiques	157
	Bibliographie	159
	Conclusions et Perspectives	165
	Bibliographie	169
5	Annexes	171
	Bibliographie	176
	Liste des acronymes	177

Introduction générale

A l'échelle microscopique, les phénomènes quantiques naissant d'une excitation spécifique de la matière possèdent des temps de cohérence propres. L'issue de ces phénomènes à l'échelle macroscopique peut, soit conserver son caractère quantique grâce à un temps de cohérence « long », soit donner lieu à un processus statistique résultant d'une perte de cohérence du phénomène initial. Généralement, ces temps sont relatifs aux particules impliquées dans le processus mais aussi aux énergies d'excitation de ces particules. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes notamment intéressés aux processus quantiques induits par la photo-excitation de plusieurs électrons d'une molécule polyatomique. Les énergies (de quelques électronvolts à plusieurs dizaines d'électronvolts) et particules (électrons et noyaux) impliquées dans ces processus fixent alors l'échelle de temps caractéristique des dynamiques quantiques observables : la femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). En particulier, dans la communauté de la physique moléculaire ultra-rapide, les échelles de temps sub-femtoseconde et femtoseconde correspondent aux temps allant de plusieurs dizaines d'attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) à plusieurs centaines de femtosecondes. Pour suivre et résoudre les mécanismes à ces échelles de temps, les outils basés sur l'électronique ne suffisent plus et il s'agit alors d'utiliser des instruments de l'optique ultra-rapide. L'invention des lasers femtosecondes, basés sur le verrouillage de modes¹ couplé à des cristaux Titane :Saphir² ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$, [Moulton., 1986]), a notamment permis d'aller vers ces temps caractéristiques. Ensuite, l'invention de l'amplification CPA (« Chirped Pulse Amplification », [Strickland and Mourou., 1985]) a permis de combiner des impulsions courtes à une photo-excitation intense. Ces systèmes lasers femtosecondes amplifiés se sont donc imposés rapidement comme un moyen de pomper des états excités de la matière puis de sonder leur évolution afin d'étudier les mécanismes liés à la photo-excitation d'un système à N-corps quantiques ainsi qu'à sa relaxation.

Un des domaines émergeant avec cette avancée technologique est la femtochimie pour lequel Ahmed H. Zewail a reçu le prix Nobel en 1999 [Zewail., 1988, Zewail., 2000]. L'objectif de ce domaine de recherche est d'étudier dynamiquement les états transitoires ($[ET]^*$) des réactions chimiques. En effet, les réactions chimiques peuvent être décrites en termes d'états transitoires possédant une certaine énergie d'activation, E_a , donnant lieu à la formulation d'une constante réactionnelle, $k(T)$:

1. Terme « mode-locking » inventé en dans les années 60 [Hargrove et al., 1964]

2. Des impulsions femtosecondes ont pu être obtenues auparavant avec des lasers à colorant (e.g. voir [Shank and Ippen., 1974]) mais l'avènement des cristaux $\text{Ti}:\text{Sa}$ a permis d'améliorer considérablement la stabilité des lasers femtosecondes.



où k_B est la constante de Boltzmann et T la température associée à la réaction chimique. Cette constante décrit ainsi à quelle vitesse la réaction se produit grâce à l’observable macroscopique mais ne nous indique pas comment évoluent microscopiquement les espèces impliquées dans la réaction. En utilisant des impulsions femtosecondes dans un schéma de spectroscopie pompe-sonde, la femtochimie a fait progresser considérablement notre point de vue sur ce sujet grâce à la possibilité de sonder, « en temps réel », l’évolution d’une réaction. En particulier, une des expériences pionnières de la femtochimie a été l’étude de la dissociation de NaI après une photo-excitation [Mokhtari et al., 1990]. Ces travaux ont permis de démontrer que NaI se dissocie, de manière neutre, en quelques picosecondes après l’excitation, tout en possédant une oscillation du paquet d’ondes électronique excité autour d’un croisement évité de deux courbes de potentiel (Fig. 1). Autrement dit, à travers cette étude, le passage d’une liaison ionique à une liaison covalente a pu être observé et cela a permis d’introduire la notion de contrôle des produits d’une réaction grâce aux impulsions femtosecondes. En femtochimie, il est ainsi possible de suivre, en temps réel, un paquet d’ondes électronique extrêmement localisé (0,1 Å) sur les courbes d’énergie potentielle d’états excités liés d’une molécule neutre.

Au-delà du contrôle des liaisons interatomiques d’une molécule, le contrôle d’une charge positive créée sur un système photo-excité a été à l’origine de nombreuses études et continue d’être d’actualité. En effet, étudier la dynamique des charges de molécules excitées permet de mieux comprendre les produits finaux de la photo-réaction et donc d’agir spécifiquement sur la réactivité de ces espèces. Deux cas peuvent particulièrement se distinguer dans cette thématique. Le premier correspond au transfert de charge et le second à la migration de charge. Dans le premier cas, la lacune, créée par une photoionisation, se déplace d’un bout à l’autre de la molécule cationique à travers un processus de réarrangement nucléaire, i.e. le transfert de la charge est induit par le mouvement nucléaire. Ce type de mobilité électronique a notamment été étudié expérimentalement dans des polypeptides par R. Weinkauff & E. W. Schlag (e.g. voir [Weinkauff et al., 1995]), ce qui a permis d’exalter le rôle des chromophores dans les biomolécules. La migration de charge, bien que terminologiquement proche du « transfert de charge », provient d’un processus physique différent. Dans ce cas, les effets multiélectroniques, causés par une énergie de photoionisation importante, guident la dynamique de la charge de manière purement électronique sur des échelles de temps de l’ordre de la femtoseconde³. Jusqu’à présent, la migration de charge n’a jamais été observée expérimentalement mais uniquement prédite de manière théorique, principalement par le groupe de Lorenz S. Cederbaum dans différents systèmes moléculaires (e.g. voir [Hennig et al., 2005]). Ce processus intéresse aussi grandement la communauté de physique moléculaire ultra-rapide puisqu’il serait un moyen de contrôler la localisation de charge d’une espèce sur des temps caractéristiques inférieurs à ceux des mouvements nucléaires. Ce mécanisme nécessite néanmoins une photoionisation « soudaine » qui correspond, expérimentalement, à l’ionisation par une impulsion ultra-courte dont l’énergie de photon serait suffisamment élevée pour créer les états cationiques permettant ces dynamiques purement électroniques corrélées, autrement dit, il s’agit d’utiliser des impulsions attosecondes dans l’ultraviolet extrême (UVX).

3. Ce cas particulier est à distinguer du processus plus commun de superposition de paquets d’ondes électroniques qui mène aussi à une dynamique purement électronique mais non-induite par la corrélation électronique.

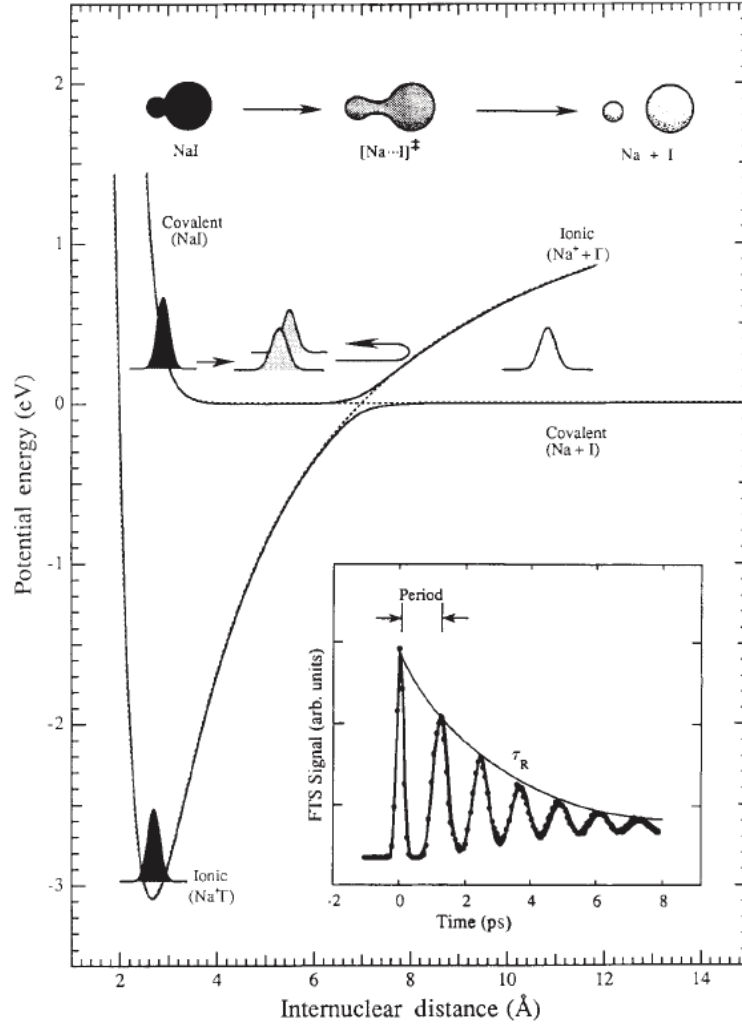


FIGURE 1 – Schéma du mouvement du paquet d’onde électronique créé dans la réaction de dissociation de NaI, figure issue de [Mokhtari et al., 1990].

Ce type d’impulsions a vu le jour notamment grâce aux travaux d’Anne L’Huillier, Maciej Lewenstein et Paul B. Corkum concernant la génération d’harmoniques d’ordres élevés, (HHG pour « High Harmonics Generation », [Ferray et al., 1988, Lewenstein et al., 1994]). En effet, dans la continuité des études des processus d’ionisation d’ordre supérieur avec des lasers femtosecondes intenses, il a été démontré que des trains d’impulsions attosecondes UVX peuvent être produits de l’interaction d’impulsions intenses avec une cible de type gaz rare (xénon, krypton, argon, etc.). Le processus HHG peut être simplifié dans un modèle semi-classique à 3 étapes : (1) l’ionisation de la cible, (2) l’accélération de l’électron dans le continuum et (3) la recombinaison avec émission de photon dans l’UVX. Cette avancée à la fois technique et fondamentale a engendré le domaine de l’attophysique. Aujourd’hui, la HHG commence à se démocratiser et a ouvert la voie à deux manières d’étudier les dynamiques de molécules complexes excitées : (i) soit en utilisant le spectre d’HHG comme une sonde de l’évolution du système, (ii) soit en utilisant les impulsions UVX générées dans un schéma pompe-sonde.

Concernant la spectroscopie HHG, il s'agit d'étudier les variations du spectre d'harmoniques, produit par l'interaction d'impulsions intenses avec la cible d'étude (molécules, nanoparticules, surfaces, etc.), en fonction, par exemple, des caractéristiques du champ fort servant à la génération. Dans ce cas, l'influence de la durée du cycle optique de l'impulsion génératrice est intéressante à étudier⁴. En effet la durée du demi-cycle optique correspond, en première approximation, à l'intervalle de temps séparant l'étape d'ionisation et celle de recombinaison. Autrement dit, c'est l'intervalle de temps entre le déclenchement d'une dynamique électronique et la sonde de celle-ci, ce qui permet d'atteindre des résolutions temporelles inférieures au cycle optique de manière indirecte. En outre, la spectroscopie HHG peut être utilisée comme une observable d'un processus pompe-sonde en mesurant les variations du spectre UVX en fonction du délai entre l'excitation du système étudié et l'impulsion intense permettant de générer les harmoniques. En particulier, une des applications célèbres de ce protocole est l'imagerie tomographique d'orbitales moléculaires [Itatani et al., 2004] qui consiste à reconstruire l'orbitale moléculaire excitée lors du processus de HHG.

Le deuxième axe d'utilisation des impulsions UVX ultracourtes est la spectroscopie pompe-sonde. Plus généralement, ce type d'étude peut être vu comme une extension des travaux réalisés sur les synchrotrons avec la possibilité de résoudre temporellement l'évolution des états excités de la matière. Notons aussi que l'impulsion UVX peut soit être utilisée comme une impulsion sonde soit comme une impulsion pompe. Dans le premier cas, le système est excité, par exemple, en champ fort IR ou par une impulsion UV, ce qui permet d'étudier les dynamiques des premiers états excités du neutre. Dans le deuxième cas, le système est ionisé instantanément et l'évolution des états cationiques (relaxations, dissociation, explosion coulombienne, etc.) est étudiée à l'aide d'une seconde impulsion, e.g. dans l'infrarouge (IR) ou l'ultraviolet (UV). Dans ce schéma, les caractéristiques de l'impulsion UVX (énergie centrale, intensité) déterminent le type de mécanisme accessible. L'échelle temporelle accessible est évidemment liée à la durée des impulsions qui peuvent, aujourd'hui, atteindre moins de cent attosecondes pour des impulsions isolées. La durée des impulsions est directement liée aux caractéristiques spectrales, énergie centrale et largeur de bande, qui sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'électronvolts pour la HHG⁵ supportant ainsi des durées d'impulsions de l'ordre de la centaine d'attosecondes. En outre, plus les photons sont énergétiques, plus il est possible d'ioniser des électrons de cœur. Cela crée une situation dans laquelle la lacune électronique est initialement très localisée mais qui déclenche, ensuite, une succession de mécanismes pour lesquels la mesure résolue en temps apporte des informations capitales relatives aux effets multiélectroniques dans les systèmes à N-corps quantiques.

De plus, la spectroscopie pompe-sonde peut s'appliquer aux systèmes en phases gazeuse, liquide ou solide tant que l'appareil de spectrométrie est adapté est adapté à l'observable mesurée. Par exemple, nous pouvons mentionner (i) le spectromètre imageur de vecteur vitesse qui est adapté à la mesure de la distribution de photoélectrons ou de photoions résolue en angle sur une cible en

4. Ce paramètre est contrôlable via l'utilisation de lasers femtosecondes amplifiés accordables dans des gammes allant du visible (~ 650 nm) à l'IR proche ($\sim 2\mu\text{m}$).

5. Ces grandeurs peuvent être comparées, par exemple, avec les caractéristiques des lasers à électrons libres (FEL pour « Free Electron laser ») qui génèrent des impulsions femtosecondes dans l'UVX-X avec un flux beaucoup plus important mais une stabilité amoindrie (« jitter temporel », variabilité du flux, durée d'impulsion, etc.).

phase gazeuse, (ii) les techniques d'absorption transitoire pour les cibles en phase gazeuse dense ou en jet liquide, (iii) les techniques de diffraction adaptées aux cibles solides sous forme de film ultrafin ou (iv) les détecteurs de photoélectrons hémisphériques utilisés pour étudier les surfaces de cibles solides.

Malgré l'ensemble des avancées techniques réalisées jusqu'à présent sur les sources d'impulsions ultracourtes ainsi que la multiplicité des méthodes de spectroscopie disponibles, les dynamiques des systèmes moléculaires excités par des impulsions UVX restent peu étudiées. En effet, ces expériences sont principalement limitées par la stabilité des systèmes lasers actuels. Toutefois, plusieurs études ont été menées surtout sur de petits systèmes diatomiques ou triatomiques à l'échelle femtoseconde. Nous pouvons notamment citer l'étude de la dissociation de N_2^+ réalisée par E. Gagnon *et al.* [Gagnon et al., 2007], ou l'étude effectuée par Zhou *et al.* concernant la compétition entre autoionisation et dissociation dans N_2O^+ dans le cadre d'une dynamique post Born-Oppenheimer [Zhou et al., 2012]. En outre, jusqu'à présent, seulement H_2 et D_2 ont montré des dynamiques induites par l'UVX à l'échelle sub-femtoseconde et cela grâce à un dispositif à la pointe de la technologie alliant des impulsions attosecondes isolées à des impulsions IR post-compressées [Sansone et al., 2010]. Plus récemment, en parallèle à cette thèse, F. Calegari *et al.* ont réalisé les premiers travaux explorant des dynamiques ultrarapides induites par UVX dans un système étendu, la phénylalanine, et cela de manière résolue temporellement à l'échelle de la femtoseconde [Calegari et al., 2014]. Ce type d'expérience est actuellement à la limite de ce qui est réalisable dans le domaine de la physique moléculaire ultra-rapide en matière d'étude de molécules complexes excitées par impulsions UVX ultracourtes.

Mes travaux de thèse se sont donc inscrits dans ce contexte scientifique plutôt « récent » et stimulant et ils se sont focalisés sur l'impact des corrélations électroniques et des effets post Born-Oppenheimer dans les systèmes complexes sous excitation UVX. En particulier, nous avons souhaité appliquer les techniques les plus abouties du domaine de l'ultrarapide à l'étude d'états hautement excités de systèmes polyatomiques étendus. A première vue, cette direction scientifique peut sembler ardue à cause du nombre limité d'études sur lesquelles se baser, mais, en réalité, elle reflète plutôt une volonté de rupture concernant la physique des processus observables puisqu'une molécule complexe peut présenter, par exemple, des effets collectifs alors inexistant dans une molécule diatomique ou triatomique. Cela permet aussi d'apporter des informations essentielles à l'évolution des modèles théoriques afin que ceux-ci tendent vers des descriptions plus globales du problème à N-corps quantiques, en implémentant, par exemple, des ingrédients physiques découlant de l'observation expérimentale sur des systèmes complexes. Nous verrons notamment qu'une simplification des mesures est généralement nécessaire pour les rendre intelligibles et que cette simplification s'effectue dans un souci de faire ressortir le processus physique avant tout.

A mon arrivée dans l'équipe Structure et Dynamiques Multiéchelles de Molécules Complexes, un laser femtoseconde amplifié neuf venait d'être installé et couplé à un dispositif contenant un spectromètre VMI et une source de molécules. Autrement dit, à Lyon, l'activité locale concernant la physique moléculaire ultra-rapide n'en était qu'à ses prémices et elle s'effectuait principalement en collaboration sur des lignes de faisceaux européennes. Dans un premier temps, nous avons effectué un ensemble d'études « statiques »⁶ à Lyon qui ont permis d'obtenir des infor-

6. Seulement en champs IR intense

mations préalables (fonctionnement du laser, stabilité du flux de molécules, processus physiques élémentaires, etc.) pour la plupart des systèmes moléculaires étudiés ensuite en « dynamique »⁷. En parallèle, nous avons travaillé sur des lignes de faisceaux attosecondes au Max Born Institut (MBI), sur un projet LaserLab Europe en collaboration avec Marc Vrakking, et à Politecnico Milano, en collaboration avec Giuseppe Sansone. Ces temps de faisceaux ont eu pour but d'étudier des dynamiques induites par UVX dans les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et dans des biomolécules. En particulier, nous avons dû concevoir une adaptation pour notre source de molécules pour la ligne du MBI et les travaux réalisés sur deux campagnes de mesures sur deux ans ont abouti à une publication dans Nature Communication. Pour l'expérience faite à Milan, j'ai intégralement conçu et monté un nouveau spectromètre VMI couplé à une source de molécules (baptisé STAZ). Ce spectromètre transportable a ensuite été ramené à Lyon pour être installé sur notre ligne de lumière qui a rapidement évolué en une ligne attoseconde grâce à l'installation d'une source HHG en collaboration avec Eric Constant du CELIA (Bordeaux). Nous avons fait évoluer cette ligne en un interféromètre UVX+IR que nous avons ensuite stabilisé entièrement à l'échelle attoseconde. Nous avons alors réalisé nos premières expériences en imagerie de photoélectrons d'abord dans un système simple (mesure RABBITT dans différents gaz atomiques et diatomiques), puis dans la molécule de naphthalène. Deux études ont découlé de ces mesures : (i) une première à l'échelle femtoseconde faisant écho à celle réalisée au MBI et apportant une meilleure compréhension du processus et (ii) une seconde à l'échelle attoseconde s'intéressant aux variations de phase de diffusion en relation avec le délai de photoionisation dans un système complexe. Plus récemment, nous avons modifié l'interféromètre en UVX+UV et testé cette nouvelle configuration sur un ensemble d'atomes et molécules différents.

J'ai organisé ce manuscrit en quatre chapitres. Le chapitre 1 présentera des généralités concernant le problème à N-corps quantiques et le processus de photo-excitation, ce qui permettra de présenter les concepts théoriques développés pour traiter les systèmes moléculaires en interaction avec des impulsions énergétiques. Le chapitre 2 exposera les outils expérimentaux et méthodes utilisées lors de cette thèse en détaillant les techniques d'optique ultra-rapide et de spectroscopie VMI. Ces deux premiers chapitres contiendront plusieurs résultats expérimentaux, obtenus pendant cette thèse, qui illustreront les concepts théoriques ou les méthodes expérimentales exposés⁸. Dans le chapitre 3, je traiterai des molécules carbonées de grande taille, les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou le C₆₀, excitées en régime de champ fort IR ou par impulsions UVX dans le but d'étudier des systèmes complexes mais modèles. Ce chapitre correspond à la partie majeure des travaux effectués pendant ma thèse et nous y présentons une approche multiéchelle des dynamiques induites par UVX observables dans ces molécules carbonées. Finalement, le chapitre 4 étendra les études du chapitre précédent à des biomolécules et nous y présenterons des études concernant le contrôle des charges et des dynamiques de charges dans ces systèmes d'intérêt biologique.

7. Spectroscopie UVX-pompe IR-sonde

8. Ces résultats ne seront pas formellement détaillés bien qu'ils puissent avoir fait l'objet d'une publication ou d'un article en cours de préparation en collaboration.

Bibliographie

- [Calegari et al., 2014] Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., Camillis, S. D., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346 :336–339.
- [Ferray et al., 1988] Ferray, M., L’Huillier, A., Li, X. F., Lompré, L. A., Mainfray, G., and Manus, C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 21 :L31.
- [Gagnon et al., 2007] Gagnon, E., Ranitovic, P., Tong, X.-M., Cocke, C. L., Murnane, M. M., Kapteyn, H. C., and Sandhu, A. S. (2007). Soft X-ray-driven femtosecond molecular dynamics. *Science*, 317 :1374.
- [Hargrove et al., 1964] Hargrove, L. E., Fork, R. L., and Pollack, M. A. (1964). Locking of He-Ne laser modes induced by synchronous intracavity modulation. *App. Phys. Lett.*, 5 :4–5.
- [Hennig et al., 2005] Hennig, H., Breidbach, J., and Cederbaum, L. S. (2005). Electron correlation as the driving force for charge transfer : Charge migration following ionization in n-methyl acetamide. *J. Phys. Chem. A*, 109 :410.
- [Itatani et al., 2004] Itatani, J., Levesque, J., Zeidler, D., Niikura, H., Pépin, H., Kieffer, J. C., Corkum, P. B., and Villeneuve, D. M. (2004). Tomographic imaging of molecular orbitals. *Nature*, 432 :867.
- [Lewenstein et al., 1994] Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L’Huillier, A., and Corkum, P. B. (1994). Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A*, 49 :2117.
- [Mokhtari et al., 1990] Mokhtari, A., Cong, P., Herek, J. L., and Zewail, A. H. (1990). Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical reaction. *Nature*, 348 :225.
- [Moulton, 1986] Moulton, P. F. (1986). Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al₂O₃. *J. OSA B*, 3 :125.
- [Sansone et al., 2010] Sansone, G., Kelkensberg, F., Pérez-Torres, J. F., Morales, F., Kling, M. F., Siu, W., Ghafur, O., Johnsson, P., Swoboda, M., Benedetti, E., Ferrari, F., Lépine, F., Sanz-Vicario, J. L., Zherebtsov, S., Znakovskaya, I., L’Huillier, A., Ivanov, M. Y., Nisoli, M., Martin, F., and Vrakking, M. J. J. (2010). Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 465 :763.
- [Shank and Ippen, 1974] Shank, V. and Ippen, E. P. (1974). Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. *App. Phys. Lett.*, 24 :373.
- [Strickland and Mourou, 1985] Strickland, D. and Mourou, G. (1985). Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Commu.*, 56 :219.
- [Weinkauff et al., 1995] Weinkauff, R., Schanen, P., Yang, D., Soukara, S., and Schlag, E. W. (1995). Elementary processes in peptides : Electron mobility and dissociation in peptide cations in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, 99 :11255–11265.
- [Zewail, 1988] Zewail, A. H. (1988). Laser femtochemistry. *Science*, 242(4886), :1645–53.

- [Zewail., 2000] Zewail., A. H. (2000). Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :2586–2631.
- [Zhou et al., 2012] Zhou, X., Ranitovic, P., Hogle, C., Eland, J. H. D., Kapteyn, H. C., and Murnane., M. M. (2012). Probing and controlling non-born–oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions. *Nat. Phys.*, 8 :232–237.

Chap. 1

Contexte théorique lié aux molécules photoexcitées

Sommaire

Introduction	10
1.1 Cible d'étude : les systèmes complexes	10
1.1.1 Les molécules : un problème à N corps quantiques	10
1.1.1.1 Contexte théorique	10
1.1.1.2 Ordres de grandeur du problème	11
1.1.2 Structure électronique des molécules dans l'approximation de Born-Oppenheimer	13
1.1.2.1 Combinaison linéaire d'orbitales moléculaires	13
1.1.2.2 Méthode Hartree-Fock	13
1.1.2.3 Méthodes post-HF et autres méthodes avancées	14
1.1.2.4 Chimie quantique Post-BO dans les molécules complexes	16
1.2 Photo-excitation	18
1.2.1 Photo-excitation à un photon	18
1.2.1.1 Interaction lumière-molécule	18
1.2.1.2 Principe de Franck-Condon	19
1.2.1.3 Photoïonisation	20
1.2.1.4 Energie de photon élevée	23
1.2.2 Excitation multiphotonique	23
1.2.2.1 Ionisation en champ laser intense	24
1.2.2.2 MPI et ATI	25
1.2.2.3 Ionisation à deux couleurs : utilisation en spectroscopie pompe-sonde	27
Bibliographie	30

Introduction

Dans ce chapitre, je vais exposer, de manière épurée, les concepts théoriques sous-jacents de la physique moléculaire ultra-rapide étudiée par photo-excitation. Dans un premier temps, je vais définir le système à N -corps que nous étudions : la molécule. Les méthodes de calcul actuelles permettent de s'approcher au mieux de la structure de ces systèmes complexes lorsqu'ils sont isolés (i.e. en phase gazeuse) et dans leur état fondamental. Néanmoins, les états excités de la matière regorgent encore de richesses sur un plan fondamental et l'interaction avec la lumière est un moyen de les explorer. Ainsi, dans un deuxième temps, je décrirai le processus de photo-excitation afin de présenter les différents états accessibles ainsi que leurs spécificités notamment lorsque le système moléculaire est ionisé.

1.1 Cible d'étude : les systèmes complexes

Les processus moléculaires qui nous intéressent sont régis par les lois de la mécanique quantique. En particulier, le problème à N -corps quantiques en interaction (électrons et noyaux), où $N \gg 2$ pour une molécule complexe, n'est pas soluble analytiquement. Cependant, des états quantiques du système isolé peuvent être décrits et compris en segmentant le problème en de multiples modèles rendant compte de comportements singuliers des différentes particules quantiques. Une simplification usuelle consiste à séparer les mouvements électroniques des mouvements nucléaires (approximation de Born-Oppenheimer) ou de ne traiter les électrons que dans leur globalité (via la densité électronique). Dans un premier temps, nous décrirons le hamiltonien moléculaire et nous présenterons les approximations importantes usuellement réalisées. Nous insisterons principalement sur les ordres de grandeur d'énergie et de durée des états contribuant à la définition d'un système moléculaire en les comparant aux échelles utilisées en physique ultra-rapide. Dans un deuxième temps, nous expliciterons le concept de structure électronique à l'aide d'un aperçu des méthodes modernes permettant de calculer les états de ces systèmes isolés dans l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) et nous introduirons les problématiques post-BO qui surviennent en physique moléculaire ultra-rapide.

1.1.1 Les molécules : un problème à N corps quantiques

1.1.1.1 Contexte théorique

Le traitement quantique d'un système moléculaire isolé s'effectue par le biais de l'équation de Schrödinger indépendante du temps ($\hat{H}\Psi_{\text{tot}} = E\Psi_{\text{tot}}$) et, en négligeant les effets de spin électronique, l'hamiltonien coulombien à N_e électrons et N_A noyaux, indépendant du temps et non relativiste s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e}}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_i^{N_e} \sum_{A_k}^{N_A} \frac{Z_{A_k} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,A_k}}}_{\hat{V}_{eA}} + \underbrace{\sum_{A_k}^{N_A} \frac{p_{A_k}^2}{2M_{A_k}}}_{\hat{T}_A} + \underbrace{\sum_{A_k}^{N_A} \sum_{A_l>A_k}^{N_A} \frac{Z_{A_k} Z_{A_l}}{4\pi\epsilon_0 r_{A_k,A_l}}}_{\hat{V}_{AA}} \quad (1.1)$$

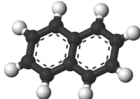
où sont définis les opérateurs d'énergie cinétique électronique ($\hat{T}_e$) et nucléaire ($\hat{T}_A$) et les opérateurs d'énergie potentielle résultant des forces coulombiennes électrostatiques inter-électroniques ($\hat{V}_{ee}$), internucléaires ($\hat{V}_{AA}$) et couplant les électrons aux noyaux ($\hat{V}_{eA}$). Une solution exacte donnant les fonctions d'onde propres et valeurs propres à partir de cet hamiltonien n'existe pas à cause de la multiplicité des variables couplées. De plus, cette forme complexe ne nous permet pas d'avoir une intuition concernant la répartition en niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels bien qu'ils devraient ressortir si le problème était résoluble. Il s'agit alors de chercher des solutions numériques approchées en tentant de converger vers une description du système moléculaire [Museth et al., 1994]. Ce type de méthode est peu rapide et requiert néanmoins une puissance calculatoire souvent importante même pour des systèmes moléculaires de taille réduite d'où la nécessité d'effectuer des approximations. Par exemple, si on veut estimer un ordre de grandeur des termes d'énergie cinétique $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_A$ pour une équipartition des impulsions (conservation des moments : $-6p_e \approx p_A$ pour un atome de carbone), on obtient pour une chaîne carbonée ($N_e = 6N_A$) que $\hat{T}_e \approx \frac{p_e^2 N_e}{2m_e}$ et $\hat{T}_A \approx \frac{p_A^2 N_A}{2M_A}$ donc $\hat{T}_e \approx \frac{M_A}{6m_e} \hat{T}_A$ or, ici, $M_A \approx 12 \times 1830m_e$ ce qui implique $\hat{T}_e \gg \hat{T}_A$. Il existe donc une différence de plusieurs ordres de grandeurs entre énergie électronique et nucléaire, autrement dit, classiquement, le mouvement nucléaire est beaucoup plus lent que celui des électrons ce qui constitue l'hypothèse principale de l'approximation de Born-Oppenheimer [Born and Oppenheimer., 1927] et permet ainsi de faire une factorisation des composantes électroniques et nucléaires (vibration et rotation) de la fonction d'onde totale de la molécule : $\Psi_{\text{tot}} = \psi_e \times \psi_n$. Cette approximation est essentielle pour découpler les contributions des particules différentes (électrons et noyaux) et permet de ne considérer que le hamiltonien électronique en prenant les positions des atomes comme paramètres de ce dernier. L'approximation BO est souvent utilisée dans les méthodes de chimie quantique qui calculent alors les niveaux électroniques à géométrie moléculaire fixée. La répétition de ce calcul pour une multitude de géométries différentes permet d'obtenir l'énergie des états électroniques en fonction d'une coordonnée de déplacement nucléaire : ce qui permet de définir une courbe d'énergie potentielle, pour une molécule diatomique, et une hypersurface d'énergie potentielle pour une molécule plus grande. On peut utiliser cette approche pour modéliser le hamiltonien en créant un potentiel effectif ajusté à ces « courbes » (selon une coordonnée normale q_i) à l'aide d'un développement polynomial autour de la géométrie d'équilibre. Cet hamiltonien s'écrit donc : $\hat{H}_{n,q_i} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{q_i}^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(q_i)$ avec la modélisation de $V_{\text{eff}}(q_i) \approx V_0 + \frac{1}{2}\mu\omega_i^2 q_i^2 + B_i L(L+1)$ où le premier terme correspond à l'énergie de l'état électronique autour de la position d'équilibre, le second terme représente les vibrations harmoniques et le dernier terme tient compte de la rotation. La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour $\hat{H}_{n,q_i}$ nous donne ainsi accès aux niveaux vibrationnels et rotationnels dans le cadre d'une approximation au premier ordre.

1.1.1.2 Ordres de grandeur du problème

A ce stade il est intéressant d'avoir à l'esprit un ordre de grandeur de chacune des énergies afin de se rendre compte de la validité de l'approximation de BO et des modélisations successives dans le cadre de la physique ultra-rapide. Le tableau 1.1 récapitule ces ordres de grandeur pour différentes molécules et à chaque énergie sont associés une longueur d'onde d'excitation et un temps caractéristique. Si le système est isolé dans son état fondamental, les solutions de l'équa-

tion de Schrödinger sont stationnaires, il ne possède pas d'évolution temporelle, néanmoins, les temps caractéristiques affichés correspondent à un temps « classique » du processus physique mis en jeu (période de vibration d'une molécule etc.). En particulier, une molécule libre en phase gazeuse possède une distribution d'énergie rotationnelle non nulle mais cela n'impactera pas les dynamiques observables car nous allons traiter un ensemble de molécules équi-distribuées en orientation qui pourront être considérées comme inchangées à l'échelle femtoseconde. Notons tout de même qu'en excitant des paquets d'ondes rotationnels spécifiques il est possible d'induire un alignement partiel de l'ensemble des molécules excitées sur l'échelle de temps de la picoseconde [Bisgaard et al., 2004, Christensen et al., 2014]. Nous remarquons aussi que la plupart des modes de vibrations locaux des molécules (e.g des modes mettant en jeu des atomes légers comme les étirements C-H, C-C, etc.) sont généralement dans leur état fondamental ($\nu = 0$) car l'énergie thermique est insuffisante pour les exciter ($\sim 0,05$ eV à $T = 300^\circ\text{C}$), en revanche, les modes globaux ou des modes mettant en jeu des atomes lourds (torsion, plissement $< 400\text{cm}^{-1}$) peuvent être peuplés initialement. De plus, si la molécule possède suffisamment d'énergie interne pour peupler des niveaux vibrationnels, ceux-ci pourraient avoir un impact pour des dynamiques électroniques dont l'échelle de temps caractéristique est de la dizaine de femtoseconde. Dans ce cas, l'approximation BO est discutable et nous verrons ses limites plus loin (cf. 1.1.2.4). Notons tout de même que la plupart des méthodes de chimie quantique reposant sur l'approximation BO réussissent à reproduire des résultats en très bon accord avec des expériences dites « statiques » (synchrotron, spectroscopie vibrationnelle) permettant ainsi de valider la structure électronique ou vibrationnelle des molécules. Enfin, nous pouvons souligner que les énergies engagées pour les états électroniques sont importantes (cohésion moléculaire) et les temps correspondant sont plutôt indicatifs du fait que les électrons sont les particules impliquées dans les dynamiques aux échelles sub-femtosecondes et femtosecondes. Remarquons aussi que l'excitation doit être suffisamment énergétique pour qu'un électron soit extrait du système. La détermination de la structure électronique des molécules reste complexe et nous allons présenter des méthodes permettant de traiter le problème à N-corps dans l'ABO.

Tableau 1.1 – Ordre de grandeur d'énergie, de longueur d'onde et de temps caractéristique pour les états électroniques, vibrationnels et rotationnels de la molécule d'hydrogène (H_2), de l'acétylène (C_2H_2), et du naphthalène (C_{10}H_8).

				
E_{elec}	Energie d'ionisation	16,2 eV / 76 nm / 250 as	11,1 eV / 111 nm / 370 as	8,2 eV / 151 nm / 0,5 fs
Vibration	Type (freq.)	H-H (4401 cm^{-1})	H-C (3350 cm^{-1})	C=C (1600 cm^{-1})
	O. d. G.	0,55 eV / $2,3\text{ }\mu\text{m}$ / 7,6 fs	0,41 eV / $3\text{ }\mu\text{m}$ / 10 fs	0,2 eV / $6,3\text{ }\mu\text{m}$ / 20 fs
Rotation ($B_i = \frac{\hbar^2}{4I}$)	Type	$60,8\text{ cm}^{-1}$	$1,2\text{ cm}^{-1}$	$0,1\text{ cm}^{-1}$
	O. d. G.	7,5 meV / $164\text{ }\mu\text{m}$ / 548 fs	0,15 meV / $8,3\text{ mm}$ / 28 ps	10 μeV / $0,1\text{ m}$ / 333 ps

1.1.2 Structure électronique des molécules dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Comme nous l'avons présenté auparavant, l'Eq. 1.1 n'est pas résoluble analytiquement pour une molécule complexe mais différentes méthodes existent pour s'approcher de la structure électronique réelle de ces systèmes. Je vais rappeler les bases originelles (LCAO, Hartree Fock) sur lesquelles se sont construites les différentes méthodes de calcul permettant de définir les structures électroniques des molécules et je présenterai les développements plus récents de ces concepts (post-HF, TDDFT).

1.1.2.1 Combinaison linéaire d'orbitales moléculaires

La méthode la plus simple consiste à faire l'hypothèse que (i) les électrons de cœur des atomes composant la molécule ne participent pas aux liaisons, (ii) les fonctions d'onde électroniques définissant chaque atome de la molécule se développent indépendamment sur une base d'orbitales atomiques (OA) et (iii) une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO pour « Linear Combination of Atomic Orbitals ») définit les orbitales moléculaires [Lennard-Jones., 1929]. Cela se traduit par : $\psi_{valence} = \sum_i c_i \phi_i$ où les coefficients c_i sont retrouvés en résolvant l'équation séculaire $\sum_i c_i (H_{i,j} - ES_{i,j}) = 0$ qui correspond à la minimisation de l'énergie par rapport aux coefficients en partant d'une base de ϕ_i d'OA. Dans ce cas, les termes $H_{i,j}$ et $S_{i,j}$ correspondent respectivement aux éléments de matrice du hamiltonien et au recouvrement entre les OA des atomes i et j . La méthode LCAO a l'avantage de définir une terminologie simple pour les orbitales moléculaires (σ , π , etc.) et permet d'introduire le concept d'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO pour « Highest Occupied Molecular Orbital ») et d'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO pour « Lowest Unoccupied Molecular Orbital ») Nous voyons aussi apparaître le concept d'états excités ayant une énergie de transition définie, par exemple pour $LUMO \leftarrow HOMO$. Cette méthode est avant tout démonstrative en terme d'ordre de grandeur pour des molécules diatomiques simples (H_2 , N_2) ou symétriques (chaîne carbonée cyclique) mais conduit rapidement à des erreurs importantes sur les énergies des états électroniques ou la forme des orbitales lorsque le système se complexifie (atomes différents, nombreux électrons de valence, liaisons multiples, etc.). Le recours à des méthodes prenant en compte de manière plus explicite les termes d'interaction entre électrons est donc nécessaire pour approcher la structure électronique avec une meilleure précision.

1.1.2.2 Méthode Hartree-Fock

La méthode ab-initio la plus standard est donnée par la théorie d'Hartree-Fock (HF) [Fock., 1930]. Ici, l'hypothèse principale est la séparation de la fonction d'onde moléculaire à N électrons, $\Psi_{elec}(\vec{x})$, en un produit de N fonctions d'onde orthonormales à 1 électron, $\phi_i(\vec{x})$, qui satisfassent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde de fermions, ce qui s'exprime avec l'utilisation d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{elec}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

Par conséquent, l'hamiltonien à N électrons est décomposé en N hamiltoniens traitant chaque problème quasi-indépendant : $\hat{H} = V_0 \hat{I}_N + \sum_i^N \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \hat{v}(i,j)$ où V_0 est une constante représentant le potentiel nucléaire, $\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A} \frac{Z_A}{r_{i,A}}$ est un opérateur à un électron (en unité atomique) et $\hat{v}(i,j) = \frac{1}{r_{i,j}}$ est un opérateur à 2 électrons. Autrement dit, chaque électron « bouge » indépendamment bien qu'il ressent un potentiel créé par la position moyenne de tous les autres et qu'il fasse l'expérience d'une interaction d'échange due à l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique : la méthode HF est donc une méthode de champ moyen. Ainsi, l'énergie HF, $E_{HF} = \langle \Psi_{elec} | \hat{H} | \Psi_{elec} \rangle$, est aisément calculée numériquement (somme d'intégrales à un ou deux électrons) pour un jeu d'orbitales choisies. Il s'agit alors d'effectuer un calcul itératif qui permet de chercher les fonctions d'ondes minimisant l'énergie (principe variationnel) en réajustant celles-ci à chaque itération jusqu'à obtenir une bonne convergence : on dit que la méthode HF est une approche de champ auto-cohérent. Les résultats obtenus avec la méthode HF s'approchent bien de la structure électronique et des orbitales des molécules de taille moyenne. Notons aussi que, pour la méthode HF, les fonctions d'ondes sont calculées et développées sur une base de fonctions, comme, par exemple, celle des orbitales atomiques. Plusieurs types de base existent (gaussiennes, ondes planes, etc.) et l'augmentation de la dimension de la base de calcul permet d'obtenir un nombre proportionnel d'orbitales virtuelles (i.e. d'états excités liés) tout en gardant une rapidité calculatoire remarquable.

1.1.2.3 Méthodes post-HF et autres méthodes avancées

La plupart des méthodes plus sophistiquées utilisent les orbitales HF comme entrées de calcul et s'attèlent au problème du traitement explicite des corrélations électroniques. Par exemple, pour les méthodes de type interaction de configurations (CI pour « Configuration Interaction ») ou cluster couplé (CC pour « Coupled Cluster »), il s'agit de recalculer (principe variationnel) les énergies des niveaux électroniques en intégrant les excitations simples (resp. multiples) d'un électron (resp. de plusieurs électrons) dans une orbitale virtuelle (resp. dans différentes orbitales virtuelles). Ces méthodes avancées sont souvent utilisées à l'ordre 2 de multiplicité d'excitation (CISD ou CCSD pour « single double ») et donnent des résultats en excellent accord avec l'expérience. D'autres méthodes, comme celle de Møller-Plesset (MP), utilisent la théorie des perturbations, afin d'approcher de manière systématique l'énergie de corrélation. Les termes correctifs à l'énergie HF dépendent donc de l'ordre de perturbation utilisé : ils traduisent le fait de prendre en compte les excitations multiples et, généralement, MP2 permet d'obtenir des résultats en bon accord avec l'expérience.

Globalement, ces méthodes post-HF permettent de bien définir les états électroniques occupés et excités de systèmes neutres ou ioniques mais deviennent assez vite inutilisables pour de très grandes molécules étant donné que leur temps de calcul s'échelonne en puissance 5 ou 6 du nombre d'électrons. Pour traiter des systèmes encore plus complexes, on préférera utiliser des méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (« DFT pour Density Functional Theory »). Cette méthode est conceptuellement intéressante car elle traite tous les électrons ensemble en considérant la densité électronique. Les deux théorèmes principaux d'Hohenberg et Kohn [Hohenberg and Kohn., 1964] régissent la DFT :

- (1) « Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, le potentiel $V_{ext}(r)$ est déterminé de manière unique, à une constante additive près, par la

densité du système de particules dans son état fondamental $\rho_0(r)$. »

- (2) « Il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. »

Le théorème (1) prouve que le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ peut être exprimé à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. De plus, si l'équation de Schrödinger (Eq. 1.1) était résoluble, il serait possible d'obtenir les fonctions d'onde propres du système $\{\Psi_i(\{r_j\})\}$ et donc la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r) = \sum_i |\Psi_i|^2$. Ce théorème permet donc de construire un schéma auto-consistant qui autorise à utiliser la densité électronique comme l'inconnue à résoudre pour notre problème :

$$\begin{array}{ccc} \rho_0(r) & \leftarrow & \sum_i |\Psi_i|^2 \\ \downarrow & & \uparrow \\ V_{ext}(r) & \rightarrow & \{\Psi_i(\{r_j\})\} \end{array} \quad (1.3)$$

Le théorème (2) démontre que l'énergie du système peut s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$ et que la densité minimisant cette fonctionnelle correspond à la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. On segmente la fonctionnelle en plusieurs termes :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int d\mathbf{r}^3 V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

avec $T[\rho(r)]$ représentant l'énergie cinétique du système sans interaction, $U[\rho(r)]$ est l'énergie électrostatique, et $V_{ext}(r)$ le potentiel extérieur. Il apparait le terme $E_{xc}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle d'échange-corrélation, dans laquelle sont contenus les termes d'interactions multiélectroniques et les corrections aux deux fonctionnelles précédentes. Ce terme d'échange-corrélation est donc la clé de voute de la DFT mais peut contenir des éléments du problème physique à résoudre plus intuitifs à exprimer que de résoudre de manière brute l'équation de Schrödinger. En outre, la résolution par la DFT nécessite de passer par la résolution des équations de Kohn-Sham [Kohn and Sham., 1965] qui permettent de retranscrire l'équation de Schrödinger à N corps comme N équations à une particule dans le potentiel moyen de Kohn-Sham $V_{KS}[\rho(r)]$, résultant de l'énergie exprimée comme une fonctionnelle de la densité :

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_{KS}[\rho(r)] \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i(r) \Psi_i(r) \quad (1.5)$$

où les $\Psi_i(r)$ sont les orbitales de Kohn-Sham. En pratique, l'objectif est de donner l'expression d'une fonctionnelle de la densité adaptée au problème physique et qui permet de converger vers une densité électronique minimisant l'énergie dans un schéma itératif :

$$\begin{array}{c} E[\rho(r)] \\ \downarrow \\ \rho_{initial}(r) \rightarrow V_{KS}[\rho(r)] \rightarrow KSEq.1.5 \rightarrow \rho^*(r) = \sum_i |\Psi_i|^2 \rightarrow \text{Convergence?} \left\{ \begin{array}{l} \text{Oui} \Rightarrow \text{Fin} \\ \text{Non} \rightarrow E[\rho^*(r)] \end{array} \right. \end{array}$$

Ainsi, pour le calcul de l'état fondamental, la DFT ne possède qu'une seule approximation (autre que celle de BO) nécessitant d'insérer le terme énergétique d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ dont l'expression exacte n'est pas connue mais peut s'approcher en fonction du problème physique à résoudre (molécules, clusters, nano-objets, interfaces de matériaux, etc.). Il s'agit donc de choisir une fonctionnelle « adaptée » parmi les nombreuses existantes à l'heure actuelle, telles que LDA (« Local Density Approximation »), GGA (« Generalized Gradient Approximation »), EXX (« Exact Exchange ») et les hybrides HF/DFT (B3LYP etc.). La particularité de la DFT réside dans le fait que certaines fonctionnelles peuvent être paramétrisées et optimisées à travers une démarche semi-empirique. Cela permet d'obtenir efficacement des résultats en excellent accord avec l'expérience mais au détriment du caractère complètement *ab-initio*. La DFT possède aussi l'avantage de pouvoir traiter l'évolution temporelle de la densité électronique d'une molécule en interaction avec un potentiel extérieur : on parle alors de TD-DFT (« Time Dependent DFT ») et nous verrons, dans le Chapitre 4.3.4.2, un exemple de son utilisation sur la molécule de caféine en interaction avec une impulsion laser UVX.

Les méthodes modernes de chimie quantique permettent de définir avec une bonne précision les structures électroniques de molécules et le tableau 1.2 montre leur application pour le calcul de l'énergie d'ionisation du naphthalène et de l'uracile. Notons que l'accord avec l'expérience est extrêmement correct lorsque les corrélations électroniques sont prises en compte ($\Delta E < 0,2$ eV). Remarquons aussi que, grâce à ces méthodes, nous avons accès aux états occupés et excités des systèmes neutres ou ioniques dans une géométrie fixée puisque l'approximation BO est nécessaire à la réalisation du calcul.

Tableau 1.2 – Comparaison des énergies d'ionisation pour différentes méthodes de calculs pour deux systèmes complexes : le naphthalène et l'uracile.

^(a) issus de [Deleuze et al., 2003]

^(b) issus de [Roca-Sanjuán et al., 2006]

Méthode (base)	Exp	HF (6-31++G(d,p))	MP2 (6-31++G(d,p))	CCSD(T) (aug-cc-pVDZ)	DFT adaptée) (aug-cc-pVTZ) (F[ρ])
IE (eV) C ₁₀ H ₈	8,144 ^(a)	6,93 ^(a)	8,02 ^(a)	7,96 ^(a)	(B3LYP) 7,93 ^(a)
IE (eV) C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	9,5 ^(b)	8,48 ^(b)	10,35 ^(b)	9,43 ^(b)	(wB97X-D) 9,58 ^(b)

1.1.2.4 Chimie quantique Post-BO dans les molécules complexes

La seule molécule entièrement résoluble analytiquement dans les limites de l'approximation BO est H₂⁺ (en supposant les noyaux fixés) et c'est aussi le seul système qui permet un calcul quantique numérique exact [Bak and Linderberg., 1990, Museth et al., 1994]. Pour les autres molécules, on utilise l'approximation BO afin de calculer l'énergie des états électroniques à géométrie nucléaire fixée. On retrouve ainsi les courbes d'énergie potentielle adiabatiques des états électroniques que l'on calcule suivant des coordonnées qui correspondent aux déplacements des noyaux selon les modes normaux de vibration de la molécule. Dans cette représentation, pour une molécule polyatomique ($N_A \geq 3$), deux états électroniques suffisamment proches en énergie sont susceptibles

de se croiser suivant différentes coordonnées normales au niveau d'intersections coniques (IC). Ces points de contact couplent donc deux états électroniques pour une géométrie nucléaire donnée, autrement dit, ils sont représentatifs du couplage entre la fonction d'onde électronique et nucléaire. Par conséquent, autour des ICs, un « mouvement » nucléaire faible peut faire basculer un état électronique vers un autre tout en changeant aussi d'état vibrationnel vers un autre mode de vibration, ce qui signifie que l'approximation BO n'est plus valide. Nous comprenons que les ICs ont donc des conséquences cruciales concernant les dynamiques déclenchées dans les systèmes moléculaires puisqu'elles déterminent comment évoluent les états électroniques au passage de celles-ci (exemple dans la Fig. 1.1).

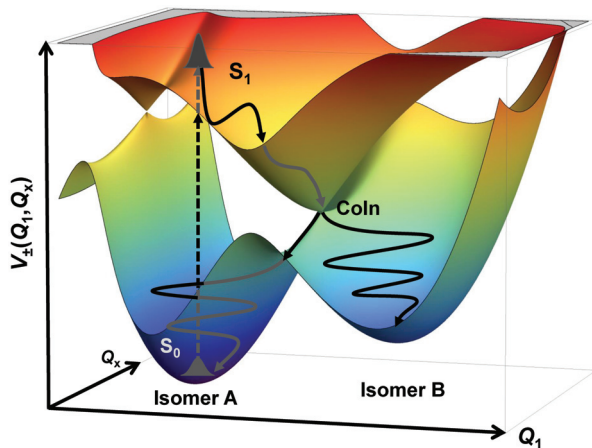


FIGURE 1.1 – Exemple d'IC (CoIn) permettant à un système initialement excité dans l'état S_1 de relaxer vers un isomère A ou B au passage de celle-ci.

Théoriquement, puisque la description en termes de fonction d'onde moléculaire à N_A atomes et N_e électrons n'est pas envisageable, différentes méthodes ont été développées pour décrire aussi bien que possible les couplages électrons-ions au niveau de ces points critiques. Malgré la défaillance de l'approximation BO à traiter les ICs, parmi les méthodes actuelles, certaines utilisent l'énergie des états électroniques, fonction des coordonnées normales, calculée dans l'approximation BO puis elles développent un formalisme permettant de comprendre l'évolution d'un paquet d'ondes électronique au niveau des ICs. Par exemple, les méthodes de type « Surface Hopping » autorisent le paquet d'ondes électronique à « sauter » d'un état électronique à l'autre en fonction de leur différence d'énergie et d'autres critères spécifiques tel que le gradient d'énergie des états mis en jeu dans cette zone. Un autre exemple est la méthode MCTDH (« Multi Configuration Time-Dependent Hartree », exemple au Chapitre 3.3.2.3) qui permet, après construction d'un hamiltonien de couplage entre les états électroniques qui nous intéressent (difficulté principale), de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps de manière efficace. Le traitement numérique des couplages non-adiabatiques est d'autant plus complexe qu'une molécule est grande et non-symétrique puisqu'il s'agit de considérer les hypersurfaces de potentiel suivant les $3N - 6$ modes de vibration tout en ayant une augmentation de la densité d'états électroniques excités possiblement couplés.

Cette problématique est fondamentalement intéressante car elle nous interroge sur le rôle de la cohérence électronique dans les molécules complexes excitées. En effet, si on considère un

état électronique excité initialement bien défini, celui-ci peut se disperser à travers les ICs qui le couplent à d'autres états. Ensuite, ce processus pourrait se reproduire « en cascade » jusqu'à disséminer intégralement le paquet d'ondes électronique initial sur la multitude d'états quantiques moléculaires accessibles. Le temps de ce mécanisme est donc lié à la durée de la perte de cohérence.

1.2 Photo-excitation

Nous venons de voir qu'il est possible de décrire la structure quantique des molécules en termes d'états électroniques, vibrationnels et rotationnels, dont les états excités sont accessibles à travers l'ajout de quanta d'énergie. L'utilisation de source de lumière cohérente nous permet alors d'étudier ces états excités et les processus photo-induits associés dont la nature est différente en fonction de l'énergie des photons et de la résolution temporelle utilisées (cf. partie. 1.1.1.2 pour les différents ordres de grandeur des processus). Par exemple, l'utilisation d'une énergie de photon élevée ou d'un régime de champ fort permet le processus de photoïonisation qui est un outil puissant de compréhension des mécanismes faisant intervenir un ou plusieurs électrons. De plus, l'ajout du potentiel laser modifie l'hamiltonien moléculaire et perturbe la structure électronique initiale (e.g. Effet Stark) créant ainsi une situation où des effets fins de la structure quantique des molécules sont observables. Ces modifications sont d'autant plus grandes que le champ électromagnétique est intense jusqu'au moment où on ne peut plus le considérer comme une simple perturbation car il régit complètement l'évolution de la densité électronique moléculaire. Cela donne lieu à des processus spécifiques au régime des champs intenses qui est accessible grâce aux impulsions ultra-courtes amplifiées. J'explicitai le concept d'interaction lumière matière et les approximations associées au traitement théorique de ce problème. La notion de photoïonisation sera notamment détaillée pour les différents régimes d'énergie de photon ou d'intensité laser et nous préciserons les processus propres au régime de photo-excitation par impulsions ultra-courtes et intenses. Enfin, j'introduirai le principe de la spectroscopie pompe-sonde dans les molécules afin d'en saisir le champ d'application dans les différentes problématiques évoquées dans cette thèse.

1.2.1 Photo-excitation à un photon

1.2.1.1 Interaction lumière-molécule

L'interaction entre un champ électromagnétique et une molécule peut se formuler, au premier ordre, par l'ajout du terme $\hat{H}_{int} = -\sum_i^{N_e} \frac{e}{m_e} \hat{\mathbf{p}}_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ à l'hamiltonien moléculaire où $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ est le potentiel vecteur du champ évalué en $\mathbf{r}_i$ et à un instant t . Ce terme supplémentaire néglige l'effet du champ magnétique, le terme d'ordre 2 en $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ et l'effet du champ sur les noyaux (approximation BO). De plus, pour les champs laser auxquels nous serons confrontés (de l'IR au VUV/UVX), nous avons $\lambda > 30$ nm donc λ est très supérieur devant la distance interatomique dans une molécule. Ceci nous autorise à utiliser l'approximation dipolaire et permet d'exprimer le hamiltonien d'interaction comme : $\hat{H}_{int} \approx -e\mathbf{E}(t) \sum_i^{N_e} \hat{\mathbf{r}}_i$. Dans ce cas, on exprime la transition, dite dipolaire électrique, entre deux états propres d'une molécule par :

$$D_{i,f} = -e \sum_i^{N_e} \langle \Psi_f | \hat{\mathbf{r}}_i | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f | \hat{\mathbf{d}} | \Psi_i \rangle \quad (1.6)$$

où Ψ_f et Ψ_i sont les fonctions d'onde moléculaire initiale et finale du système et $\hat{\mathbf{d}} = -e \sum_i^{N_e} \hat{\mathbf{r}}_i$ est l'opérateur dipolaire électrique. Remarquons que, pour une polarisation linéaire et dans le cas d'un atome hydrogénoïde, $\Psi(r) = f(r)Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ (où les $Y_l^{m_l}$ correspondent à la partie angulaire des fonctions harmoniques sphériques), cette forme donne accès aux règles de sélection lors de transitions dipolaires entre états électroniques : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta m = 0$ (± 1 si le laser est polarisé circulairement). Notons aussi que, pour une molécule dans un état électronique donné, il existe aussi des règles de sélection pour les transitions entre sous états vibrationnels ($\Delta \nu = \pm 1$) descriptibles dans l'approximation de l'oscillateur harmonique ($\psi_\nu(\mathbf{x}) \propto H_n(\mathbf{x})$ où les H_n sont les polynômes de Hermite). Pour les énergies de photon que nous utilisons (entre 1,55 eV et 40 eV), nous considérerons des transitions entre niveaux électroniques excités de notre système qui peuvent le laisser dans un état vibrationnel excité. De manière plus générale, dans le cas des molécules polyatomiques, les règles de sélection sont déterminées par les symétries moléculaires favorisant ou non la transition. De plus, les transitions que nous allons étudier impliquent, la plupart du temps, l'ionisation de la molécule soit grâce à un photon énergétique soit en régime multiphotonique. Par conséquent, pour une molécule complexe, les règles de sélection strictes énoncées précédemment deviennent des règles définissant des tendances puisque la description de la transition ainsi que des fonctions d'ondes moléculaires initiales et finales ne correspondent plus à des symétries parfaites.

1.2.1.2 Principe de Franck-Condon

Lorsqu'une molécule complexe subit une transition photo-induite vers un état électronique excité, la répartition de la charge est instantanément altérée et cela de manière accrue si le système est ionisé. Par conséquent, le potentiel moléculaire global est modifié, ce qui signifie que la géométrie d'équilibre est différente entre l'état initial et l'état final. Autrement dit, une transition électronique peut aussi impliquer la population de sous-niveaux vibrationnels : on parle de transitions vibroniques dont le principe de Franck-Condon [Franck., 1925, Condon., 1926] permet d'appréhender les intensités de transition. En effet, rappelons que, dans le cadre de l'approximation BO, nous pouvons décomposer les états propres moléculaires en une partie électronique et une partie nucléaire : $\Psi_{mol}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_\epsilon(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_\nu(\mathbf{R})$, où $\mathbf{r}$ et $\mathbf{R}$ dénotent respectivement les coordonnées électroniques et nucléaires. Dans ce cas, $\mathbf{R}$ n'est qu'un paramètre pour les états électroniques mis en jeu dans la transition et la probabilité de transition s'écrit :

$$P_{i,f} = |P_{i,f}|^2 = |\mu_{\epsilon_f, \epsilon_i}|^2 |S_{\nu_f, \nu_i}|^2 \quad \text{où} \quad \begin{cases} \mu_{\epsilon_f, \epsilon_i} = \langle \psi_{\epsilon_f}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{d}} | \psi_{\epsilon_i}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle \\ S_{\nu_f, \nu_i} = \langle \psi_{\nu_f}(\mathbf{R}) | \hat{\mathbf{d}} | \psi_{\nu_i}(\mathbf{R}) \rangle \end{cases} \quad (1.7)$$

où S_{ν_f, ν_i} correspond au facteur de Franck-Condon qui, dans ce cas, n'est pas nul pour $\nu_f \neq \nu_i$ puisque les états électroniques ont des points d'équilibre déplacés de $\Delta \mathbf{R}$ selon la coordonnée normale (Fig. 1.2). D'autre part, on peut y associer une région de Franck-Condon qui représente la zone déterminant les transitions dominantes entre l'état fondamental et différents états vibrationnels de l'état électronique excité. Notons que ce formalisme fonctionne plutôt bien dans le cadre

de petites molécules mais que, plus généralement, pour des molécules complexes, les transitions sont régies par des règles de propension, qui sont observables expérimentalement, plutôt que des règles de sélection. Par exemple, pendant une campagne de mesure au synchrotron Maxlab IV, en collaboration avec l'Université de Lund, nous avons mesuré les spectres d'énergie cinétique de photoélectrons du SF_6 au seuil de l'état **E** (sixième état cationique à $\sim 22,5$ eV, Fig.1.3.a). Cela nous a permis d'obtenir les intensités relatives des transitions entre l'état fondamental et les états vibrationnels de l'état **E** en fonction de l'énergie de photo-excitation (Fig 1.3.b). Ces mesures devraient nous permettre d'obtenir des informations structurales sur l'état **E** de SF_6 grâce à une comparaison entre les facteurs de Franck-Condon expérimentaux et ceux calculables pour une géométrie donnée du fondamental et de l'état excité. Ce travail, piloté par Sophie Canton, fera l'objet d'un article (en cours de rédaction) et il fait notamment écho aux nombreux travaux effectués par E. Poliakoff et R. Lucchese sur cette thématique [Poliakoff and Lucchese., 2006].

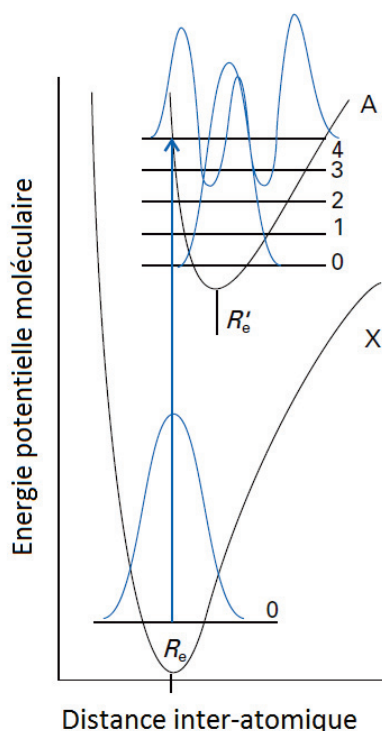


FIGURE 1.2 – Transition dipolaire électrique $\langle \epsilon'; 4 | \leftarrow | \epsilon; 0 \rangle$ dans le principe de Franck-Condon. La distance internucléaire d'équilibre est différente entre les deux états électroniques et la transition s'effectue à $\mathbf{R}$ fixé , figure adaptée de [Atkins and Friedman., 2005]

1.2.1.3 Photoïonisation

Toutes les expériences que nous avons menées conduisent à l'ionisation de notre système d'étude d'où la nécessité de définir des notions clés liées à ce processus. Une première approximation de l'énergie d'ionisation a été introduite à travers le théorème de Koopmans [Koopmans., 1934] qui a démontré que, dans la théorie HF, le potentiel d'ionisation (IP pour « Ionization Potential ») correspond à l'énergie de la HOMO à partir du moment où les orbitales de l'ion sont identiques à celles du neutre et on a ainsi : $IP_{\text{molécule}} = -E_{\text{HOMO}}$. Cette approximation est raisonnable

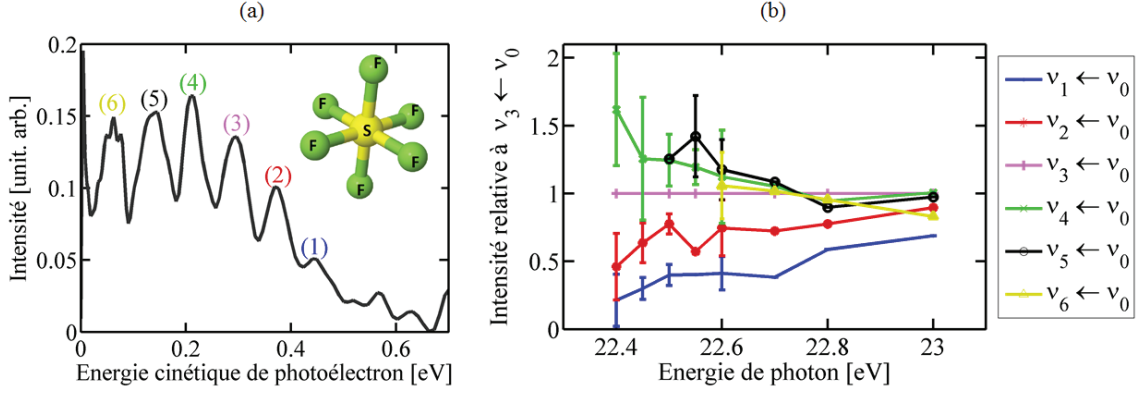


FIGURE 1.3 – (a) Mesure du spectre de photoélectrons de SF_6 au seuil de l'état $\mathbf{E}$ et (b) évolution relative de l'intensité des transitions reportée en fonction de l'énergie de photon. Nous observons que, pour une augmentation de l'énergie de photon, les transitions vers des niveaux vibrationnels plus bas deviennent aussi fortes que celles pour des niveaux vibrationnels élevés. Cette particularité n'est pas intuitive puisque, dans une vision simple, nous pourrions nous attendre à une sélection de transitions vibrationnelles spécifiques en lien avec un recouvrement des fonctions d'onde initiale et finale dans la zone de Franck-Condon. Mesures effectuées au synchrotron Maxlab IV en collaboration avec Sophie Canton de l'Université de Lund.

(quelques centaines de meV de différence avec l' IP réelle) mais non exacte puisque, dans le cadre de la théorie HF, et surtout pour des molécules étendues, tous les termes définissant la corrélation électronique ne sont pas pris en compte. De plus, comme nous venons de voir au paragraphe précédent, la géométrie à l'équilibre du premier état cationique excité est différente de celle du neutre puisque le système a perdu un électron (on peut supposer une élongation des liaisons interatomiques à l'équilibre). Cela implique aussi que deux types d'énergie d'ionisation sont définissables : l' IP adiabatique et l' IP verticale. La première correspond à l'énergie totale du cation dans son état fondamental moins l'énergie totale du neutre dans son état fondamental : $IP_{ad} = E_{cation}(\nu = 0) - E_{neutre}(\nu = 0)$. La seconde correspond à l'énergie du cation qui a le plus de probabilité d'être produit par une transition directe à partir de l'état fondamental du neutre le plus probable dans la géométrie du neutre : $IP_{vert} = E_{cation}(\nu \neq 0) - E_{neutre}(\nu = 0)$. Cela signifie que, typiquement, $IP_{vert} \cong IP_{ad} + [0 \text{ eV jusqu'à } 0,5 \text{ eV}]$. Lors d'une photoionisation induite par un photon énergétique, on peut supposer que l' IP est verticale puisqu'elle est caractéristique du fait que la transition s'effectue « instantanément » en laissant les noyaux dans la géométrie initiale du neutre, l'électron ionisé s'échappant loin du potentiel cationique très rapidement. Dans ce cas, l'électron est expulsé dans le continuum avec une énergie $\epsilon_{e-} = h\nu - \epsilon_f - \epsilon_i$ où ϵ_i (resp. ϵ_f) correspond à l'énergie de l'état initial du neutre (resp. de l'état final du cation). Le système {photoélectron + cation} peut alors être décrit comme le produit d'état propre : $|\Psi_f\rangle = |\psi_{\epsilon_f}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \sigma_N)\rangle |\psi_{\epsilon_{e-}}(\mathbf{r}_N)\rangle$ où $\psi_{\epsilon_{e-}}$ est la fonction d'onde du photoélectron dans un état d'énergie ϵ_{e-} du continuum et ψ_{ϵ_f} est la fonction d'onde du cation dans un état d'énergie ϵ_f . En supposant que le photoélectron est suffisamment éloigné de la molécule, nous pouvons considérer qu'il ne subit qu'un potentiel central (de type hydrogénoïde) et qu'il peut alors être décrit par une onde partielle de diffusion définie, pour un moment angulaire l :

$$\psi_{l, \epsilon_{e-}}(\mathbf{r}_N) \propto g_{l, \epsilon_{e-}}(\mathbf{r}_N) Y_l^m(\theta, \phi) \sin \left(kr_N - \pi \frac{l}{2} + \phi_{l, \epsilon_{e-}} \right) \quad (1.8)$$

où $g_{l,\epsilon_-}(\mathbf{r}_N)$ définit la partie non oscillante de l'amplitude radiale, $Y_l^m(\theta, \phi)$ définit l'amplitude angulaire (avec θ et ϕ respectivement l'angle horizontal et l'angle vertical) et le dernier terme contient une phase de diffusion ϕ_{l,ϵ_-} qui est induite par le potentiel moléculaire.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, il est possible de donner une expression analytique de ϕ_{l,ϵ_-} [Friedrich., 1994] que l'on peut alors comparer à d'autres cas de potentiels sphériques dans l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) afin d'appréhender l'effet d'un potentiel multi-électronique lors de la photoionisation. En revanche, dans le cas plus complexe d'une molécule, la fonction d'onde d'un photoélectron dans le continuum n'est pas aussi régulière que celle pour un potentiel sphérique à cause des interactions à courte distance électrons-électrons et de la présence des multiples cœurs ioniques. Nous pouvons alors nous questionner sur le sens de cette phase à courte distance dans le cas moléculaire. De plus, ϕ_{l,ϵ_-} dépend aussi de l'énergie cinétique du photoélectron émis lors de sa transition vers le continuum. Par exemple, si l'énergie cinétique du photoélectron tend vers 0, celui-ci « devient à nouveau lié » au potentiel cationique et n'est donc plus diffusé par celui-ci. Un cas limite représentant la transition entre lié et ionisé correspondrait aux états de Rydberg qui peuvent avoir des extensions spatiales élevées, comparativement à la taille du système, tout en restant à quelques meV du seuil ionisation. Nous comprenons donc que, plus un photoélectron est émis avec une énergie cinétique grande, moins il est sensible au potentiel du système et donc nous pouvons intuitivement que ϕ_{l,ϵ_-} varie plus lentement à haute énergie cinétique qu'à basse énergie cinétique. Néanmoins, ce corollaire est à considérer avec attention puisque, dans le cas d'effets collectifs du potentiel, tels que les résonances, cette relation intuitive n'est plus vraie car la phase subit plutôt une variation rapide autour de celle-ci. En outre, dans le cas d'un potentiel sphérique simple, la dérivée de ϕ_{l,ϵ_-} par rapport à l'énergie cinétique, ϵ_- , est proportionnelle au temps de Wigner [Wigner., 1955] qui correspond, dans une vision classique, à une variation du temps de photoémission¹. Le temps absolu de photoémission n'a d'ailleurs pas de sens strict puisqu'il faudrait définir une distance à partir de laquelle on considère l'électron complètement libre. Il est donc plus judicieux de ne considérer que des délais de photoionisation entre photoélectrons et, par exemple, si nous suivons deux photoélectrons d'énergie cinétique ϵ_1 et ϵ_2 émis dans le continuum avec une phase ϕ_1 et ϕ_2 , en première approximation, le délai de photoionisation entre ces particules est proportionnel à $\frac{\phi_1 - \phi_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2}$. Ce phénomène de retard dans le processus de photoionisation est devenu un sujet d'étude à part entière dans la communauté de la physique atomique et moléculaire attoseconde puisque les délais mesurables sont de l'ordre de la dizaine à la centaine d'attosecondes. Nous reviendrons spécifiquement sur cette problématique dans le Chapitre 3.3.3.3 où nous avons étudié les délais de photoionisation dans le cas d'une molécule complexe.

De plus, à travers la formulation de la fonction d'onde du continuum (Eq. 1.8), nous voyons apparaître des règles de transition déterminant la forme angulaire de la probabilité de présence du photoélectron, autrement dit, des règles déterminant l'angle d'expulsion de l'électron par rapport à la polarisation laser. Par exemple, dans l'approximation dipolaire électrique et pour un atome hydrogénoïde d'état initial de type s, la transition autorise seulement le photoélectron à être décrit par une onde de type p, parallèle à la polarisation du champ laser incident, afin

1. Notons que le temps absolu n'est qu'un paramètre en mécanique quantique et que l'aspect temporel du processus de photoionisation peut être vu, classiquement, comme un effet attractif ou répulsif du potentiel accélérant ou décélérant le photoélectron.

de satisfaire la règle $\Delta l = \pm 1$. Dans le cas d'une molécule complexe, les règles de transition vers le continuum sont moins strictes mais permettent tout de même d'obtenir des informations concernant les symétries des processus étudiés (détail concernant la distribution angulaire des photoélectrons dans le chapitre 2.2.1.3).

1.2.1.4 Energie de photon élevée

Nous venons de montrer que l'ionisation à un photon d'énergie supérieure à l'*IP* (longueur d'onde dans le domaine du VUV) produit une fonction d'onde d'électron bien définie dans le continuum dans le cadre d'approximations spécifiques. Dans ce cas, la transition vers un état cationique de la molécule n'implique, a priori, pas d'hypothèse sur l'état de « provenance » du photoélectron émis et la transition est considérée comme mono-électronique. Cette estimation est plutôt bonne pour l'ionisation d'orbitale de valence externe (HOMO, HOMO-1) ou des transitions résonnantes vers des états auto-ionisants. En revanche, si l'énergie de photon augmente (domaine UVX), les transitions à partir d'états initiaux énergétiquement plus profonds sont autorisées et cela met en jeu des processus plus complexes à décrire. En effet, le retrait soudain d'un électron d'une orbitale de valence interne provoque une modification importante du potentiel moléculaire « vu » par les électrons de valence externes et induit ainsi un état cationique pour lequel les corrélations électroniques jouent un rôle plus important. On parle d'une excitation de type « shake-up » où l'état cationique résulte d'une excitation multiélectronique [Cederbaum et al., 1980]. Ces transitions se traduisent par l'apparition de pics satellites dans le spectre de photoélectrons qui ne sont prédictibles qu'en tenant compte des excitations multiples simultanées prenant en compte 2 lacunes électroniques et 1 électron supplémentaire excité (Fig. 1.4 et cf. Chapitre 3.3.1 pour plus de détails). Si le seuil de double ionisation de la molécule est accessible par l'absorption d'un photon suffisamment énergétique, il peut alors se produire des mécanismes de type « knockout » (expulsion du second électron par collision avec le premier électron ionisé) ou « shake-off » (effet multiélectronique similaire au shake-up mettant en jeu une seconde ionisation) [Pattard and Burgdörfer., 2001, Schneider et al., 2002]. Enfin, l'ionisation d'électrons de cœur, plus localisée au niveau moléculaire, nécessite des énergies de photon plus importantes (plusieurs centaines d'eV) et déclenche des mécanismes Auger qui s'apparentent à une cascade d'ionisations multiples induite par le remplissage successif des lacunes électroniques.

Nos études se sont avant tout portées sur les mécanismes ultra-rapides déclenchés par des impulsions UVX et donc impliquant l'ionisation d'électrons de valence interne à un photon énergétique. Cette région de l'ionisation nous permet d'étudier de manière résolue en temps la corrélation électronique et les effets déclenchés par celle-ci dans les molécules complexes qui restent un ensemble de processus encore mal connus sur le plan théorique comme sur le plan expérimental.

1.2.2 Excitation multiphotonique

L'excitation multiphotonique est un processus non-linéaire nécessitant l'application d'un champ laser intense. Ces régimes d'intensité ont pu être atteints grâce aux lasers à impulsions ultracourtes qui ont ouvert la voie à des champs d'application multiples autant en recherche fondamentale qu'appliquée (cf. Chapitre 2.1). Dans ce paragraphe, nous présentons les phénomènes d'ionisation multiphotonique (MPI pour « Multiphoton Ionization ») et d'ionisation au-dessus du seuil (ATI

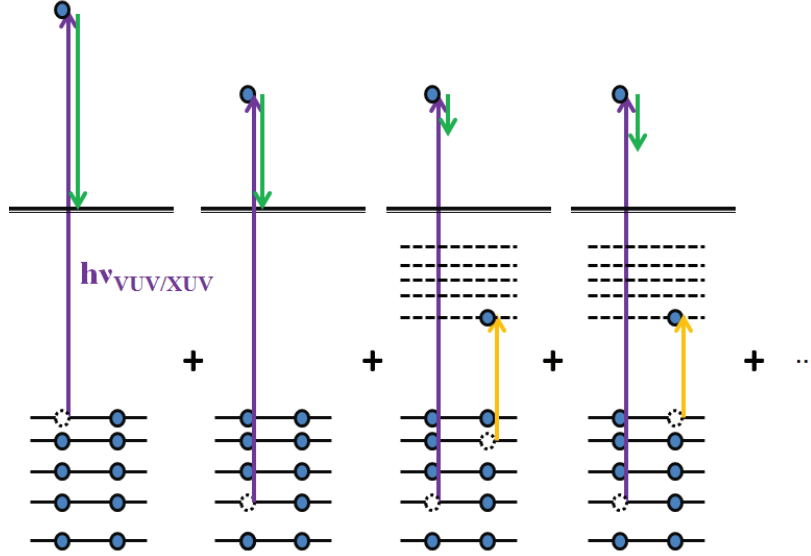


FIGURE 1.4 – Photoionisation à un photon énergétique : les configurations d'excitation augmentent lorsque l'énergie de photon augmente menant à des ionisations mettant en jeu plusieurs électrons. L'état excité correspond alors à une somme de configuration de type 1 trou et 2 trous 1 particule.

pour « Above Threshold Ionization ») dans le but de déterminer les paramètres et ordres de grandeur clés de cette problématique. De plus, nous introduisons l'ionisation à deux photons de couleurs différentes nécessaire à la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps

1.2.2.1 Ionisation en champ laser intense

En champ laser intense, où la fréquence d'oscillation satisfait $h\nu < I$, l'ionisation d'un système s'effectue de deux manières différentes. Si le champ électrique est encore raisonnablement faible pour être traité comme une perturbation, l'ionisation se produit par l'absorption simultanée d'un nombre N de photons suffisant pour excéder l' IP ($Nh\nu > IP$). Si l'intensité laser augmente de sorte que le champ électrique permet d'altérer considérablement le potentiel moléculaire (abaissement de la barrière de Coulomb), l'ionisation s'effectue soit par effet tunnel, à travers la barrière ainsi créée, soit par diffusion directe de la fonction d'onde électronique dans le continuum, au-dessus de la barrière de Coulomb alors supprimée. Le paramètre de Keldysh [Keldysh., 1965] permet de jauger du régime d'ionisation comparant le temps moyen de passage par effet tunnel à travers la barrière de potentiel créée par le champ laser, $\tau_{tunnel} = \frac{eE}{\sqrt{2m_e IP}}$, à la période d'oscillation du champ laser, $\tau_{Laser} = \frac{1}{\omega}$, et est défini par :

$$\gamma = \frac{\tau_{tunnel}}{\tau_{Laser}} = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}} \quad (1.9)$$

où $U_p = \frac{e^2 E^2}{4\omega m_e} = 9,3 \cdot 10^{-2} \times I_{Laser} [TW.cm^{-2}] \times (\lambda [\mu m])^2$ est l'énergie pondéromotrice, qui correspond à l'énergie cinétique moyenne acquise par un électron dans le champ laser oscillant d'amplitude E et de fréquence $\omega = \frac{c}{\lambda}$. Nous pouvons résumer les régimes accessibles par la Figure 1.5. Lorsque $\gamma \gg 1$, l'ionisation est avant tout multiphotonique car le temps d'ionisation par effet tunnel est trop long devant le temps pendant lequel la barrière tunnel est suffisamment

abaissée pour être traversée. Lorsque γ devient inférieur à 1, le champ laser est suffisamment intense pour que l'effet tunnel se produise efficacement, qui plus est, la barrière de potentiel peut être complètement supprimée pendant un instant du champ laser oscillant si $\gamma \ll 1$. Pour $\gamma = 1$, les deux processus rentrent en compétition donc l'ionisation est plus complexe à décrire. Par exemple, dans le cas d'une molécule de naphthalène soumise à une excitation femtoseconde IR ($\lambda_0 = 800$ nm) on a $\gamma = 1$ pour $I_{Laser} = 68$ TW.cm⁻², ce qui nous permet d'affirmer que pour une intensité laser comprise entre 0,1 et 10 TW.cm⁻², nous sommes, en principe, dans une zone où l'ionisation multiphotonique domine. Il faut souligner que le paramètre γ a été décrit pour des atomes et donc il correspond plus à un indicateur qu'à une règle absolue pour les molécules puisqu'elles sont aussi sujettes à des effets plus subtils qui interviennent avant ou après l'ionisation. Par exemple, en champ laser peu intense, les grandes molécules présentent plus d'états excités situés en dessous du potentiel d'ionisation² que des atomes (e.g. les transitions de type $\pi^* \leftarrow \pi$) et permettent ainsi d'avoir des résonances transitoires à k photons ($k < N$) qui induisent une ionisation multiphotonique plus efficace que dans le cas atomique.

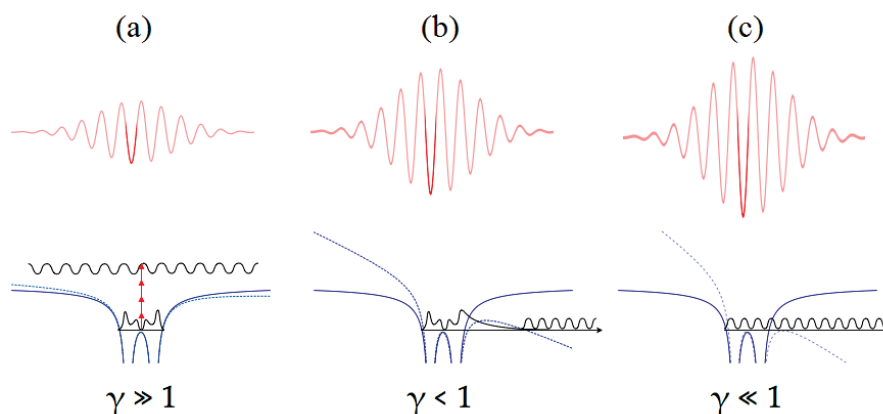


FIGURE 1.5 – Ionisation pour un potentiel diatomique (ligne pleine bleue) soumis à un champ laser au maximum d'intensité (ligne pointillée bleue) pour (a) le régime multiphotonique, (b) le régime tunnel et (c) la suppression totale de la barrière.

1.2.2.2 MPI et ATI

Historiquement, le régime MPI a été observé sur des atomes par Voronov *et al.* [Voronov et al., 1965] et Agostini *et al.* [Agostini et al., 1968]. Dans ce régime, si on fait l'hypothèse d'une transition verticale instantanée après l'absorption de N photons, l'énergie cinétique du photoélectron émis de l'espèce M vers le continuum s'écrit : $KER_{e^-} = Nh\nu - IP_{vert}$ avec $Nh\nu > IP_{vert}$. Dans ce cas, l'ionisation est décrite par la théorie des perturbations à l'ordre N et la probabilité d'ionisation correspond alors à une loi de puissance de l'intensité : $P_N^{MPI} \propto \sigma_N \times I^N \Leftrightarrow \log(P_N^{MPI}) \propto N \times \log(I) + cste$ où σ_N est la section efficace d'ionisation à N photons. Cette loi se vérifie bien tant qu'il n'existe pas de phénomène de résonance augmentant le processus MPI (REMPI pour « Resonance-enhanced Multiphoton Ionization ») qui permet de considérer l'absorption séquentielle de $n_1 + n_2 = N$

2. Si on exclut les états de Rydberg qui sont finalement tous localisés dans la même zone énergétique très proche du potentiel d'ionisation et donc non intéressants pour les processus de type REMPI (« Resonance-enhanced Multiphoton Ionization »).

photons en « passant » par un niveau électronique excité intermédiaire situé à n_1 photons de l'état fondamental. Ce type de processus implique une probabilité d'ionisation définie par : $P_{n_1+n_2}^{REMPI} \propto \sigma_{n_1} I^{n_1} \times \sigma_{n_2} I^{n_2}$ ainsi bien plus efficace que P_N^{MPI} et peut être d'origine naturelle ou justement activé par le champ électrique du laser qui produit un décalage Stark des états électroniques. De plus, d'autres effets rentrent en compétition lorsque l'intensité laser augmente. En particulier, Agostini *et al.* [Agostini et al., 1979] ont démontré expérimentalement le processus ATI par l'observation de photoélectrons ayant absorbés plus de photons que nécessaire pour passer le seuil d'ionisation. La découverte de ce processus a été accompagnée, ensuite, d'observations montrant un décalage vers les faibles énergies cinétiques de l'ensemble du spectre de photoélectrons lors d'utilisation d'impulsions ultra-courtes ou/et d'intensité laser plus élevée. Ces faits ont été explicités par l'ajout du potentiel pondéromoteur dans l'équation de l'énergie cinétique d'un photoélectron émis dans le continuum, ce qui correspond, pour l'ordre m ATI, à : $KER_{e^-}^m = (m + N)h\nu - (IP_{vert} + U_p)$. Ce terme supplémentaire signifie que l'énergie apportée par l'absorption de $N+m$ photons doit excéder le potentiel d'ionisation en présence du champ laser, dont la valeur est augmentée à cause de l'effet pondéromoteur, afin de permettre à un électron de quitter la zone d'interaction pour rejoindre explicitement le continuum (Fig. 1.6). Dans le cas d'impulsions longues (> 10 ps) les photoélectrons ont le temps de regagner l'énergie pondéromotrice dans le champ laser oscillant et sont détectés à une énergie cinétique qui n'inclut pas ce décalage. Ce phénomène est donc intrinsèquement lié au fait que l'impulsion est ultra-courte et très intense et, par exemple, pour $\lambda_0 = 800$ nm, on a $U_p(0,1\text{TW.cm}^{-2}) = 6$ meV et $U_p(10\text{ TW.cm}^{-2}) = 0,6$ eV, ce qui montre que le décalage pondéromoteur devient non négligeable par rapport à l'IP seulement pour des intensités élevées (au-delà de 10 TW.cm^{-2}). Notons aussi que ce décalage pondéromoteur n'est pas prédictible dans la théorie des perturbations lorsque le champ devient trop intense et qu'il s'agit de calculer le spectre ATI. De plus, à cette première caractéristique de l'ATI vient s'ajouter le fait que la probabilité d'ionisation ne suit plus la loi de puissance définie précédemment et qu'il est possible d'obtenir une probabilité d'ioniser à l'ordre N inférieure à celle à l'ordre $N+1$. L'ensemble de ces observations a permis de faire évoluer la théorie du processus ATI d'une description perturbative, où on aurait $P_{N+m}^{ATI} \propto \sigma_{N+m} \times I^{N+m}$, vers une description « non-perturbative », où l'interaction avec le champ est traitée intégralement sans développement à un ordre donné. Cette description permet, par exemple, de souligner l'importance de la rediffusion des électrons du continuum sur le potentiel ionique dû à l'action du champ oscillant. On peut montrer que le processus ATI possède, à basse énergie cinétique d'électron, un comportement de décroissance exponentielle, en termes de population des différents ordres, puis, que pour les ordres supérieurs à plus haute énergie cinétique, un plateau de probabilité d'ionisation apparaît. Notons que ce mécanisme est similaire à ce qu'il se produit dans la génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG pour « High Harmonics Generation ») que nous discuterons dans le Chapitre 2.1.2. Les ingrédients principaux de cette description théorique consistent à considérer un seul électron actif (SAE pour « Single Active Electron ») ionisé par effet tunnel (e.g avec une probabilité donnée par le modèle ADK³) dans un champ fort (SFA pour « Strong Field Approximation ») et à propager l'équation de Schrödinger associée aux états de Volkov ainsi produits dans le continuum en présence d'un champ laser. Cette théorie fonctionne bien

3. Modèle ADK (Ammosov, Delone, Krainov) donné dans [Ammosov et al., 1986] traitant l'ionisation tunnel pour un champs électromagnétique intense oscillant

dans le cadre des atomes, mais l'approximation SAE est très discutable pour les molécules ayant de nombreux électrons de valence relativement faiblement liés. De plus, la corrélation électronique et le mouvement nucléaire, induit par l'émission du photoélectron, ou le champ laser lui-même peuvent entraîner des modifications du spectre ATI mesuré autant en termes énergétiques qu'en termes de probabilité d'ionisation

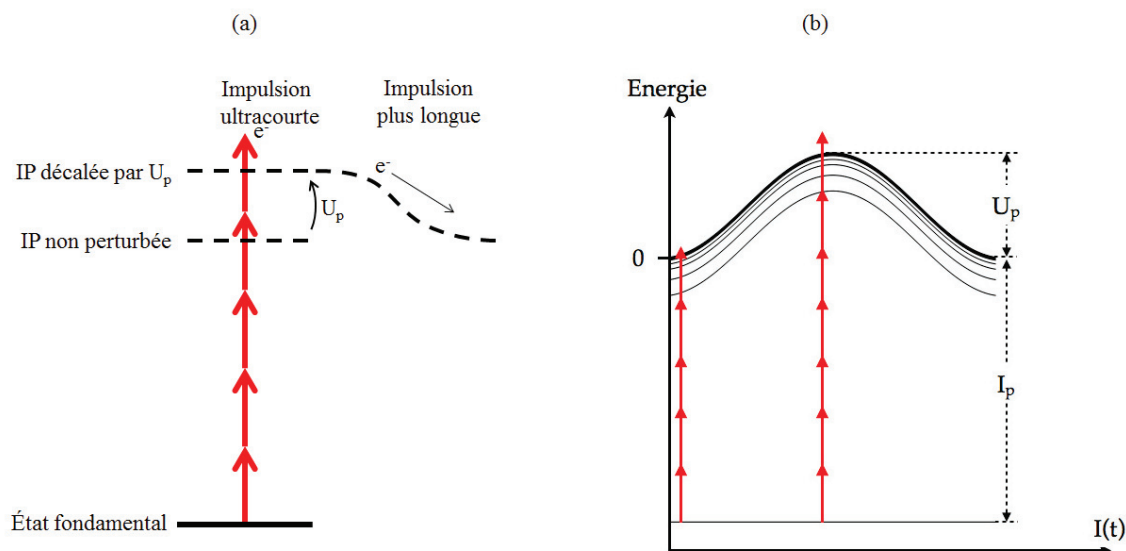


FIGURE 1.6 – (a) Effet du décalage pondéromoteur pour le processus ATI pour une impulsion ultracourte ou longue : le potentiel d'ionisation est augmenté par l'effet du champ électrique impliquant la nécessité d'augmenter l'énergie photonique absorbée pour qu'il y ait émission d'un électron dans le continuum. (b) Nous pouvons aussi remarquer que cet effet dépend du potentiel pondéromoteur instantané d'une impulsion induisant alors une perte de résolution spectrale au niveau expérimental.

Sur le plan expérimental, l'étude de l'ATI se fait par le biais d'impulsions laser femtosecondes focalisées sur le système d'intérêt en phase gazeuse. L'intensité laser que « ressentira » une molécule cible dépend donc à la fois de sa localisation spatiale dans la zone d'interaction (centre ou périphérie de la zone de focalisation) et du moment pendant lequel l'interaction se produit dans l'impulsion (milieu ou amont/aval de l'impulsion). Ces différences d'intensité se traduisent par des différences d'énergie pondéromotrice qui induisent alors des élargissements spectraux des pics ATI. Cependant, grâce à un moyennage et une pondération de ces effets, les spectres ATI des molécules nous permettent d'étudier le comportement des premiers états électroniques (HOMO, HOMO-1, HOMO-2) en champ laser intense (résonance, section efficace d'absorption, fragmentation induite) qui sont des points encore non-prévisibles théoriquement.

1.2.2.3 Ionisation à deux couleurs : utilisation en spectroscopie pompe-sonde

L'ionisation grâce à deux champs laser de fréquences différentes n'est pas forcément un processus qui requiert des intensités laser élevées mais, dans ce cas, les photons doivent avoir des énergies suffisantes⁴ pour que, une fois absorbés, leur somme dépasse le seuil d'ionisation : $\hbar\omega_1 + \omega_2 > I_P$. Une

4. En fait, cette technique nécessite tout de même une intensité laser non négligeable en amont pour produire les photons suffisamment énergétiques via des processus non-linéaires, par exemple dans des cristaux permettant la génération de seconde ou troisième harmoniques (SHG/THG) ou dans des gaz rare (HHG).

des utilisations principales de ce processus d'ionisation concerne la spectroscopie pompe-sonde. Cette activité de recherche à part entière a été démocratisée, à l'échelle de temps femtoseconde, par Ahmed Zewail dans les années 80 avec l'avènement de la femtochimie [Zewail., 2000]. Cette thématique a ensuite été étayée grâce au développement de la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps⁵. Le concept général consiste (i) à préparer, de manière résonnante, un paquet d'ondes excité avec une impulsion pompe d'énergie centrale $\hbar\omega_1$, (ii) à le laisser évoluer dans le temps et (iii) à venir sonder un instant donné de cette évolution temporelle avec une seconde impulsion suffisamment énergétique pour excéder le seuil d'ionisation. Ce principe est résumé dans la Figure 1.7.a et peut se formuler par (i-ii) l'état préparé évoluant avec le temps : $|\chi(\Delta t)\rangle = \sum_n a_n |\Psi_n\rangle e^{-\frac{iE_n\Delta t}{\hbar}}$ où les a_n correspondent aux amplitudes et phases de transition à un photon $\hbar\omega_1^{pompe}$ du fondamental $|g\rangle$ vers les états propres moléculaires excités $|\Psi_n\rangle$ d'énergie E_n , et (iii) le processus de sonde est une projection vers un état $|f_i\rangle$ du continuum donnant ainsi le signal différentiel :

$$S_i(\Delta t) = |\langle f_i | \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_{\omega_2}^{sonde}(\Delta t) | \chi(\Delta t) \rangle|^2 = \sum_n \sum_{m \leq n} |a_n b_n| |a_m b_m| \cos(\Delta t(E_n - E_m)/\hbar + \phi_{nm}) \quad (1.10)$$

où les b_n sont les amplitudes de transition à un photon d'énergie $\hbar\omega_2^{sonde}$ entre les états $|\Psi_n\rangle$ et l'état $|f_i\rangle$ et les ϕ_{nm} définissent les termes de phase intervenant dans le processus de population initial des différents états. Ainsi, nous voyons ressortir des modulations du signal en fonction du délai Δt , entre les deux impulsions pompe et sonde, aux fréquences $\frac{E_n - E_m}{\hbar}$ qui correspondent aux battements quantiques à plusieurs niveaux, autrement dit, à un paquet d'ondes moléculaire (électronique + nucléaire) évoluant dans le temps entre ces états excités. Notons que ce battement entre états préalablement excités ne peut avoir lieu que si l'état final permet de faire interférer ces états intermédiaires lors du processus de sonde, autrement dit, il n'est observable que pour les états dont les coefficients de transition vers le continuum b_n sont non-nuls. Le choix de $|f_i\rangle$ comme un état du continuum de type $|\psi_{cation}\rangle|\psi_{e-}(KER_e-)\rangle$ est alors avantageux car il permet, si l'énergie de photon sonde est suffisamment élevée, de toujours autoriser la transition ($b_n \neq 0$) et donc d'avoir un processus de sonde complet. De plus, avec un détecteur adéquat, cela permet de résoudre énergétiquement et temporellement l'évolution des différents niveaux peuplés puisque les électrons émis auront l'énergie cinétique : $KER_n = \hbar\omega_2 + E_n - IP$ et que le nombre final de d'électrons détectés à cette énergie dépendra de la population de l'état sondé à un délai Δt après l'instant d'excitation. En particulier, la force de la spectroscopie pompe-sonde de photoélectrons réside dans la possibilité de sonder des états « obscurs » à la première excitation, i.e. en dehors de la zone Franck-Condon de l'impulsion pompe, qui sont peuplés lors de l'évolution du paquet d'ondes moléculaire. Ce mécanisme est illustré dans la Figure 1.7.b. où un état α est initialement peuplé puis évolue vers un état β (e.g. par couplages non-adiabatiques), puis, l'énergie du photon de sonde permet la projection dans des états cationiques α^+ ou β^+ qui induisent respectivement des énergies cinétiques de photoélectrons différentes ϵ_1 ou ϵ_2 . La spectroscopie pompe-sonde permet donc de comprendre les processus de transfert de population entre états excités sur des échelles temporelles de l'ordre de la durée des impulsions : plus elles seront courtes, plus la

5. Albert Stolow est un des précurseurs de cette méthode de spectroscopie pompe-sonde et, dans ce paragraphe, je vais me référer à une explication détaillée de celle-ci donnée dans [Stolow., 2003].

résolution temporelle sera précise mais cela au détriment de la résolution énergétique (excitation de nombreux états en même temps dû à un l'élargissement spectral des impulsions).

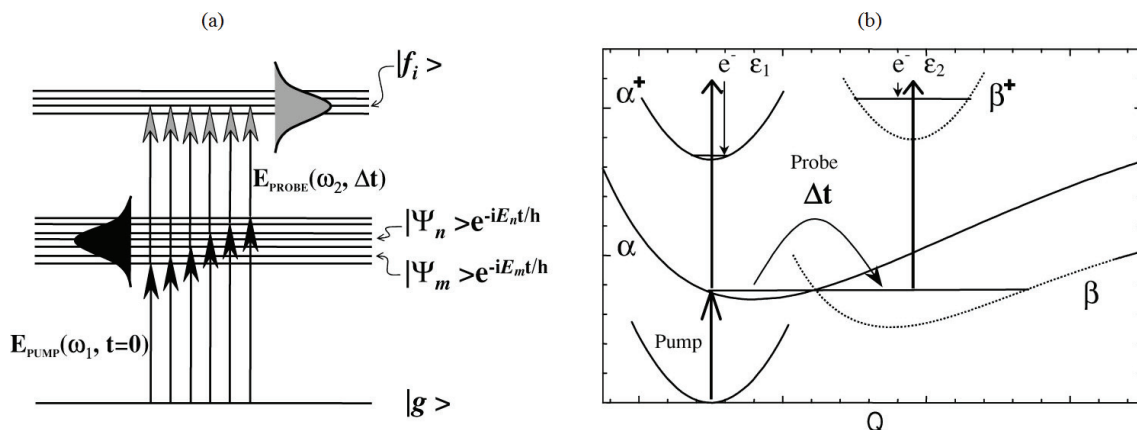


FIGURE 1.7 – (a) Schéma de principe de la spectroscopie pompe sonde (cf. texte pour les détails). (b) Résolution de mécanismes de type relaxation non-adiabatique d'états excités dans le cas où les états cationiques sont suffisamment distincts énergétiquement. Figures issues de [Stolow., 2003].

Pour avoir accès aux dynamiques des états excités, il s'agit alors d'utiliser l'ionisation à deux couleurs et, pour comprendre les premiers instants de la dynamique électronique et nucléaire, il est nécessaire de développer des sources d'impulsions lasers femtosecondes et attosecondes. On peut ensuite imaginer différents schémas de spectroscopie pompe-sonde utilisant des couples d'impulsions qui permettent au système préparé par l'impulsion pompe d'excéder son seuil d'ionisation grâce à l'impulsion sonde. Par exemple, dans les chapitres 3 et 4, nous étudierons l'évolution d'états cationiques moléculaires préparés par une impulsion énergétique UVX et sondés par une impulsion IR.

Bibliographie

- [Agostini et al., 1968] Agostini, P., Barjot, G., Bonnal, J. F., Mainfray, G., Manus, C., and Morrellec., J. (1968). Multiphoton ionization of hydrogen and rare gases. *J. Quant. Elec.*, 129 :5.
- [Agostini et al., 1979] Agostini, P., Fabre, F., Mainfray, G., Petite, G., and Rahman., N. K. (1979). Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 42 :1127.
- [Ammosov et al., 1986] Ammosov, M. V., Delone, N. B., and Krainov., V. P. (1986). Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP.*, 64 :6.
- [Atkins and Friedman., 2005] Atkins, P. and Friedman., R. (2005). Molecular quantum mechanics - fourth edition. *Exford University press*.
- [Bak and Linderberg., 1990] Bak, K. L. and Linderberg., J. (1990). Nonadiabatic ab initio calculations of eigenfunctions and energies for the 2s,3d-triplet complex of molecular hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 92 :3668.
- [Bisgaard et al., 2004] Bisgaard, C. Z., Poulsen, M. D., Péronne, E., Viftrup, S. S., and Stapelfeldt, H. (2004). Observation of enhanced field-free molecular alignment by two laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :173004.
- [Born and Oppenheimer., 1927] Born, M. and Oppenheimer., J. R. (1927). On the quantum theory of molecules. *Ann. Physik.*, 84 :458.
- [Cederbaum et al., 1980] Cederbaum, L. S., Domcke, W., Schirmer, J., and von Niessen., W. (1980). Many-body effects in valence and core photoionization of molecules. *Physica Scripta*, 21 :481–491.
- [Christensen et al., 2014] Christensen, L., Nielsen, J. H., Brandt, C. B., Madsen, C. B., Madsen, L. B., Slater, C. S., Lauer, A., Brouard, M., Johansson, M. P., Shepperson, B., and Stapelfeldt, H. (2014). Dynamic stark control of torsional motion by a pair of laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 113 :073005.
- [Condon., 1926] Condon., E. (1926). A theory of intensity distribution in band systems. *Phys. Rev.*, 28 :1182.
- [Deleuze et al., 2003] Deleuze, M. S., Claes, L., Kryachko, E. S., and François., J.-P. (2003). Benchmark theoretical study of the ionization threshold of benzene and oligoacenes. *J. Chem. Phys.*, 119 :3106.
- [Fock., 1930] Fock., V. (1930). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik.*, 61 :126–148.
- [Franck., 1925] Franck., J. (1925). Elementary processes of photochemical reactions. *Faraday Discuss.*, 536.
- [Friedrich., 1994] Friedrich., H. (1994). Theoretical atomic physics. *Springer Book*.
- [Hohenberg and Kohn., 1964] Hohenberg, P. and Kohn., W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864.
- [Keldysh., 1965] Keldysh., L. V. (1965). Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *J. Exptl. Theoret. Phys.*, 47 :1945–1957.

- [Kohn and Sham., 1965] Kohn, W. and Sham., L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :1133.
- [Koopmans., 1934] Koopmans., T. (1934). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den, einzelnen elektronen eines atoms. *Physica.*, 104.
- [Lennard-Jones., 1929] Lennard-Jones., J. E. (1929). The electronic structure of some diatomic molecule. *Trans. Faraday Soc.*, 25 :668.
- [Museth et al., 1994] Museth, K., Biling, G. D., and Linderberg., J. (1994). The full quantum mechanical three body problem of H_2^+ . *Book Chapter and Parallel Scientific Computing and J. Dongarra and J. Wasniewski.*, 879 :383–391.
- [Pattard and Burgdörfer., 2001] Pattard, T. and Burgdörfer., J. (2001). Half-collision model for multiple ionization by photon impact. *Phys. Rev. A*, 64 :042720.
- [Poliakoff and Lucchese., 2006] Poliakoff, E. D. and Lucchese., R. R. (2006). Evolution of photoelectron–vibrational coupling with molecular complexity. *Phys. Scr.*, 74 :C71–C79.
- [Roca-Sanjuán et al., 2006] Roca-Sanjuán, D., Rubio, M., Merchán, M., and Serrano-Andrés., L. (2006). Ab initio determination of the ionization potentials of DNA and RNA nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 125 :084302.
- [Schneider et al., 2002] Schneider, T., Chocian, P. L., and Rost., J.-M. (2002). Separation and identification of dominant mechanisms in double photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :073002.
- [Stolow., 2003] Stolow., A. (2003). Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54 :89–119.
- [Voronov et al., 1965] Voronov, G. S., Delone, G. A., and Delone., N. B. (1965). Multiphoton ionization of hydrogen molecule in strong electric field of ruby laser emission. *JETP Lett.-USSR.*, 2 :237.
- [Wigner., 1955] Wigner., E. P. (1955). Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift. *Phys. Rev.*, 98 :145.
- [Zewail., 2000] Zewail., A. H. (2000). Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :2586–2631.

Chap. 2

Outils expérimentaux et concepts associés pour l'étude de processus ultrarapides dans des molécules complexes

Sommaire

Introduction	34
2.1 Outils d'optique ultra-rapide et techniques associées	34
2.1.1 Impulsions femtosecondes générées dans l'IR/Visible	34
2.1.2 Impulsions attosecondes générées dans le VUV-UVX	36
2.1.2.1 Source HHG	36
2.1.2.2 Du spectre HHG aux impulsions attosecondes	38
2.1.2.3 Caractérisation RABBITT des APT UVX	39
2.1.2.4 Pompe-sonde attoseconde sur la ligne de lumière de l'ILM . . .	40
2.2 Accès aux observables expérimentales	44
2.2.1 VMIS : un imageur de vecteurs vitesses	44
2.2.1.1 Description technique du VMIS	45
2.2.1.2 Modes de fonctionnement du VMIS	46
2.2.1.3 Inversion et paramètre angulaire	49
2.2.2 Développement d'une station transportable pour la spectroscopie atto- seconde	52
Finalité des études en spectroscopie pompe-sonde dans des systèmes complexes à l'aide du VMIS	54
Bibliographie	56

Introduction

Dans ce chapitre, je vais présenter les outils expérimentaux que j’ai utilisés dans le but d’étudier les dynamiques photo-induites d’états excités de systèmes complexes. Dans un premier temps, j’exposerai les outils d’optique ultra-rapide permettant de sonder les phénomènes de physique moléculaire de l’échelle picoseconde jusqu’à l’attoseconde. Dans une seconde partie, nous verrons que le choix de l’observable expérimentale est cruciale à la compréhension des mécanismes ultra-rapides et je présenterai les dispositifs de spectrométrie couplés à des sources moléculaires que nous avons développés pour ces études. Cette partie sera étayée de nombreux résultats, obtenus au cours de cette thèse, pour lesquels je n’ai pas détaillé l’interprétation afin de ne pas brouiller le message principal.

2.1 Outils d’optique ultra-rapide et techniques associées

Que ce soit concernant les processus ATI ou la spectroscopie pompe-sonde résolue en temps, les impulsions lasers femtosecondes amplifiées sont les outils de base de la physique ultra-rapide. La technologie associée a véritablement émergé dans les années 80 et elle a progressé très rapidement à travers les nombreux champs de recherche fondamentale (génération d’impulsions attosecondes, fusion nucléaire, etc..) ou d’applications sociétales et industrielles (chirurgie oculaire, micro-usinage, etc.) qu’elle a engendrés. Aujourd’hui, des systèmes commerciaux permettent de délivrer des impulsions femtosecondes intenses à un taux de répétition de l’ordre du kilohertz et capables d’atteindre, une fois focalisées, des intensités supérieures à $10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$, autrement dit, suffisamment hautes pour déclencher l’ensemble des processus énoncés dans le chapitre précédent. Les mécanismes « non-perturbatifs », tels que la HHG, sont possibles en exploitant ces impulsions avec des outils d’optique ultra-rapide adaptés mais, à cause de leur haute non-linéarité, ces sources restent hautement instables et difficiles à contrôler, et nécessitent donc une stabilité expérimentale suffisante pour être utilisées, par exemple, comme source d’impulsions attosecondes. Dans cette partie, nous présenterons la ligne de lumière de Lyon dont la partie UVX a été installée en juillet 2014 et que nous avons développée activement jusqu’à présent. En particulier, je détaillerai la production et la caractérisation des impulsions femtosecondes/attosecondes et l’interféromètre utilisé pour les mesures pompe-sonde.

2.1.1 Impulsions femtosecondes générées dans l’IR/Visible

Nous avons acquis en 2012 une chaîne laser commercial COHERENT[®] qui débute par un oscillateur MICRA[®] délivrant des impulsions d’énergie $E \approx 5 \text{ nJ}$, de longueur d’onde centrale $\lambda_0 \approx 805 \text{ nm}$, de largeur de bande $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 85 \text{ nm}$ (FWHM pour « Full Width at Half Maximum ») à un taux de répétition de 80 MHz. Les paramètres de l’impulsion sont caractérisés en temps réel et nous permettent d’estimer le moment où le système a atteint son régime de stabilité (30 minutes après démarrage). Cet oscillateur fonctionne en « mode-locking » passif et n’est pas stabilisé en phase au niveau du champ électrique par rapport à l’enveloppe (non CEP-stabilisé), ce qui peut se traduire par un champ instantané de la forme :

$$E_k(t) = \sum_i^{N_{modes}} G(\omega_i) \times \cos(\omega_i t + \phi(\omega_i) + \theta_k^{CEP}) \quad (2.1)$$

où G est la fonction de bande passante de l'oscillateur (gaussienne centrée en $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ de largeur $\Delta\omega$), $\phi(\omega_i)$ est la phase associée au mode i et θ_k^{CEP} est la phase CEP qui, dans notre cas est différente entre deux impulsions k et k' . Une impulsion est considérée en limitée de Fourier si la phase spectrale est linéaire, i.e. $\phi(\omega) = a\omega + b$ et la durée d'impulsion est dans ce cas $\tau_{impulsion} \approx 0,441 \frac{2\pi}{\Delta\omega}$. Dans le cas où l'impulsion est étirée, des ordres supérieurs sont présents dans la phase spectrale et nous parlons d'une impulsion « chirpée ». C'est notamment la première étape nécessaire pour amplifier l'énergie des impulsions au-delà de la limite de claquage des cristaux Ti :Sa de notre amplificateur LEGEND ELITE DUO®. Celui-ci fonctionne sur la stratégie CPA (« Chirped Pulse Amplification ») et permet, grâce à deux étages d'amplification et une étape de re-compression, d'obtenir des impulsions d'énergie $E \approx 2$ mJ, de durée $\Delta\tau \approx 25$ fs ($\Delta\lambda \approx 50$ nm centré sur $\lambda_0 \approx 800$ nm) à un taux de répétition de 5 kHz. Plusieurs outils nous permettent d'évaluer les performances du laser. En particulier, nous utilisons deux méthodes de caractérisation d'impulsion : un autocorrélateur (Fig. 2.1.a) et un dispositif « chirp-scan » (Fig. 2.1.b) [Loriot et al., 2013] ainsi qu'une méthode de caractérisation du profil spatio-spectral du faisceau (Fig. 2.1.c). De plus, notre étroite collaboration avec COHERENT® nous permet d'améliorer en permanence la stabilité globale du système laser (pointé, durée, énergie etc.) qui est un paramètre crucial pour les mesures pompe-sonde et la HHG.

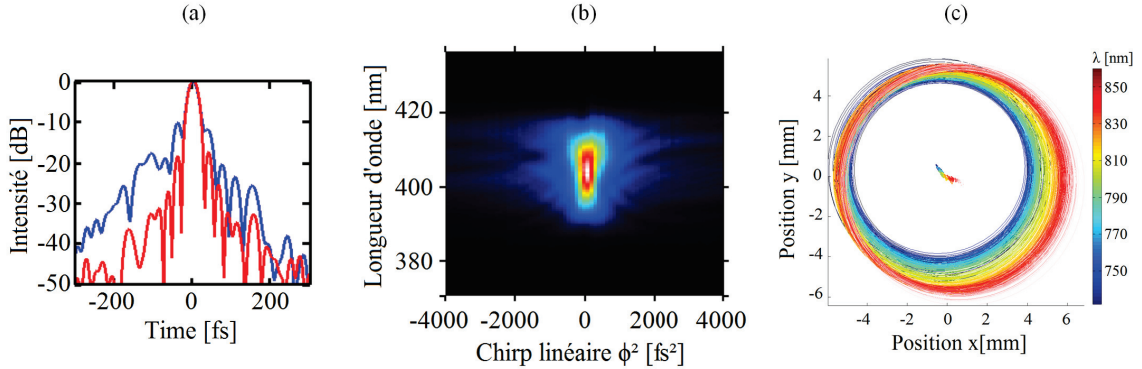


FIGURE 2.1 – (a) Mesure à l'autocorrélateur de la durée l'impulsion : la courbe bleue et la courbe rouge correspondent respectivement à une mesure avant compression et une mesure après rectification de l'ordre 3 du chirp. (b) Mesure « chirp-scan » de l'impulsion qui permet aussi de retrouver la phase spectrale. (c) Mesure du profil spatio-spectral du faisceau collimaté : pour chaque cercle le rayon correspond à la largeur du waist à $1/e^2$ pour chaque longueur d'onde.

Nous avons aussi la possibilité de post-compresser ces impulsions en les couplant à une fibre creuse, dont la longueur est de l'ordre du mètre, le rayon interne est de l'ordre de la centaine de microns et l'intérieur est rempli avec un gaz rare comme de l'hélium ou du néon (Fig. 2.2.a). Il s'y produit alors une compétition entre différents processus non-linéaires (auto-modulation de phase, auto-focalisation, ionisation, auto-raïdissement, etc.) qui va permettre d'augmenter la largeur de bande spectrale de l'impulsion (Fig. 2.2.b), cela au détriment des ordres supérieurs ($\phi^{(2)}$, $\phi^{(3)}$) de la phase spectrale (donc de la durée). Il s'agit alors d'utiliser une batterie de « miroirs chirpés »

capables de corriger le chirp positif introduit pour re-compresser l'impulsion au plus proche de la limite de propagation (Fig. 2.2.c). Le dispositif possède une capacité de conversion énergétique de l'ordre de 40 % et permet d'obtenir des impulsions de durée de l'ordre de 5 à 7 fs pour un élargissement spectral de l'ordre de 250 nm.

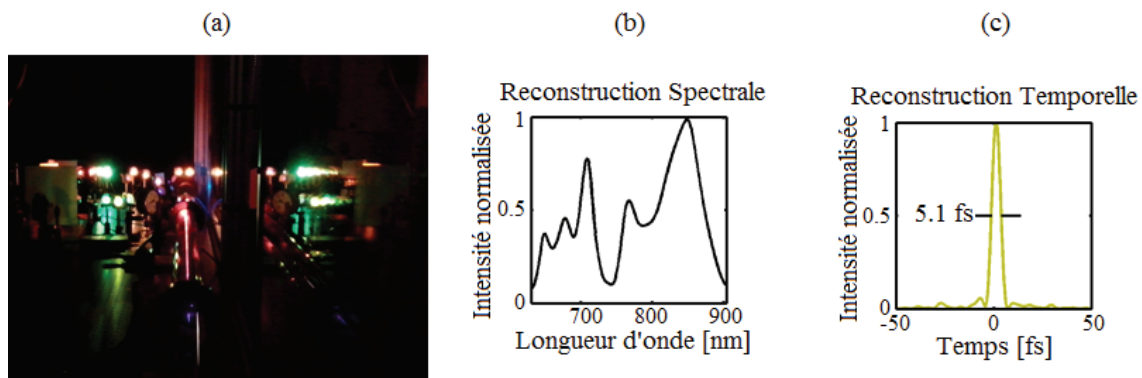


FIGURE 2.2 – (a) Photo du système de post-compression en fonctionnement, (b) élargissement spectral et (c) reconstruction temporelle de l'impulsion post-compressée ($\Delta\tau_{FWHM} \approx 2$ cycles optiques).

2.1.2 Impulsions attosecondes générées dans le VUV-UVX

Afin d'étudier les états cationiques excités des molécules neutres ionisées par impulsions femtosecondes UVX, nous avons développé une source de génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG) à travers une collaboration avec Eric Constant (CELIA). Nous avons caractérisé cette source HHG et nous avons développé et stabilisé un interféromètre UVX+IR associé afin (i) de vérifier la production de trains d'impulsions attosecondes (APT pour « Attosecond Pulse Train ») grâce à la technique RABBITT [Paul et al., 2001] (« Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions ») et (ii) de réaliser nos mesures UVX-pompe IR-sonde (cf. Chapitre 3.3.3). Nous présenterons en particulier les différents résultats sur cible atomique obtenus pour illustrer les performances de notre dispositif pompe-sonde.

2.1.2.1 Source HHG

La découverte de la HHG [Ferry et al., 1988, McPherson et al., 1987] s'est produite dans la continuité du domaine de recherche ouvert sur l'ATI et elle a eu un impact fort dans la communauté de la physique ultra-rapide. Le principe de celle-ci peut être décrit par un modèle semi-classique dit « modèle à trois étapes » dans l'approximation d'un seul électron actif provenant d'un potentiel atomique, et en présence d'un champ fort polarisé linéairement [Corkum., 1993, Schafer et al., 1993]. Ce modèle à trois étapes est décrit par : (1) une ionisation tunnel à travers le potentiel coulombien abaissé par le potentiel instantané du laser, (2) un gain d'énergie cinétique, E_k , pour l'électron émis dans le continuum et guidé par le champ électrique oscillant, (3) une possibilité de recombinaison de l'électron sur le cœur ionique en émettant un photon dont l'énergie correspond à : $h\nu = E_k + I_p$ où I_p est le potentiel d'ionisation de l'atome. Dans ce modèle, nous pouvons retrouver que seules des trajectoires spécifiques (dénommées courtes ou longues) de l'électron autorisent

ce processus et impliquent que l'énergie maximale transférée au photon après recombinaison est $E_{h\nu}^{cutoff} = I_p + 3,17U_p$. Par exemple, avec une HHG dans le Krypton ($I_p = 14$ eV) et une intensité de 10^{14} W.cm $^{-2}$ ($U_p \approx 6$ eV), le cut-off est atteint pour $E_{h\nu}^{cutoff} \approx 33$ eV. De plus, les trajectoires considérées pour la HHG correspondent à des instants spécifiques d'ionisation et de recombinaison dans le champ électrique oscillant générateur impliquant alors une émission du rayonnement UVX à chacun de ses demi-cycles optiques. Les interférences constructives des champs UVX rayonnés tout au long de l'impulsion génératrice sélectionnent ainsi les ordres impairs des hautes harmoniques (HHs) : $E_{HH_k} = k\omega = (2N + 1)\omega$ où, spectralement, l'intensité des HHs émises comporte une partie exponentiellement décroissante à basse énergie ($\leq HH[11 - 13]$), représentative du régime perturbatif puis un plateau d'intensité environ constante jusqu'à l'énergie de coupure ($E_{h\nu}^{cutoff}$) où elle chute de nouveau de manière exponentielle. La modélisation entièrement quantique du phénomène [Lewenstein et al., 1994] reprend les ingrédients énoncés pour l'ATI et autorise des trajectoires plus énergétiques que dans le modèle semi-classique, modifiant alors l'énergie du cutoff en $E_{h\nu}^{cutoff} = I_p \times F(\frac{I_p}{U_p}) + 3,17U_p$ où F est une fonction décroissante supérieure à 1 pour $\frac{I_p}{U_p} > 4$. La généralisation de ce modèle à des cas plus complexes, comme celui des molécules ou à des champs électriques particuliers (e.g. non-symétriques ou polarisé en forme de « rosette triple »), montre qu'il est aussi possible de générer des harmoniques paires ou les multiples de 3 [Kfir et al., 2014].

Le concept général est décrit dans le cas d'un atome isolé, cependant, en pratique, nous disposons d'un milieu dense de gaz rare disposant de nombreux émetteurs qu'il s'agit de mettre en phase afin de maximiser le flux UVX. En fait, l'accord de phase macroscopique dépend de plusieurs paramètres en compétition (pression du gaz, longueur d'interaction, forme temporelle de l'impulsion, position du point focal dans le milieu, etc.) qui induisent une distribution spatiale de l'émission d'harmoniques hautes soit colinéaire, soit désaxée, par rapport à l'axe de propagation [Balcou et al., 1997]. Cette caractéristique macroscopique est aussi reliée à la trajectoire quantique de l'électron et une sélection spatiale du faisceau UVX nous permet de choisir quel type de trajectoire doit être privilégié. Par analogie avec la post-compression, la HHG est un phénomène extrêmement non-linéaire qui est extrêmement sensible et donc qui s'optimise de manière itérative. Dans notre cas, nous focalisons le faisceau générateur avec une lentille de 30 cm de focale dans une cellule de gaz rare de 5 mm de longueur percée par le laser et nous optimisons le flux UVX en jouant sur les propriétés spatiales du faisceau en amont ainsi que sur la position longitudinale de la lentille de focalisation. Nous avons caractérisé notre système en effectuant des mesures de spectres d'HHs en fonction, par exemple, des paramètres de pression de gaz et de positionnement de focalisation (Fig. 2.3). De plus, ce type de mesure a été répété dans les différents gaz de génération (Xe, Kr, Ar, He) ainsi que pour différents paramètres d'intensité laser, de chirp d'impulsion génératrice, de longueur de cellule et de longueur d'interaction ($z_{Rayleigh}$) afin de trouver l'optimum de fonctionnement de notre système HHG. Ces mesures nous ont aussi permis d'explorer des conditions non optimales mais intéressantes comme, par exemple, la possibilité de ne produire majoritairement que deux HHs.

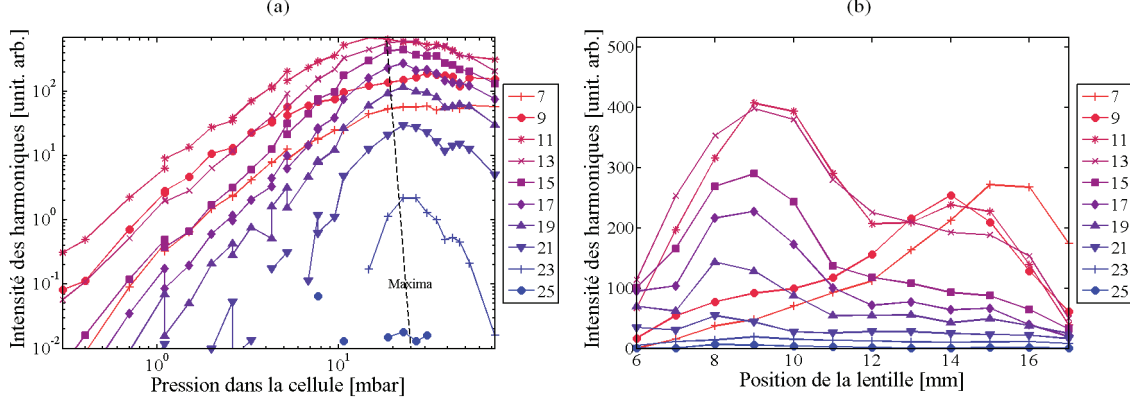


FIGURE 2.3 – Intensité des HHs en fonction (a) de la pression de krypton dans la cellule de gaz : un optimum est atteint autour de 22-23 mbar ; (b) de la position du foyer par rapport à la cellule (HHG dans l'argon) : il est possible de favoriser des HHs plutôt que d'autres.

2.1.2.2 Du spectre HHG aux impulsions attosecondes

Théoriquement, si nous reprenons l'Eq. 2.1 en considérant que les ordres d'harmoniques correspondent aux modes et en supposant que la phase spectrale est linéaire, alors la HHG nous permettrait d'avoir des trains d'impulsions espacées d'une demi période de l'impulsion génératrice et de durée $\Delta\tau = \frac{0,441h}{\Delta E}$, soit, par exemple, si $\Delta E = 6E_{h\nu_{IR}}$ (ce qui correspond à 3 harmoniques FWHM), nous obtenons une durée d'impulsion attoseconde $\Delta\tau \approx 200$ as. Cependant, la phase de chaque harmonique haute est déterminée par le temps d'excursion de l'électron dans le continuum puisque l'énergie cinétique accumulée dépend, en première approximation, du moment d'ionisation et de recombinaison de l'électron accéléré par le champ électrique générateur. Si on considère la HHG au niveau microscopique, la phase spectrale de ce mécanisme n'est pas linéaire et comporte un chirp presque « aléatoire » à cause des trajectoires courtes ou longues envisageables pour une même harmonique [Antoine et al., 1996]. Néanmoins, il a été montré qu'il est tout de même possible d'obtenir un train d'impulsions attosecondes dans ces conditions de génération en ne sélectionnant spatialement que la partie du faisceau correspondant majoritairement aux trajectoires courtes, par exemple, grâce à un diaphragme à iris. Dans ce cas, l'impulsion n'est tout de même pas en limite de Fourier car il reste un chirp non-nul lié à la phase d'excursion dans le continuum pour les différentes trajectoires courtes. Le contrôle de la phase et de l'amplitude des harmoniques hautes s'effectue alors à travers l'utilisation de filtres métalliques (Al, Tn, Sn, Zr etc..) ultrafins (~ 200 nm d'épaisseur) qui permettent de compenser le chirp restant et de sélectionner la gamme et l'amplitude des harmoniques présentes dans le spectre HHG [Lopez-Martens et al., 2005]. Ces filtres permettent aussi d'éliminer le faisceau IR co-propagatif pour ne garder que le train d'impulsions attosecondes inclus dans une enveloppe gaussienne femtoseconde, typiquement de durée du même ordre de grandeur que celle de l'impulsion génératrice (cf. 2.1.2.3 pour la caractérisation des APT).

La production d'impulsions attosecondes isolées (IAP pour « Isolated Attosecond Pulses ») est également envisageable si l'étape de recombinaison ne survient qu'une fois pendant l'intégralité de l'impulsion génératrice. La technique la plus utilisée est la porte de polarisation qui consiste à produire une impulsion ayant un champ électrique en grande partie polarisé circulairement

(pas de recombinaison possible ou largement réduite) mais possédant une fenêtre temporelle inférieure à un demi-cycle optique pendant laquelle le champ électrique est polarisé linéairement [Sansone et al., 2006, Sola et al., 2006]. Dans ce cas, le spectre UVX produit est large et extrêmement sensible à la phase du champ électrique par rapport à l’enveloppe de l’impulsion, c’est pourquoi ce type d’expérience nécessite une stabilisation CEP afin d’être reproductible en terme d’énergie et de durée. La génération d’IAP se fait aussi généralement avec des impulsions post-compressées afin de confiner temporellement l’énergie et le flux de photons et ainsi obtenir un taux de conversion suffisant pour une utilisation ultérieure (caractérisation, spectroscopie pompe-sonde, etc.). Les records actuels de durée d’impulsions attosecondes sont détenus par les groupes de Z. Chang (67 as, [Zhao et al., 2012]) et F. Krausz (80 as, [Goulielmakis et al., 2008]) et permettent ainsi d’aller sonder les premiers instants des dynamiques électroniques [Chini et al., 2014]. Pendant la campagne de mesure à Milan, j’ai eu l’opportunité de travailler avec un dispositif capable de générer de telles impulsions et nous permettant d’améliorer considérablement notre résolution temporelle. Le spectre UVX de ces impulsions est présenté dans la figure 2.4 et permettrait de générer des impulsions attosecondes quasiment isolées, composées d’une impulsion principale entourée de deux « ailes » si nous sommes en limite de Fourier.

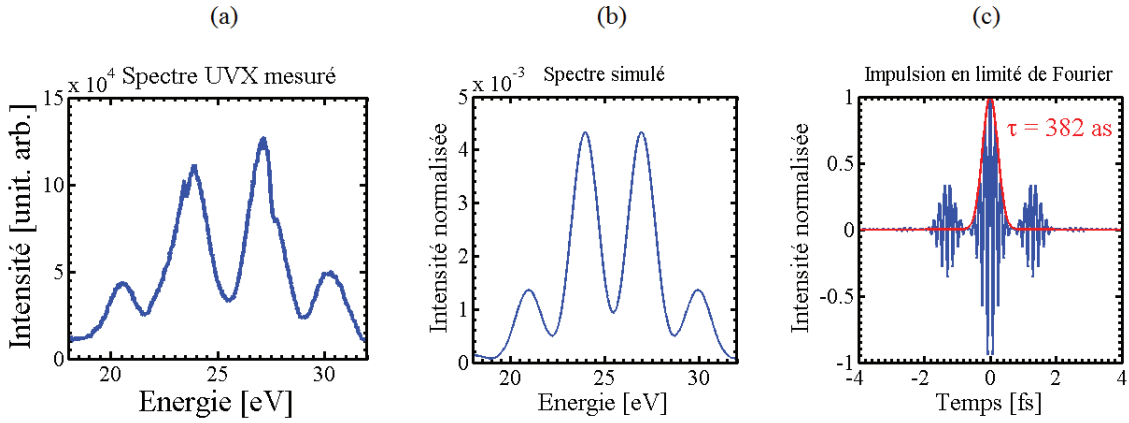


FIGURE 2.4 – (a) Spectre UVX mesuré sur la ligne de faisceau attoseconde de Milan et (b) son analogue théorique (avec $\lambda_0 = 780$ nm) permettant (c) de générer théoriquement une impulsion attoseconde quasiment isolée en supposant l’impulsion en limite de Fourier.

2.1.2.3 Caractérisation RABBITT des APT UVX

La production d’APT « sur cible » n’est véritablement validée que lorsque que nous pouvons le vérifier par une mesure telle que la caractérisation RABBITT [Paul et al., 2001]. Cette technique consiste à mesurer le spectre de photoélectrons résultant de l’ionisation d’un gaz rare, avec un APT et une réplique de son impulsion IR génératrice d’intensité faible ($\sim 10^{11}$ W.cm $^{-2}$), en fonction du délai entre les deux impulsions. Dans ce cas, les chemins quantiques liés à l’ionisation des photoélectrons par deux HHs d’ordre impair successives vont interférer à travers l’absorption ou l’émission d’un photon IR (Fig. 2.5.a). Ainsi, les photoélectrons résultant de l’interférence sont émis avec une énergie cinétique :

$$\epsilon_{k+1}^{SB} = \hbar\omega_k + \omega_{IR} - E^{(f)} = \hbar\omega_{k+2} - \omega_{IR} - E^{(f)} \quad (2.2)$$

où $E^{(f)}$ correspond à l'énergie et l'état cationique final peuplé et ces photoélectrons forment donc un pic satellite (« sidebands », SB) entre les deux HHs considérées. La formulation de la probabilité d'ioniser à une énergie ϵ_{k+1}^{SB} s'écrit alors [Dahlström et al., 2012] :

$$P_{\epsilon_{k+1}}^{SB} \propto |S_{f \leftarrow i}^{(a)} + S_{f \leftarrow i}^{(e)}|^2 = |S_{f \leftarrow i}^{(a)}|^2 + |S_{f \leftarrow i}^{(e)}|^2 + 2\Re\{S_{f \leftarrow i}^{(a)} * S_{f \leftarrow i}^{(e)}\} \quad (2.3)$$

où $S_{f \leftarrow i}^{(a)}$ et $S_{f \leftarrow i}^{(e)}$ représentent les amplitudes de transition à deux photons des chemins quantiques comptant pour l'absorption et l'émission d'un photon IR plus l'absorption de leur harmonique respective (i.e. ω_k et ω_{k+2}) et permettant l'émission d'un photoélectron d'énergie ϵ_{k+1}^{SB} . En outre, la phase de ces amplitudes est contrôlable par le délai Δt entre l'IR et l'HH impliquée dans la transition, et on a : $S_{f \leftarrow i}^{(a)} \propto E(\omega_{IR}) \propto e^{i\omega_{IR}\Delta t}$ et $S_{f \leftarrow i}^{(e)} \propto E(-\omega_{IR}) \propto e^{-i\omega_{IR}\Delta t}$. Ainsi, avec l'Eq. 2.3, nous obtenons directement que l'amplitude du signal de la SB_{k+1} oscille à une fréquence de $2\omega_{IR}$ en fonction du délai Δt . Plus généralement, l'amplitude du signal d'une SB s'exprime comme :

$$S_{k+1}^{SB} \propto \cos(2\omega_{IR}\Delta t + \Delta\phi_{k+1}^{HHs} + \delta_{pot}^{\epsilon_{k+1}}) \quad (2.4)$$

où $\Delta\phi_{k+1}^{HHs} = \phi(\omega_{k+2}) - \phi(\omega_k)$ est la différence de phase spectrale entre les deux HHs considérées et $\delta_{pot}^{\epsilon_{k+1}}$ est la phase liée au potentiel « vu » par le photoélectron lors de sa transition dans le continuum à une énergie donnée ϵ_{k+1}^{SB} . Pour les atomes, il existe des estimations de $\delta_{pot}^{\epsilon_{k+1}}$ via des calculs TDSE, alors, il est possible de déterminer $\Delta\phi_{k+1}^{HHs}$ pour chaque SB (Fig. 2.5.c), ce qui nous permet de remonter à une bonne évaluation de la phase spectrale de l'impulsion UVX, $\phi(\omega)$, et donc à l'aspect temporel de l'APT (Fig. 2.5.c). Remarquons que pour la plupart des espèces, $\delta_{pot}^{\epsilon_{k+1}}$ n'est pas une grandeur si triviale à calculer, par exemple, pour un potentiel moléculaire des effets plus subtils que dans le cas d'un potentiel coulombien peuvent apparaître. La variation de cette phase par rapport à l'énergie du photoélectron peut s'interpréter en terme de délai de photoionisation et correspondant à des durées de l'ordre de quelques dizaines d'attosecondes dans des cas atomiques [Dahlström et al., 2013]. En particulier, dans le Chapitre 3.3.3.3, nous étudierons ce phénomène dans une molécule complexe à travers une mesure RABBITT dans le naphthalène et nous verrons comment interpréter la phase extraite du signal de sidebands dans ce cas. En outre, nous avons effectué des mesures RABBITT de manière extensive dans différents gaz cibles afin de valider entièrement la capacité de production d'APT et de permettre une reconstruction complète de ce dernier avec son enveloppe (Fig. 2.6).

2.1.2.4 Pompe-sonde attoseconde sur la ligne de lumière de l'ILM

Le schéma de notre interféromètre UVX-IR est présenté dans la figure 2.7 et ce dispositif nous a permis de réaliser les mesures RABBITT précédentes ainsi que les mesures de dynamiques ultra-rapides dans des molécules carbonées complexes (cf. Chapitre 3.3.3.3). Le faisceau IR incident ($\lambda_0 = 800$ nm et $\Delta\lambda = 60$ nm, $\tau = 25$ fs, $E = 2$ mJ à un taux de répétition de 5 kHz) est séparé en deux bras. Le premier bras sert à générer le faisceau d'impulsions UVX qui est séparé, presque intégralement, du faisceau IR avec une première réflexion sur une lame en Nb_2O_5 , puis focalisé

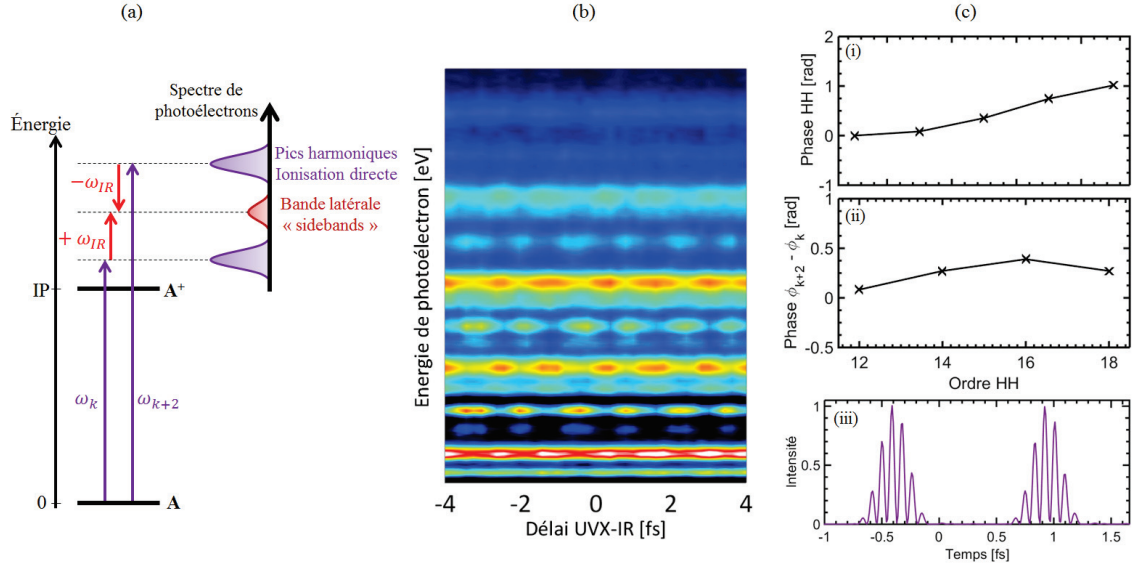


FIGURE 2.5 – (a) Principe de l'interférence de chemins quantiques menant à une SB lors de la technique RABBITT. (b) Mesure RABBITT typique dans le krypton (présence de spin-orbit splitting) avec une intensité IR de l'ordre de $10^{11} - 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ et une génération dans le xénon : la ligne en pointillé passe par le maximum des différentes SB et correspond à l'attochirp. (c) Reconstruction de l'APT en (i) extrayant la différence de phase entre les SB, (ii) retrouvant la phase de chaque harmonique, (iii) utilisant la mesure du spectre HHG pour simuler la forme des impulsions attosecondes sous l'enveloppe.

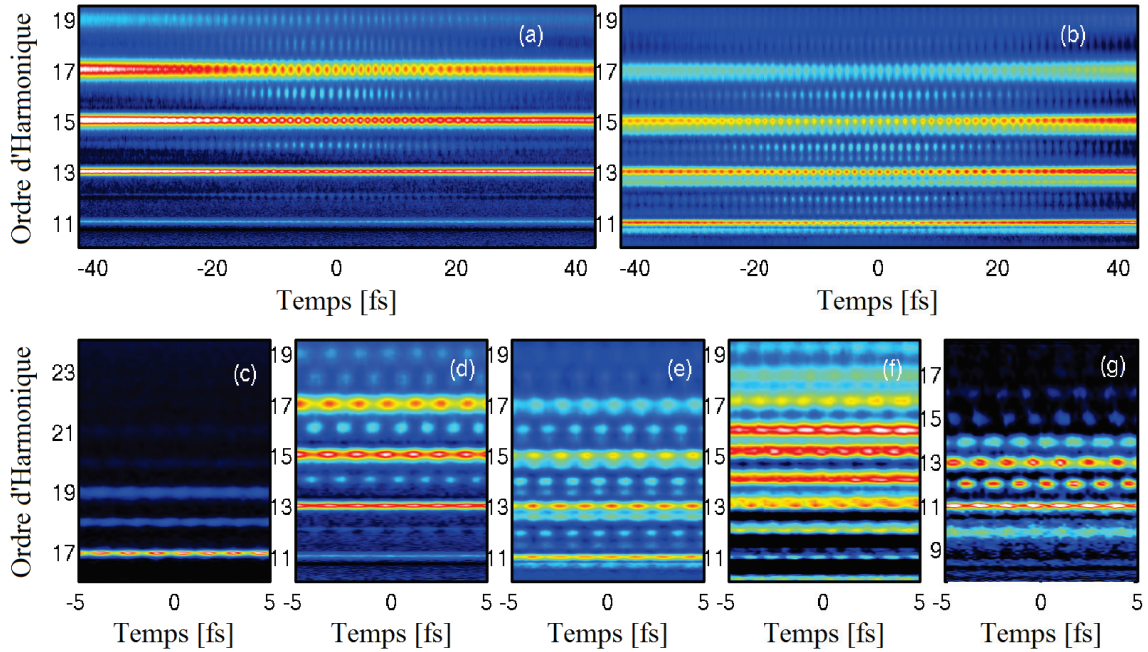


FIGURE 2.6 – Mesures RABBITT dans différents gaz de détection : (a) Ar, (b) Kr, (c) He, (d) Ar, (e) Kr, (f) N₂, (g) C₂H₂ (avec une HHG dans le Xe). Nous observons que dans les molécules des effets de déphasage importants apparaissent démontrant le potentiel de la mesure RABBITT.

par un miroir torique et le faisceau IR résiduel ainsi que des HHs basses (< 9) sont intégralement éliminés par un filtre métallique ultrafin (Al, $\Delta e = 200 \text{ nm}$). Le spectre UVX est mesuré par

un détecteur MCP + Phosphore + CCD lorsque le réseau de diffraction est mis en place sur le trajet UVX. Le second bras contient le faisceau IR (intensité contrôlable grâce à une $\lambda/2$ + polariseur) qui passe à travers une ligne à retard en transmission, composée de deux prismes d'angle faible (4°), puis, est focalisé par une lentille et, finalement, est recombinaison avec le faisceau UVX sur un miroir troué ($d_{\text{trou}} = 2 \text{ mm}$). Le délai entre les impulsions IR et UVX est contrôlé informatiquement et nous utilisons le faisceau IR résiduel du bras UVX ainsi qu'une ponction du bras IR dans un second interféromètre en parallèle afin de pouvoir rétroagir sur la ligne à retard en cas de dérive temporelle lente (sur l'échelle de la minute) d'une impulsion par rapport à l'autre.

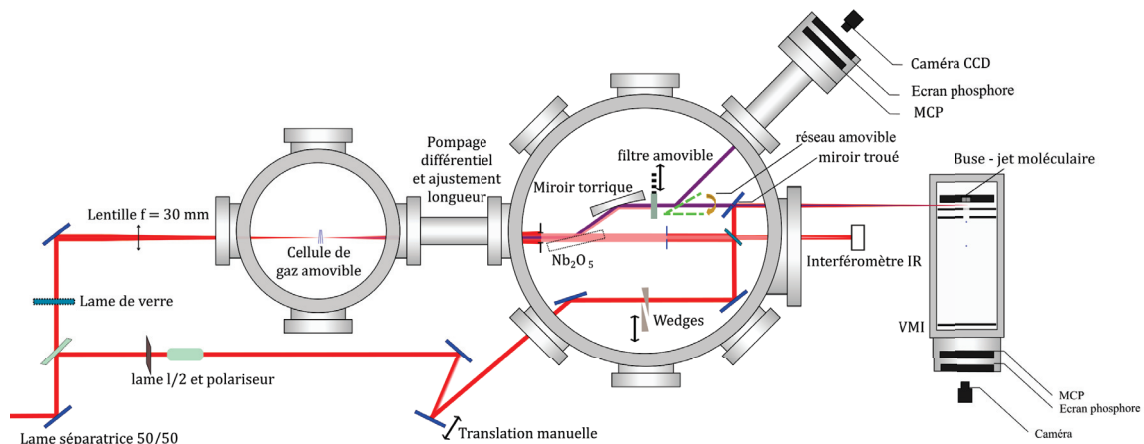


FIGURE 2.7 – Schéma de l'interféromètre UVX-IR installé à Lyon et permettant d'étudier en pompe-sonde des processus de l'échelle attoseconde à plusieurs centaines de femtosecondes (cf. texte pour la description).

L'avantage principal de ce système (chaîne laser + interféromètre) est sa compacité qui permet une bonne stabilité et un contrôle du délai avec une précision inférieure à 150 as. A l'aide d'un spectromètre VMI (« Velocity Map Imaging »), utilisé comme un temps de vol, connecté à l'interféromètre, nous avons testé la stabilité du dispositif en reproduisant l'expérience de P. Johnsson *et al.* [Johnsson *et al.*, 2007]. Celle-ci consiste à mesurer le taux d'ionisation de l'atome d'hélium en fonction du délai entre l'APT UVX et l'impulsion IR. Si l'interféromètre fonctionne dans des conditions correctes (stabilité, génération d'APT), le signal de rendement d'ion He^+ oscille à une fréquence de $2\omega_{\text{IR}}$ (Fig. 2.8.a). Physiquement, cette modulation peut s'expliquer comme l'effet instantané du champ électrique IR sur l'atome d'hélium en présence d'un APT. En effet, lorsque les impulsions attosecondes sont en phase avec les maxima (et donc aussi minima) du champ électrique IR, ce dernier abaisse la barrière de Coulomb de l'hélium, ce qui augmente ainsi la probabilité d'ionisation. Au contraire, lorsque les APT sont en phases avec les « zéros » du champ électrique, la barrière de Coulomb n'est pas modifiée et l'ionisation n'est donc pas améliorée. Ce processus serait donc plutôt perceptible lorsque le champ IR est intense et c'est aussi l'observation que nous avons effectuée (Fig. 2.8.a) bien qu'il apparaisse surtout une zone d'intensité IR pour laquelle cet effet est maximisé. Autrement dit, il doit aussi se produire d'autres phénomènes plus subtils liés à l'habillage de l'atome d'hélium par un champ IR trop intense (modification de l'absorption UVX). Ces résultats bruts démontrent la stabilité globale de notre système puisqu'ils n'ont pas été re-normalisés par rapport à une valeur de contrôle (énergie IR

ou rendement de tous les ions) et reste très satisfaisant en terme d'amplitude d'oscillation et rapport signal sur bruit. De plus, à travers cette expérience UVX-pompe IR-sonde sur l'hélium et en explorant les paramètres lasers, nous avons mis en évidence deux mécanismes remarquables sur l'échelle de temps femtoseconde (Fig. 2.8.b). A basse intensité laser IR, nous observons une dynamique de population transitoire du canal He^+ avec un temps de déclin supérieur à 500 fs. Cette dynamique pourrait être la signature de la relaxation d'états de Rydberg. En effet, l'HH15 ou l'HH13 pourrait exciter de manière résonnante des états de Rydberg de l'hélium dont la population initiale déclinerait en plusieurs centaines de femtosecondes (voir picosecondes), cela de manière radiative ou par transfert de population vers un état non-ionisable. En augmentant l'intensité IR, nous observons que (i) la dynamique précédente « se décale » vers des délais UVX-IR plus grands, que (ii) le signal deux couleurs s'estompe au niveau du délai zéro et que (iii) une dynamique de type « sonde-pompe » est déclenchée par l'impulsion IR pour des délais négatifs. L'augmentation de l'intensité IR semble donc directement modifier la probabilité d'absorption des photons UVX ce qui diminue considérablement le rendement d'ionisation de l'hélium lorsque les deux impulsions sont recouvertes. Ce type d'effet pourrait correspondre à un dressage, par l'IR, des états de Rydberg de l'hélium qui les rendrait transparent à l'absorption de photons UVX normalement résonnant avec ceux-ci [Ranitovic et al., 2011]. Une description théorique est néanmoins requise pour comprendre plus en détail la nature de cet effet et cela a été lancé au sein de notre collaboration avec le CELIA [Quintard., 2016].

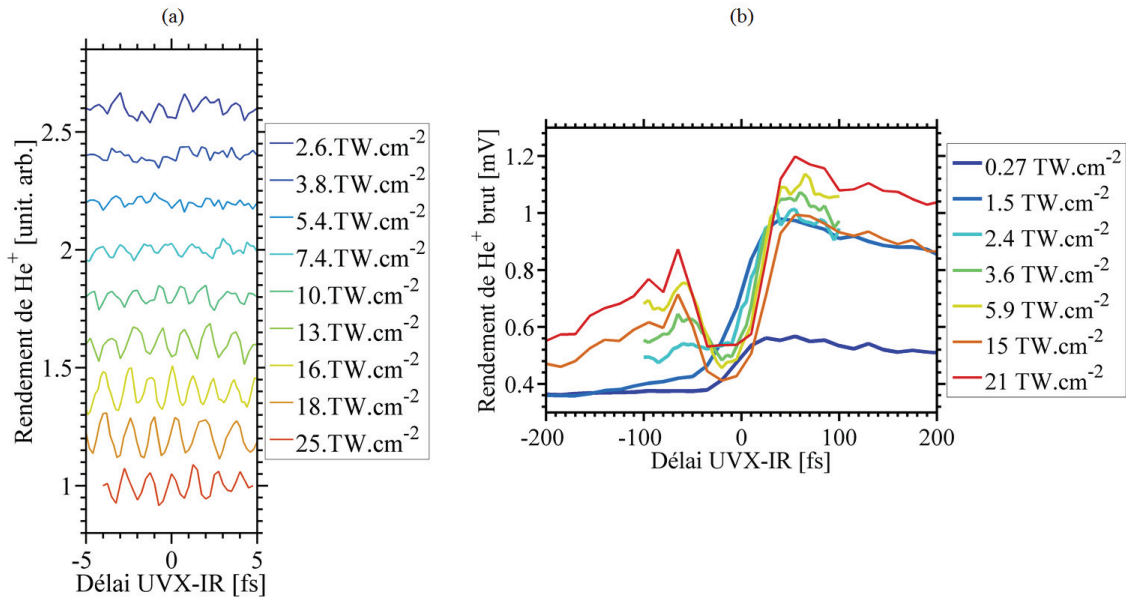


FIGURE 2.8 – (a) Rendement de l'ion He^+ en fonction du délai UVX-IR pour une HHG dans le xénon à différentes intensités IR. On observe des oscillations à $2\omega_{IR}$ du signal, plus marquées pour une intensité forte, et prouvant ainsi la stabilité globale de notre dispositif expérimental. (b) Signal pompe-sonde sur l'échelle femtoseconde faisant ressortir différents processus en compétition lorsque l'intensité de l'impulsion IR augmente.

Le dispositif d'optique ultra-rapide développé et utilisé pendant cette thèse a démontré son efficacité à travers la production d'HHs avec un flux significatif et une stabilité notable permettant d'effectuer des mesures jusqu'à l'échelle attoseconde. De plus, le système est suffisamment versatile pour effectuer des études en fonction des paramètres de génération ou des conditions lasers.

Grâce à la collaboration avec COHERENT[®], nous développons actuellement un système totalement stabilisé en CEP afin de pouvoir générer des IAP et ainsi avoir accès à des dynamiques approchant l'échelle d'une femtoseconde dans des systèmes complexes. Notons tout de même que, dans ce cas, le processus de HHG dans les gaz souffre d'un taux de conversion très faible ($\approx 10^{-6}$) et pourrait être limitant pour des études d'effets fins nécessitant une statistique de mesures importante. Dans cette optique, les infrastructures ELI (Extreme Light Infrastructure) offriront bientôt des caractéristiques hors normes capables de révolutionner ce type d'étude.

2.2 Accès aux observables expérimentales

L'interaction lumière matière étudiée nous donne accès à un ensemble d'observables qui sont mesurables grâce à différents spectromètres. Chacun de ces outils a des contraintes expérimentales à respecter afin d'obtenir des résultats exploitables dans un temps raisonnable. Au cours de cette thèse, j'ai principalement utilisé un spectromètre imageur de vecteurs vitesses (VMIS pour « Velocity Map Imaging Spectrometer ») qui, comparativement à un spectromètre en coïncidence (e.g. ColTRIMS pour « Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy »), est plus flexible en terme d'utilisation. En effet, l'avantage du VMIS est d'être moins limité en termes de « cibles » d'études puisqu'il est possible d'utiliser des molécules « chaudes » produites en phase gazeuse dont la zone d'interaction avec le faisceau est alors relativement étendue. De plus, la contrainte principale étant temporelle (perte de stabilité de l'interféromètre sur l'échelle de plusieurs heures), le VMIS permet aussi de pouvoir intégrer tout le signal d'ions ou d'électrons émis alors que, par exemple, les spectromètres en coïncidence nécessitent un nombre maximum d'événements par tir laser inférieur à 1, ce qui multiplie le temps de mesure par un ou deux ordres de grandeur. De la source laser jusqu'à l'interféromètre, la technologie actuelle n'est pas encore suffisamment stable (échelle du jour) pour envisager des mesures en coïncidence convenables de manière flexible. Un autre point crucial concerne la source de molécules et, dans notre cas, nous avons utilisé un four. Ce type de dispositif possède l'avantage de produire les molécules neutres en phase gazeuse avec une densité de matière relativement importante ($\sim 10^{12}$ molécules.cm⁻³) et de manière stable, contrairement aux sources de type vaporisation laser (moins stables, beaucoup moins compactes et difficile à opérer à 5 kHz, mais tout de même satisfaisantes en terme de densité moléculaire) ou de type électrospray (ions seulement et densité de matière de l'ordre de 10^8 molécules.cm⁻³). Nous avons donc choisi des dispositifs (spectromètres + sources de molécules) efficaces en raison de la complexité de la ligne d'impulsions ultra-rapides présente en amont. Dans cette partie, je présenterai le principe de fonctionnement du VMIS ainsi que la phase d'analyse nécessaire à l'exploitation des données mesurées avec ce spectromètre. De plus, je détaillerai le dispositif transportable que j'ai développé dans le but d'effectuer des campagnes de mesures sur des lignes de faisceaux d'impulsions ultracourtes UVX.

2.2.1 VMIS : un imageur de vecteurs vitesses

Dans le cadre de la photoionisation, l'énergie cinétique des électrons émis est : $\epsilon_{e-} = E_{photon} - E^{(i)}$ où E_{photon} est l'énergie effective apportée par l'impulsion lumineuse (i.e. soit un photon énergétique soit une excitation multiphotonique) et $E^{(i)}$ est l'énergie de l'état cationique i atteint lors de

la photo-excitation. Pour une photo-fragmentation, l'énergie cinétique des ions (ou neutre) dépend principalement du chemin dissociatif emprunté après la photo-excitation (dissociation en $1/r$, $1/r^2$, etc.). Ainsi, pour résumer, lors du processus de photoionisation (resp. photo-fragmentation), les électrons (resp. ions) sont éjectés dans le continuum avec une distribution énergétique et angulaire qui dépend de l'état initial du système ainsi que de la transition vers l'état final. La mesure de cette distribution est donc un moyen de remonter directement aux caractéristiques des états photo-excités ainsi qu'à la transition effectuée en connaissant les propriétés de l'excitation laser. Cette mesure n'est pas si simple car, lors de l'interaction, les particules sont émises avec une énergie de l'ordre de quelques électronvolts à quelques dizaines d'électronvolts, pour une photoionisation allant jusqu'à l'UVX, ce qui correspond à des vitesses de l'ordre de $v_{e^-} \approx 10^6$ m.s⁻¹ et $v_{ions} \approx 10^4$ m.s⁻¹. L'idée principale est donc de dévier les particules chargées, grâce à l'application d'un champ électrique constant extérieur, afin de les projeter sur un détecteur 2D et d'en extraire une mesure de la vitesse de celles-ci (i.e. de l'énergie) où la position d'impact serait caractéristique de la vitesse initiale. Cette vision fonctionnerait parfaitement si la zone d'interaction laser/matière était ponctuelle. Cependant, en pratique, cette-dernière est plutôt étendue (de l'ordre de $[0,5 \text{ mm}]^3$) et elle entraîne une perte de résolution conséquente au niveau de la détection 2D (souvent meilleure, de l'ordre de $[30 \text{ }\mu\text{m}]^2$). Le VMIS a été conçu pour remédier au mieux à cette problématique [Eppink and Parker., 1997] en utilisant un champ électrique inhomogène. C'est Christian Bordas qui développa l'imagerie de vecteurs vitesse de photoélectrons dans notre groupe, lequel a acquis, depuis plus de 20 ans, de fortes compétences concernant la maîtrise de ce spectromètre. Dans cette partie, je vais décrire le VMIS ainsi que son principe de fonctionnement de la mesure brute jusqu'à l'extraction de l'observable : la distribution de vecteur vitesse des particules.

2.2.1.1 Description technique du VMIS

De manière générale, la manipulation de particules chargées s'effectue à l'aide d'électrodes sous haute tension afin de dévier les ions ou les électrons en fonction de la polarité appliquée. Il est ainsi possible d'effectuer une analogie avec l'optique [Eppink and Parker., 1997] car, en choisissant une géométrie et des tensions spécifiques, ces électrodes peuvent se comporter comme des lentilles électrostatiques capables de focaliser des faisceaux de particules chargées. Dans notre cas, il est donc intéressant de détecter les particules chargées dans le plan de Fourier qui correspond alors à leur distribution de vecteur vitesse, où, en optique, cela correspondrait à la distribution des vecteurs d'onde. Les assemblages usuels pour effectuer cette opération se composent généralement de trois électrodes, dénommées Repousseur (« Repeller »), Extracteur (« Extractor ») et Masse (« Ground ») et d'un détecteur sensible en position. Initialement, les spectromètres conçus sur la base d'un schéma de type Wiley-McLaren (Fig. 2.9.a) servent à effectuer des mesures de temps de vol très précises car les électrodes, qui permettent l'extraction des particules chargées de la zone d'interaction, possèdent des grilles métalliques afin d'appliquer un champ électrostatique le plus homogène possible. L'amélioration apportée par A. Eppink et D. Parker, par rapport à ce dispositif, est, certes simple, mais considérablement efficace : cela consiste à supprimer les grilles métalliques. En effet, ces dernières ont le désavantage d'avoir un facteur de transmission réduit ($< 90\%$) et de dévier les particules chargées lorsqu'elles les traversent ce qui résulte en une perte de résolution lors de la détection en imagerie de vitesse. De plus, l'utilisation d'électrodes «

ouvertes » (sans grilles) permet d'ajuster simplement les surfaces d'équipotentielle au niveau de la zone d'interaction et donc d'utiliser ces électrodes comme des lentilles électrostatiques capables d'imager en un même point du détecteur toutes les particules qui ont le même vecteur vitesse initiale sur tout le volume de la zone d'interaction. Ainsi, notre VMIS (Fig. 2.9.b) possède ces trois électrodes, un tube de propagation et un détecteur, composé de deux galettes à micro-canaux (MCP), d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD contrôlée par un programme d'acquisition. L'ensemble est recouvert d'un écran en μ -métal protégeant les trajectoires des particules chargées du champ magnétique extérieur. Selon les tensions appliquées sur les électrodes Repeller et Extracteur, nous pouvons, non seulement, utiliser le VMIS pour réaliser de l'imagerie de vecteur vitesse mais, également, comme un spectromètre de masse ou un imageur spatial. Ainsi des couples de tensions vont définir les modes de fonctionnement du VMIS pour (i) l'imagerie de vecteurs vitesses (but premier du VMIS), (ii) le temps de vol et (iii) l'imagerie spatiale. Notons que ces couples de tensions dépendent fortement de la géométrie du VMIS et qu'il s'agit d'optimiser expérimentalement ces valeurs.

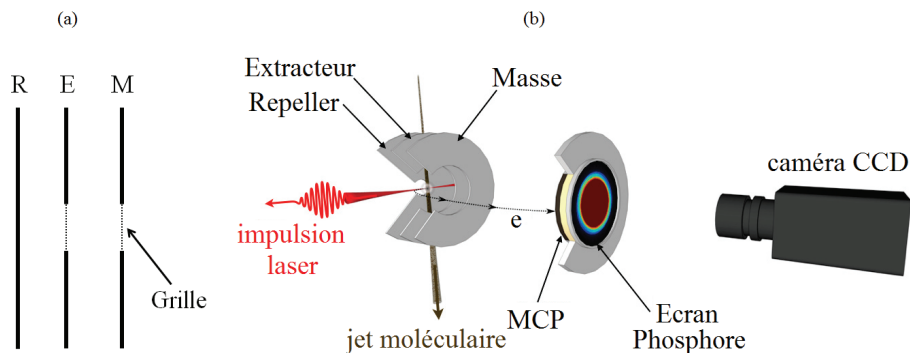


FIGURE 2.9 – (a) Schéma d'un assemblage de type Wiley-McLaren et (b) Schéma d'un VMIS (sans l'écran de μ -métal).

2.2.1.2 Modes de fonctionnement du VMIS

Le mode conceptuellement originel du VMIS est atteint pour un ratio entre les tensions de l'électrode de Repeller et d'Extracteur de l'ordre de $R_{ext/rep} \approx [0,7 - 0,8]$ ¹. Le principe est de créer un champ électrique inhomogène qui focalise en un même point du détecteur 2D toutes les particules chargées de même polarité et émises avec un vecteur vitesse initial identique, cela pour n'importe quel plan parallèle à celui du détecteur dans la zone d'interaction (tant que la zone n'est pas trop étendue). Les électrodes agissent ainsi comme une lentille électrostatique qui permet de faire l'image de la zone d'interaction dans le plan de Fourier de la lentille, en l'occurrence le détecteur. L'image acquise représente alors la projection sur un plan de la distribution 3D de vecteurs vitesse des particules. En particulier, elle correspond à la projection d'une sphère de vecteurs vitesse (Fig. 2.10.a) et nécessite donc une analyse spécifique, appelée inversion, afin de reconstruire la distribution initiale de vecteurs vitesses tridimensionnelle (cf. 2.2.1.3). Par exemple, si

1. Notons qu'en connaissant la géométrie exacte du VMI, nous pouvons déterminer, par exemple, via des simulations avec le logiciel SIMION[®], le ratio $R_{ext/rep}$ théorique optimal (e.g. dans l'Annexe.2, Fig.5.2). Il s'agit ensuite de l'optimiser expérimentalement étant donné que la géométrie finale de l'appareil ou la position de la zone d'interaction peuvent différer légèrement par rapport à la simulation.

nous nous plaçons dans le cas spécifique de la photoïonisation d'un atome vers un état cationique unique via une radiation monochromatique polarisée linéairement et correspondant à la transition d'un état s vers un état p, alors les photoélectrons émis dans le continuum ont une vitesse $\|\vec{v}\| = \sqrt{\frac{2(h\nu - I_p)}{m_e}}$ et une probabilité d'émission plus importante suivant l'axe de polarisation du laser. On détecte ainsi une projection de la sphère de vitesse 3D sur le détecteur MCP+Phosphore (Fig. 2.10.b). Dans ce cas, en première approximation, le rayon de la distribution annulaire mesurée est proportionnel à la norme de la vitesse des photoélectrons émis (donc à la racine carrée de leur énergie) et l'angle, θ , sur le détecteur correspond à l'angle de photoémission défini dans le plan parallèle au détecteur et par rapport à l'axe de polarisation du laser. Autrement dit, pour chaque distribution de type annulaire détectée avec un VMI dans ce mode de fonctionnement, il correspondra un état quantique et une transition particulière auxquels nous pouvons remonter grâce à l'observable de rayon et d'angle de détection. Ainsi, nous comprenons qu'en fonction de la cible d'étude (atome ou molécule) et du régime de photo-excitation (MPI/ATI, impulsion UVX HHG, etc.), la distribution de photoélectrons acquise contiendra différentes contributions simultanément qu'il est nécessaire de découpler grâce à l'opération d'inversion. Par exemple, sur la figure 2.10.c, nous avons tracé la distribution de vitesse de photoélectrons émis par du strontium dans un régime ATI pour différentes intensités IR. Nous observons une distribution en anneaux concentriques (pics ATI espacés de 1,5 eV) dont la distribution angulaire évolue avec l'intensité IR et semble spécifique à des transitions d'ordre supérieur de type $s \leftarrow p$ et $d \leftarrow p$ simultanément. Ces résultats ont été obtenus sur notre ligne femtoseconde à Lyon en Collaboration avec S. Cohen (Université de Ioannina) et un article est en préparation à ce sujet [Dimitriou et al., 2015]. Notons aussi que, dans cette thèse, j'ai utilisé le mode de fonctionnement du VMI surtout pour les photoélectrons, mais, originellement, le VMI a été utilisé pour étudier des processus de photo-fragmentation ($O^+ + O \leftarrow O_2$) où les ions gagnent suffisamment d'énergie cinétique pour que leur distribution soit mesurable. Nous avons effectué une mesure de ce type dans la molécule d'hydrogène (Fig. 2.10.d) qui consistait à observer le processus d'explosion coulombienne de H_2 dans un schéma UVX-pompe IR-sonde uniquement pour des délais où l'impulsion IR arrive après l'impulsion UVX.

Deux autres modes sont exploités en pratique sur un VMIS et ils fonctionnent avec des couples de tensions différents. Le mode temps de vol (ToF) fonctionne avec $R_{ext/rep} \approx 0,5$, ce qui permet d'accélérer les particules chargées de manière homogène jusqu'au tube de propagation libre. Ce principe (type Wiley-McLaren [Wiley and McLaren., 1955]) permet la séparation des ions en fonction du rapport de leur masse (M_{ion}) sur leur charge (Z), $\frac{M_{ion}}{Z}$, et grâce à leur temps de vol défini par : $\delta t_{ion} \approx Cste \times \sqrt{\frac{M_{ion}}{Z}} \times \frac{L}{\sqrt{U}}$, avec L la longueur de propagation libre et U le potentiel appliqué aux bornes des électrodes. Dans ce schéma de propagation, la dispersion du signal d'arrivée sur le détecteur est due à la distribution d'énergie initiale de l'ion considéré et à l'extension spatiale de la zone d'interaction. Néanmoins, ces contributions restent faibles (quelques dizaines de nanosecondes) comparées aux temps de vol usuels (de l'ordre de la μs à la dizaine de μs). Un moyen simple d'améliorer la résolution du ToF est d'augmenter la distance de propagation libre et, en ce qui nous concerne, notre VMI possède une résolution allant jusqu'à 300 uma. Les spectres de masse mesurables sont riches en information et permettent de mieux comprendre les processus de fragmentation ou d'ionisation multiple (e.g. Fig. 2.11.a : étude du signal d'ions du strontium en fonction de I_{Laser}). En revanche, ces mesures ne nous permettent pas

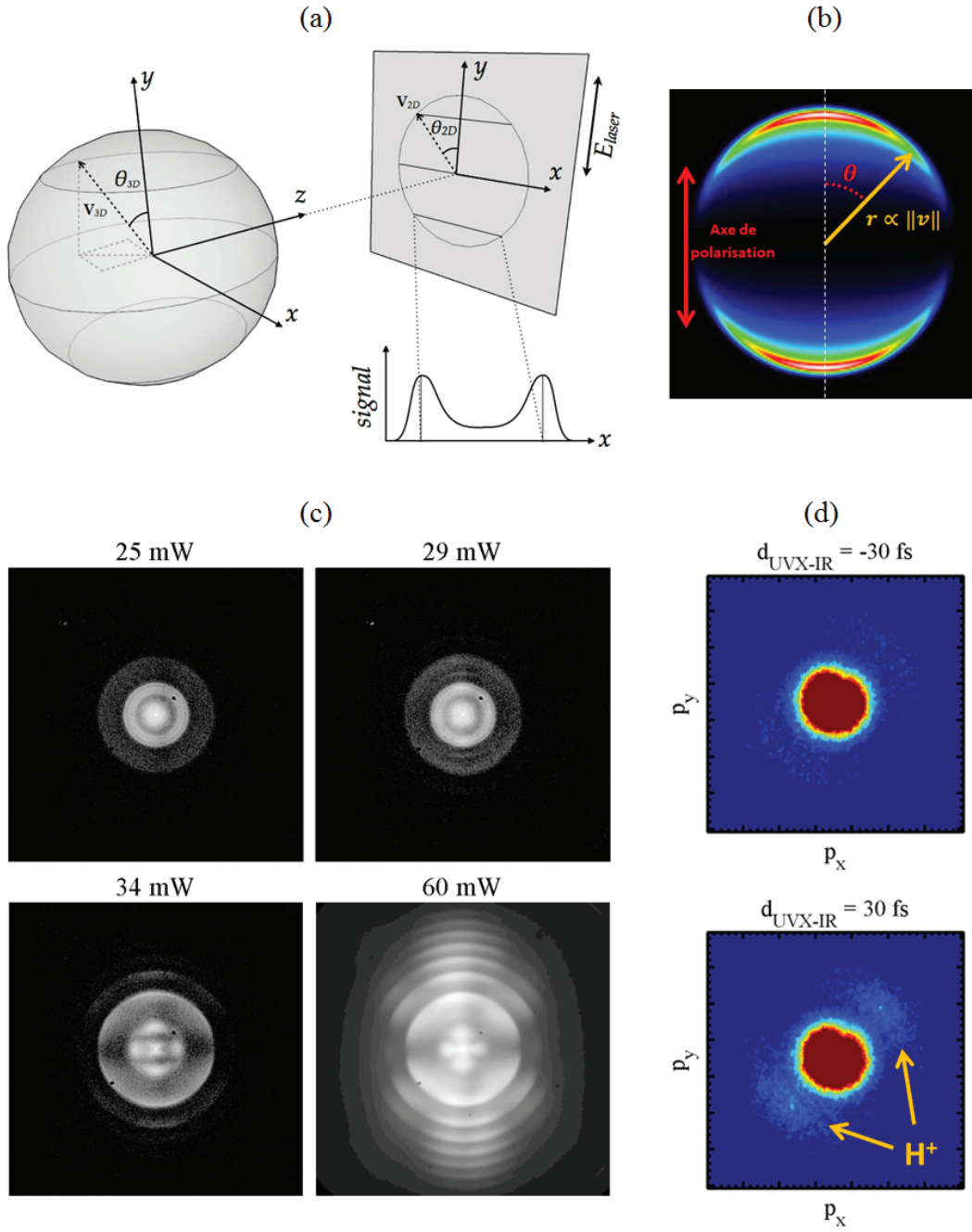


FIGURE 2.10 – (a) Projection d’une sphère de vitesse sur un plan : le signal obtenu est augmenté sur les bords de l’anneau de projection. (b) Distribution de photoélectrons obtenue dans le cas simple de la photoionisation vers un seul état cationique (e.g. d’un atome) suivant l’axe de polarisation du laser. Le rayon de « l’anneau » observé est alors proportionnel à la norme du vecteur vitesse et la distribution angulaire suivant θ est intrinsèquement lié à la transition effectuée. (c) Images VMI acquises sur le strontium ionisé par des impulsions femtosecondes IR de différentes intensités : les distributions énergétiques et angulaires changent fortement en fonction des conditions d’excitation. (d) Explosion coulombienne de H_2 visualisée dans le cadre d’une excitation par une impulsion UVX-pompe ensuite sondée par une impulsion IR-sonde permettant le processus d’explosion coulombienne seulement pour les délais positifs (l’impulsion IR arrive après l’impulsion UVX).

d’étudier en détail les niveaux énergétiques mis en jeu lors de l’ionisation mais plutôt de sonder le comportement global d’une espèce (cf. chapitres 3.3.2 et 4.3.3 pour de la TRMS dans des

molécules étendues). Enfin, le mode d'imagerie spatiale est atteint pour un rapport de tension $R_{ext/rep} \approx 0,98$. Ce mode est commode expérimentalement car il permet une projection avec un agrandissement de la zone d'interaction sur le détecteur ce qui simplifie l'optimisation du recouvrement spatial entre le jet moléculaire et le faisceau laser (Fig. 2.11.b).

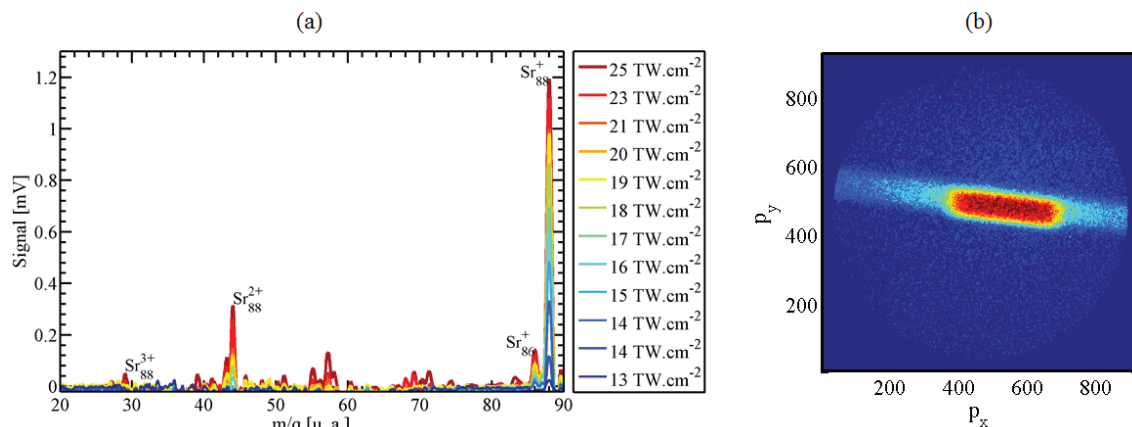


FIGURE 2.11 – (a) Série de spectres de masse dans le strontium pour différentes intensités IR réalisée avec le VMI en configuration ToF et (b) mode d'imagerie spatiale où nous visualisons clairement le jet moléculaire.

2.2.1.3 Inversion et paramètre angulaire

L'inversion de la distribution 2D de vecteurs vitesse sert à retrouver la forme de la distribution de vitesse tridimensionnelle (ou sphère de vitesse) au niveau de la zone d'interaction. Pour cela, nous savons que la distribution de photoélectrons tridimensionnelle possède une symétrie cylindrique autour de l'axe de polarisation, alors linéaire, de l'impulsion d'excitation. Ainsi, en utilisant un axe de polarisation parallèle au plan du détecteur, la distribution 2D mesurée peut être inversée puisque l'information sur la coordonnée perpendiculaire au détecteur est contenue dans la propriété de symétrie de révolution². Différentes techniques d'inversion ont été développées afin d'effectuer cette opération et ces méthodes possèdent chacune leurs avantages (e.g. la rapidité) et leurs inconvénients (e.g. divergence de la méthode en certains points de l'image inversée). Nous pouvons citer les méthodes de type Basex [Dasch., 1992], P-Basex [Garcia et al., 2004], « Onion-Peeling » [Bordas et al., 1996] ou l'expansion sur des polynômes de Legendre [Ma et al., 2008]. J'ai principalement utilisé les deux dernières méthodes. Les méthodes de type « onion-peeling » effectuent l'inversion de la distribution VMI de « l'extérieur », i.e. les bords du détecteur, vers « l'intérieur », i.e. le centre, de l'image. La méthode consiste à « peler », i.e. soustraire, les différentes contributions rencontrées au restant de l'image, tout en affectant la contribution bidimensionnelle retranchée à une contribution tridimensionnelle, et cela jusqu'à atteindre l'axe de symétrie cylindrique de la distribution. Le principe est illustré dans la figure 2.12 où, sur une ligne de l'image 2D, nous retranchons une contribution équivalente à la projection d'une sphère et dont l'intensité est proportionnelle à la hauteur du signal au pixel de l'image en cours de

2. L'inversion étant une étape essentielle permettant de retrouver la distribution réelle des vecteurs vitesses des photoélectrons (i.e. information d'énergie cinétique et d'angle d'émission), il s'agit donc préférentiellement d'utiliser une polarisation linéaire parallèle au plan du détecteur. Si ce n'est pas le cas, l'énergie des particules pourra être extraite de la mesure mais l'information angulaire sera dégradée voire intégralement perdue.

traitement. Cette méthode est donc itérative (on avance vers le centre de l'image) et a l'avantage de ne faire aucune hypothèse sur la forme du signal mais rencontre des problèmes de divergence autour de la ligne centrale de l'inversion.

La méthode d'expansion sur les polynômes de Legendre, $P_l(\cos(\theta))$, correspond à un ajustement de la distribution 2D de vitesse par une série de polynômes de Legendre qui permet, à travers une transformation d'Abel inverse (matrice M^{-1}), de remonter aux coefficients de la distribution de vecteur vitesse 3D :

$$D_{2D}(v_{2D}, \theta_{2D}) = \sum_l b_{2D,l} P_l(\cos(\theta_{2D})) \xrightarrow{A=M^{-1}B} D_{3D}(v_{3D}, \theta_{3D}, \phi_{3D}) = \sum_l a_{3D,l} P_l(\cos(\theta_{3D})) \quad (2.5)$$

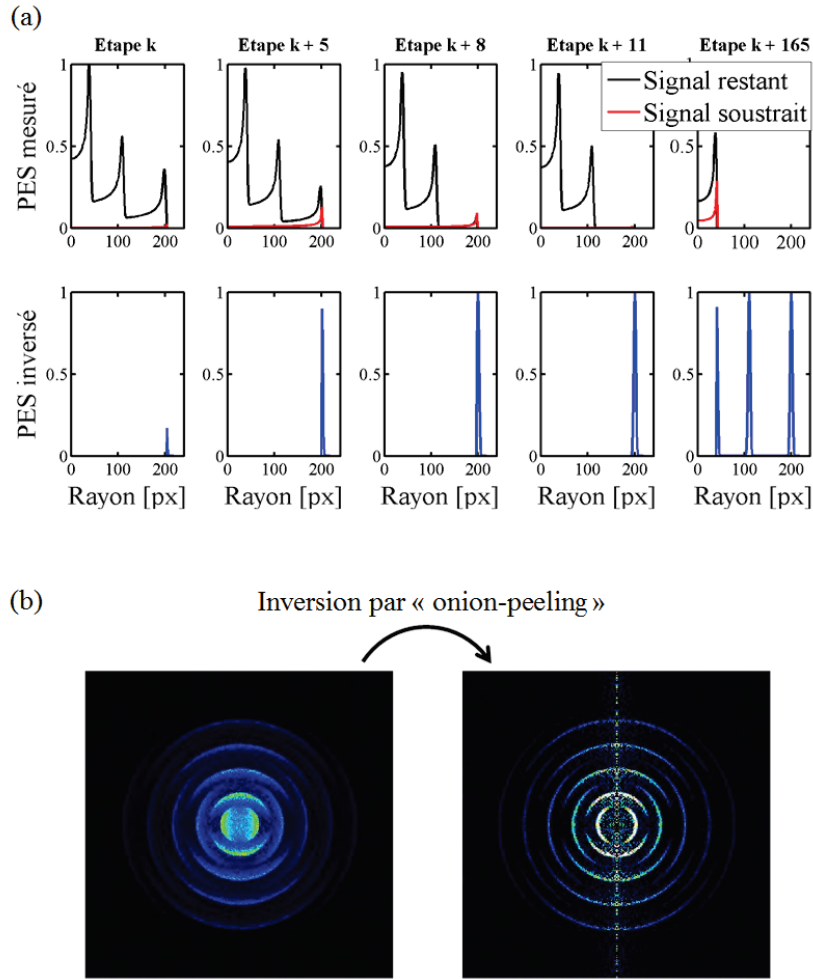


FIGURE 2.12 – (a) Démonstration des différentes étapes de la techniques d'inversion itérative « d'onion-peeling » où le signal initial (PES mesuré) correspond à la courbe noire de l'étape 0 et signal inversé pour une étape k correspond à la courbe bleu (PES inversé). (b) Exemple d'une image avant puis après l'inversion par « onion-peeling » : la ligne centrale verticale illustre le problème de divergence spécifique à cette méthode d'inversion.

Cette méthode à l'avantage d'être rapide, car la matrice inverse peut être calculée en amont, et elle ne diverge pas sur un axe mais seulement autour du centre de l'image puisque le nombre de

pixels diminue pour l'ajustement. D'autre part elle nécessite tout de même de faire une certaine hypothèse sur le nombre de polynômes de Legendre à prendre en compte et donc requiert une expertise de l'utilisateur sur la forme de la distribution 2D avant inversion. Globalement ces méthodes d'inversion donnent des résultats similaires et permettent ainsi de remonter au spectre d'énergie cinétique de photoélectrons/ions et à la distribution angulaire de photoémission après une étape de calibration énergétique du VMI et une étape de re-normalisation lors du passage du vecteur vitesse à l'énergie cinétique des particules.

La distribution angulaire est particulièrement intéressante puisqu'elle nous donne des informations cruciales sur la transition. En effet, la section efficace de photoionisation s'exprime comme : $\sigma(\omega) = \sum_{n,l} \sum_{l'=\pm 1} |\langle \psi_{\epsilon,l'} | \hat{d} | \psi_{n,l} \rangle|^2$, avec n,l les nombres quantiques de l'orbitale initiale du photoélectron émis avec une énergie cinétique ϵ et un moment angulaire l' . En outre, la dérivée de la section efficace de photoionisation par rapport à un angle solide correspond la distribution angulaire. Si nous décomposons cette dernière sur une base de polynôme de Legendre :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} (1 + \beta_1 P_1(\cos(\theta)) + \beta_2 P_2(\cos(\theta)) + \beta_3 P_3(\cos(\theta)) + \beta_4 P_4(\cos(\theta)) + \dots) \quad (2.6)$$

où les β_k sont liés au moment angulaire l . De plus, en fonction de la symétrie du problème, certaines contributions polynomiales n'apparaissent pas, ce qui simplifie l'Eq. 2.6. Par exemple, pour l'ionisation à un photon par un champ polarisé linéairement, la distribution angulaire s'écrit simplement : $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{tot}}{4\pi} (1 + \beta_2 P_2(\cos(\theta)))$ et se lit directement sur la valeur de β_2 extraite de l'image VMI inversée en caractérisant une distribution (i) isotrope si $\beta_2 = 0$, (ii) le long de l'axe de polarisation si $0 < \beta_2 \leq 2$ et perpendiculaire à l'axe si $-1 \leq \beta_2 < 0$. Pour des transitions plus complexes, les contributions des ordres supérieurs ou impairs peuvent intervenir (Fig. 2.13.b).

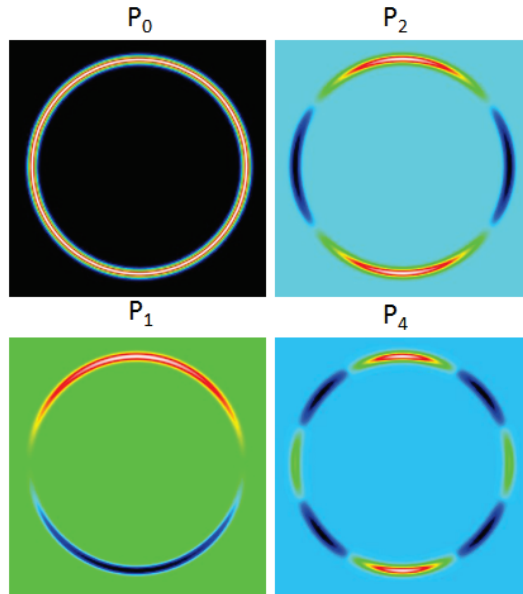


FIGURE 2.13 – Exemple des distributions angulaires correspondant à 4 polynômes de Legendre. Généralement, dans la technique d'inversion par expansion sur les polynômes de Legendre, l'utilisation de P_0 et P_2 suffit à extraire l'information globale d'asymétrie en β_2 . Cependant certaines distributions angulaires nécessitent l'utilisation de polynômes paires d'ordre supérieur (e.g. Fig. 2.10.c) et pour quelques distributions spécifiques (e.g. Annexe 5.1)

La spectroscopie par VMIS est aujourd’hui bien maîtrisée et les techniques évoluent vers une sophistication du dispositif. Par exemple, il devient possible d’effectuer de la « covariance mapping » en détectant les événements tir-à-tir et en corrélant ainsi l’arrivée des électrons ou ions sur le détecteur [Frasinski et al., 1989]. Une autre amélioration consiste à utiliser, pour un même tir laser, des hautes tensions alternées sur les électrodes (négatives puis positives) ce qui permet de mesurer les électrons puis les ions sur le même détecteur et donc de résoudre les spectres d’énergie cinétique de photoélectrons en coïncidence ou en covariance avec les ions [Lehmann et al., 2012, Sandor et al., 2014]. D’autres améliorations consistent à augmenter la résolution du VMI en contrôlant de manière fine le champ électrique au niveau de la zone d’interaction et d’accélération par l’ajout d’électrodes ou en améliorant la source de molécule. Par exemple, lors d’une campagne de mesure à l’Université de Ioannina, nous avons installé une VMI-microscope qui permet de détecter des électrons ayant des énergies cinétiques extrêmement faibles (< 1 meV) et ainsi de révéler des interférences entre chemins quantiques dans le processus de photoionisation au seuil [Offerhaus et al., 2001].

2.2.2 Développement d’une station transportable pour la spectroscopie attoseconde

Au début de cette thèse (2013), nous n’avions pas de ligne faisceau attoseconde et donc, pour l’étude de processus déclenchés par impulsions UVX, j’ai conçu et développé intégralement un dispositif (VMI + source de molécules) transportable et adaptable aux lignes de faisceaux de nos collaborateurs que j’ai dénommé STAZ (Spectrometer and Time-of-flight for Attosecond and Zeptosecond experiments³). Le schéma Autocad[®] du dispositif et la photo du montage final sont présentés dans la figure 2.14.a-b. Il comporte une enceinte d’analyse et une enceinte source séparées d’une vanne ultravide afin de pouvoir, à tout moment, effectuer des mesures de fond ou de changer l’échantillon sans casser le vide dans la zone d’analyse. Chaque chambre possède une pompe turbomoléculaire (500 l.s^{-1}) permettant d’atteindre un vide allant jusqu’à 10^{-9} mbar : caractéristique importante pour une ligne UVX afin de minimiser l’ionisation du vide résiduel. Dans la chambre source, un four (Fig. 2.14.c) est installé au plus proche de la vanne (i.e. de la zone d’interaction) et il comporte un écran de protection avec un « skimmer » qui sélectionne la partie centrale du jet moléculaire. Ainsi, le flux moléculaire possède une extension spatiale de l’ordre du millimètre et passe entre les électrodes du VMI présent dans la chambre d’analyse (exemple de focalisation des trajectoires de photoélectrons de même énergie dans le VMIS de STAZ dans l’Annexe 2, Fig. 5.2). Ce dernier a été conçu pour avoir la possibilité de simplement passer d’un tube de propagation court ($\sim 12 \text{ cm}$) à un tube de propagation long ($\sim 45 \text{ cm}$) en fonction de l’objectif de l’étude (mode long dans la Fig. 2.14). Enfin, le châssis de STAZ est prévu pour adapter spatialement le VMI sur un faisceau fixe grâce à une translation tri-axe, de précision sub-millimétrique, et une rotation de l’ensemble du dispositif.

J’ai testé le bon fonctionnement de STAZ sur notre ligne de faisceau IR femtoseconde en utilisant la molécule « phare » du groupe : le C_{60} , afin d’être dans les conditions de production les « plus contraignantes » possibles. La figure 2.15.a montre la première image de focalisation des

3. Acronyme plutôt ambitieux... à considérer avec dérision !

ions et nous y observons la distribution de vitesse des ions C_{60} de type Maxwell-Boltzmann⁴ selon p_y (Fig. 2.15.b) et avec une extension spatiale restreinte suivant p_x , ce qui prouve que le jet moléculaire est collimaté correctement. De plus, très peu de signal de fond est détecté ce qui montre une propreté du vide résiduel. Nous avons aussi mesuré le spectre de photoélectrons de C_{60} (Fig. 2.15.c) en régime ATI et nous observons que la résolution est plutôt satisfaisante (entre 50 et 200 meV en fonction de l'énergie cinétique) puisque nous réussissons à déterminer des anneaux clairs correspondant aux ordres ATI de l'ionisation de la HOMO ou HOMO-1 (plus de détails sur les mesures C_{60} dans le Chapitre 3.2.3.2).

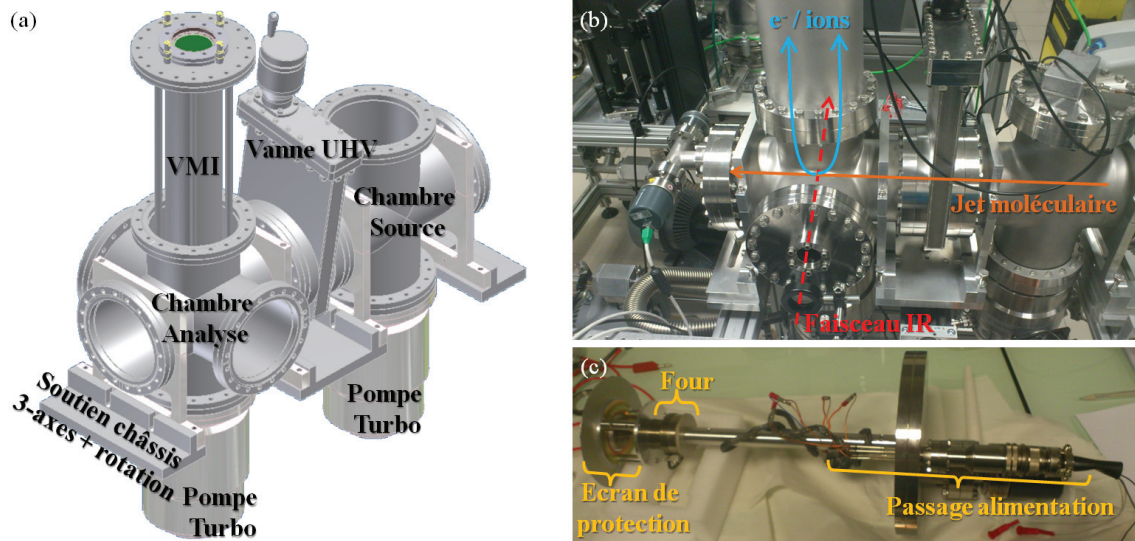


FIGURE 2.14 – (a). Schéma Autocad[®] du dispositif et (b) photo de STAZ installé à Lyon pour les premiers tests en Juillet 2013. (c) Photo du four présent dans la chambre source qui est porté au plus proche de la zone d'interaction.

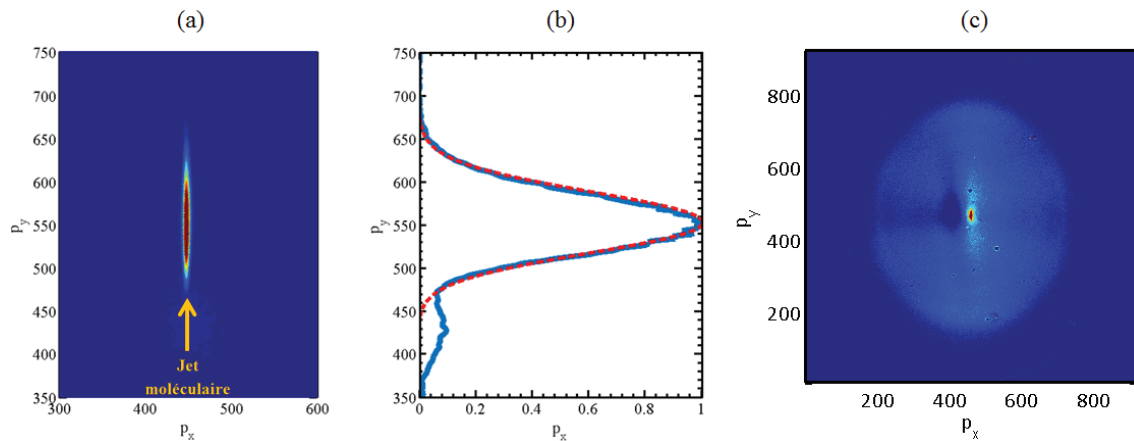


FIGURE 2.15 – (a) Distribution de vitesse d'ions pour un jet moléculaire de C_{60} reportée de manière intégrée (ligne pleine bleue) sur la figure (b) et ajustée par une distribution de Maxwell-Boltzmann (en pointillé rouge). (c) Distribution de photoélectrons de C_{60} dans un régime ATI

4. Distribution qui dépend donc de la température du four

La validation du fonctionnement de STAZ nous a permis de transporter le dispositif sur la ligne de faisceaux UVX de Giuseppe Sansone, à Milan, dans le but de réaliser des mesures UVX-pompe IR-sonde dans des biomolécules (cf. Chapitre 4.3). Une fois la campagne finie, nous avons installé STAZ sur notre ligne attoseconde (alors en développement en juillet 2014) afin de continuer les mesures sur les HAPs, commencées lors de la campagne de Berlin, mais cette fois-ci en imagerie de photoélectrons et sur l'échelle attoseconde (cf. Chapitre 3.3.3.3). En parallèle, nous avons continué de développer STAZ en implémentant une injection de gaz dans le VMI et un positionnement du four encore plus proche de la zone d'interaction, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de nos mesures.

Finalité des études en spectroscopie pompe-sonde dans des systèmes complexes à l'aide du VMIS

Les molécules sont des systèmes à N-corps quantiques dont les propriétés des états excités restent complexes à décrire, à sonder et surtout à prédire. Etudier l'évolution ultrarapide de ces états permet donc d'élucider des effets non-triviaux exaltés par la corrélation électronique ou le mouvement nucléaire. Aussi, nous pouvons nous questionner sur l'origine des dynamiques observables dans les molécules : proviennent-elles intrinsèquement des propriétés du système complexe d'étude ou de la photo-excitation ? En particulier, il est important de souligner la relation durée/largeur spectrale d'une impulsion. En effet, plus une impulsion sera courte temporellement, plus nous aurons accès à des dynamiques ultra-rapides car notre résolution temporelle sera améliorée dans une expérience de type pompe-sonde. En contrepartie, l'impulsion aura une largeur spectrale inversement proportionnelle à sa durée qui sera donc en mesure d'exciter une large gamme de transitions. Ainsi, la superposition d'un grand nombre d'états électroniques mènera à la formation d'un paquet d'ondes électronique évoluant avec un temps caractéristique de l'ordre de la différence d'énergie entre les états excités. L'étude de certaines dynamiques électroniques n'est donc possible que si la largeur spectrale d'excitation les déclenche et que la durée de l'impulsion permet ensuite de les résoudre temporellement. De plus, l'utilisation d'impulsions ultra-courtes entraîne une excitation initiale avant tout électronique ce qui permet d'ioniser le système avant l'intervention de processus plus statistiques mettant en œuvre les vibrations moléculaires. Cet aspect est notamment utilisé lorsque nous sondons le système excité et permet la projection de la dynamique préalablement excitée dans le continuum à travers l'observable de photoélectrons ou de photoions. La finalité de ce processus correspond ainsi à une description des états excités à travers l'observation des dynamiques engendrés dans ceux-ci. La problématique principale provient de la corrélation électronique qui est la clé de voute de la compréhension de ces dynamiques. Une manière d'étudier celle-ci est donc d'exciter des systèmes qui la mettent explicitement en jeu, par exemple, lors de l'ionisation de couche de valence interne. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier, par la suite, les HAP (hydrocarbure aromatique polycyclique). Ils représentent des systèmes modèles qui ne se fragmentent pas lors d'une photoionisation tout en activant des processus multiélectroniques fondamentalement intéressants. L'idée est donc d'étudier les dynamiques pompées par des impulsions UVX dont la nature peut être purement électronique ou vibronique. Ces dernières ont été observées à l'aide d'un VMI, facilitant l'extraction de l'infor-

mation énergétique, et le chapitre 3 correspond aux études réalisées dans ce cadre-là. Dans le chapitre 4, nous présenterons des mesures de dynamiques ultra-rapides dans la caféine, montrant qu'au-delà d'un cas modèle, des mécanismes de relaxation non-triviaux existent sur une échelle de temps à la limite entre la cohérence des effets quantiques et statistiques.

Bibliographie

- [Antoine et al., 1996] Antoine, P., L’Huillier, A., and Lewenstein., M. (1996). Attosecond pulse trains using high-order harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :1234.
- [Balcou et al., 1997] Balcou, P., Salières, P., L’Huillier, A., and Lewenstein., M. (1997). Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces. *Phys. Rev. A*, 55 :3204.
- [Bordas et al., 1996] Bordas, C., Paulig, F., Helm, H., and Huestis., D. (1996). Photoelectron imaging spectrometry : Principle and inversion method. *Rev. Sci. Instrum.*, 67 :2257–2268.
- [Chini et al., 2014] Chini, M., Zhao, K., and Chang., Z. (2014). The generation, characterization and applications of broadband isolated attosecond pulses. *Nat. Photonics.*, 8 :178.
- [Corkum., 1993] Corkum., P. B. (1993). Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :1994.
- [Dahlström et al., 2013] Dahlström, J., Guénot, D., Klünder, K., Gisselbrecht, M., Mauritsson, J., L’Huillier, A., Maquet, A., and Taïeb., R. (2013). Theory of attosecond delays in laser-assisted photoionization. *Chem. Phys.*, 414 :53–64.
- [Dahlström et al., 2012] Dahlström, J. M., L’Huillier, A., and Maquet., A. (2012). Introduction to attosecond delays in photoionization. *J. Phys. B.*, 45 :183001.
- [Dasch., 1992] Dasch., C. (1992). One-dimensional tomography : a comparison of Abel and onion-peeling and filtered backprojection methods. *App. Opt.*, 31 :1146.
- [Dimitriou et al., 2015] Dimitriou, A., Marciniak, A., Barillot, T., Lorint, V., Lépine, F., Bordas, C., and Cohen., S. (2015). Ionization of strontium atoms by ultrashort pulses of a ti-sapphire laser. *J. Conf. Series.*, 635 :9.
- [Eppink and Parker., 1997] Eppink, A. T. J. B. and Parker., D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Rev. Sci. Instrum.*, 68 :9.
- [Ferray et al., 1988] Ferray, M., L’Huillier, A., Li, X. F., Lomprk, L. A., Mainfray, G., and Manus., C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 21 :L31.
- [Frasinski et al., 1989] Frasinski, L. J., Colding, K., and Hatherly., P. A. (1989). Covariance mapping : A correlation method applied to multiphoton multiple ionization. *Science*, 246 :1030.
- [Garcia et al., 2004] Garcia, G. A., Nahon, L., and Powis., I. (2004). Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Rev. Sci. Instrum.*, 75 :4989–4996.
- [Goulielmakis et al., 2008] Goulielmakis, E., Schultze, M., Hofstetter, M., Yakovlev, V. S., Gagnon, J., Uiberacker, M., Aquila, A. L., Gullikson, E. M., Attwood, D. T., Kienberger, R., Krausz, F., and Kleineberg., U. (2008). Single-cycle nonlinear optics. *Science*, 320 :1614.
- [Johnsson et al., 2007] Johnsson, P., Mauritsson, J., Remetter, T., L’Huillier, A., and Schafer., K. J. (2007). Attosecond control of ionization by wave-packet interference. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :233001.

- [Kfir et al., 2014] Kfir, O., Grychtol, P., Turgut, E., Knut, R., Zusin, D., Popmintchev, D., Popmintchev, T., Nembach, H., Shaw, J. M., Fleischer, A., Kapteyn, H., Murnane, M., and Cohen, O. (2014). Generation of bright phase-matched circularly polarized extreme ultraviolet high harmonics. *Nat. Photo.*, 9 :99.
- [Lehmann et al., 2012] Lehmann, C. S., Ram, N. B., and Janssen, M. H. M. (2012). Velocity map photoelectron-photoion coincidence imaging on a single detector. *Rev. Sci. Instrum.*, 83 :093103.
- [Lewenstein et al., 1994] Lewenstein, M., Balcou, P., Ivanov, M. Y., L’Huillier, A., and Corkum, P. B. (1994). Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A.*, 49 :2117.
- [Lopez-Martens et al., 2005] Lopez-Martens, R., Varju, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Mairesse, Y., Salières, P., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Persson, A., Svanberg, S., Wahlström, C.-G., and L’Huillier, A. (2005). Amplitude and phase control of attosecond light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :033001.
- [Loriot et al., 2013] Loriot, V., Gitzinger, G., and Forget, N. (2013). Self-referenced characterization of femtosecond laser pulses by chirp scan. *Opt. Exp.*, 21 :24879.
- [Ma et al., 2008] Ma, S., Gao, H., Wu, L., and Zhang, G. (2008). Abel inversion using legendre polynomials approximations. *J. Quant. Spect. Rad. Trans.*, 109 :1745 – 1757.
- [McPherson et al., 1987] McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K., and Rhodes, C. K. (1987). Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 :595.
- [Offerhaus et al., 2001] Offerhaus, H. L., Nicole, C., Lépine, F., Bordas, C., Rosca-Pruna, F., and Vrakking, M. J. J. (2001). A magnifying lens for velocity map imaging of electrons and ions. *Rev. Sci. Instrum.*, 72 :3245.
- [Paul et al., 2001] Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., and Agostini, P. (2001). Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292 :1689.
- [Quintard., 2016] Quintard, L. (2016). Ionization ladder in rare gas and related phenomena. *Thèse de doctorat*.
- [Ranitovic et al., 2011] Ranitovic, P., Tong, X. M., Hogle, C., Zhou, X., Liu, Y., Toshima, N., Murnane, M. M., and Kapteyn, H. C. (2011). Controlling the XUV transparency of helium using two-pathway quantum interference. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :193008.
- [Sandor et al., 2014] Sandor, P., Zhao, A., Rozgonyi, T., and Weinacht, T. C. (2014). Strong field molecular ionization to multiple ionic states : direct versus indirect pathways. *J. Phys. B.*, 47 :124021.
- [Sansone et al., 2006] Sansone, G., Benedetti, E., Calegari, F., Vozzi, C., Avaldi, L., Flammini, R., Poletto, L., Villoresi, P., Altucci, C., Velotta, R., Stagira, S., Silvestri, S. D., and Nisoli, M. (2006). Isolated single-cycle attosecond pulse. *Science.*, 314 :443.
- [Schafer et al., 1993] Schafer, K. J., Yang, B., DiMauro, L. F., and Kulander, K. C. (1993). Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.*, 70 :1599.

- [Sola et al., 2006] Sola, I. J., Mével, E., Elouga, L., Constant, E., Strelkov, V., Poletto, L., Villorresi, P., Benedetti, E., Caumes, J.-P., Stagira, S., Vozzi, C., Sansone, G., and Nisoli, M. (2006). Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating. *Nat. Phys.*, 2 :319.
- [Wiley and McLaren., 1955] Wiley, W. and McLaren., L. (1955). Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26 :1150.
- [Zhao et al., 2012] Zhao, K., Zhang, Q., Chini, M., Wu, Y., Wang, X., and Chang., Z. (2012). Tailoring a 67 attosecond pulse through advantageous phase-mismatch. *Optics. Lett.*, 37 :3891.

Chap. 3

Dynamiques induites par une photoexcitation dans les molécules carbonées

Sommaire

Introduction	61
3.1 Propriétés et intérêts des molécules carbonées	61
3.1.1 Le carbone et ses liaisons dans une molécule carbonée	61
3.1.2 Les HAP : du benzène au graphène	62
3.1.2.1 HAP comme modèle : symétries, propriétés électroniques, rigidité	62
3.1.2.2 Propriétés d'absorption	64
3.1.2.3 Les HAP en pratique	66
3.1.2.4 Le cas modèle des fullerènes	67
3.2 Série de tests en spectroscopie statique	68
3.2.1 Motivation	68
3.2.2 Dispositif expérimental	70
3.2.3 Molécules testées	70
3.2.3.1 ATI dans l'anthracène	70
3.2.3.2 Ionisation de C ₆₀ en régime femtoseconde	72
Étude avec la spectrométrie de masse	73
Spectre d'énergie cinétique de photoélectrons	73
3.3 Résolution de dynamiques ultra-rapides dans les molécules carbonées par spectroscopie pompe-sonde UVX-IR	75
3.3.1 Introduction aux effets multiélectroniques et non-adiabatiques dans les molécules complexes hautement excitées	75
3.3.2 Etude des spectres de masse résolus en temps dans les HAP	77
3.3.2.1 Description du dispositif et des conditions expérimentales	78
3.3.2.2 Résultats pour les différents HAP	79
Description générale du mécanisme pompe-sonde étudié	79

Analyse effectuée à l'aide d'un ajustement	81
Explorations paramétriques du processus observé	82
3.3.2.3 Discussion des résultats avec support théorique	84
Interprétation et schéma-bilan	84
Approches théoriques <i>ab-initio</i>	84
3.3.2.4 Discussion autour de l'interprétation	90
Physique ultrarapide post Born-Oppenheimer	90
Femto-astrochimie	91
3.3.2.5 Perspectives futures suggérées par des résultats expérimentaux préliminaires	91
Dynamique picoseconde de fragmentation des HAP hautement excités	91
Dynamique femtoseconde de relaxation des états excités du C_{60}^+ .	93
Investigation des dynamiques femtosecondes induites par UVX dans le benzène	94
3.3.3 Dynamiques induites par UVX dans le naphthalène étudiées à l'aide du spectre de photoélectrons résolu en temps	95
3.3.3.1 Contexte expérimental et théorique	96
3.3.3.2 Dynamique induite par l'UVX sur l'échelle femtoseconde . . .	97
Aperçu global des résultats	97
Dynamique femtoseconde à travers les photoélectrons lents	98
Interprétation de l'évolution ultrarapide et lien avec la dissocia- tion du naphthalène	100
Discussion autour de l'assignement des contributions à des états multiélectroniques	102
Conclusions et perspectives concernant les photoélectrons lents .	106
3.3.3.3 Dynamique à l'échelle attoseconde dans le naphthalène	107
Partie corrélation croisée	107
Zoom temporel sur l'échelle attoseconde	108
Discussion autour du RABBITT dans le naphthalène	111
Conclusion et perspectives	115
3.4 Bilan des études réalisées	116
Bibliographie	119

Introduction

En 2010, la molécule d'hydrogène est la première pour laquelle une expérience de spectroscopie pompe-sonde attoseconde a été réalisée [Sansone et al., 2010]. Nous comprenons donc que la physique moléculaire attoseconde n'en est qu'à ses débuts et que son extension à des molécules de plus en plus complexes nécessite de mettre en place un protocole expérimental par étapes de complexité croissante. En fait, la réalisation de l'expérience de Sansone *et al.* sur une molécule polyatomique complexe poserait de nouvelles questions propres à la physique moléculaire attoseconde [Lépine et al., 2014]. De plus, les protocoles et les mécanismes observés pour de petits systèmes s'avèrent spécifiques et bien souvent inadaptés au cas de systèmes plus complexes. Par exemple les sources moléculaires sont différentes, les effets collectifs mènent à une physique spécifique (excitons, plasmons, etc.). C'est pour cela que notre groupe s'intéresse directement à des systèmes composés d'un grand nombre d'atomes. En outre d'autres limitations d'ordre technique apparaissent lorsque la cible à étudier devient un système plus compliqué à mettre en phase gazeuse. Aussi, les dynamiques électroniques induites par photo-excitation dépendent exclusivement de la structure électronique de l'espèce étudiée (corrélations, états excités, hyper-surface de potentiel etc.), par conséquent, étant donnée la diversité des systèmes moléculaires existant (carbonés, biologiques, inorganiques, etc.), nous pouvons nous attendre à une variété identique de dynamiques ultra-rapides. Par exemple, notre groupe s'intéresse depuis longtemps aux propriétés photo-induites des fullerènes (C_{60} , C_{70} , etc..) et il a acquis une expérience nécessaire aux études diverses sur ce système modèle. Dans cette partie, nous avons aussi choisi de nous intéresser à d'autres molécules modèles : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, ou PAH pour « Polycyclic Aromatics Hydrocarbons »). Ces deux familles de molécules sont exclusivement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène et j'introduirai, dans une première partie, leurs propriétés liées à leur composition carbonée, à leur géométrie et leur structure électronique. Ensuite, je présenterai des expériences de spectroscopie statique qui m'ont permis d'appréhender les difficultés expérimentales et les spécificités physiques liées à ces systèmes moléculaires. Cette seconde partie abordera des études, menées en début de thèse, relatives à l'ionisation multiphotonique de l'anthracène et du C_{60} . Ensuite, j'exposerai les études de spectroscopie UVX-pompe IR-sonde menées dans les HAP (naphtalène, anthracène, pyrène et tétracène). Cette dernière partie mettra en avant la complexité croissante des processus ultrarapides observables à travers les spectres de masse résolus en temps sur l'échelle femtoseconde. Enfin, je présenterai des spectres de photoélectrons résolus en angle et en temps du naphtalène à l'échelle femtoseconde et finalement à l'échelle attoseconde.

3.1 Propriétés et intérêts des molécules carbonées

3.1.1 Le carbone et ses liaisons dans une molécule carbonée

Dans sa configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^2$, le carbone possède deux électrons de valence dans les orbitales p ($2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$) et deux électrons de valence dans l'orbitale $2s$, et son énergie d'ionisation est de 11,3 eV. Pour former une liaison covalente avec un atome d'hydrogène il faut qu'un des électrons d'une orbitale $2p$ du carbone se recouvre avec celui présent dans l'orbitale $1s$ de l'hydrogène. Avec ce raisonnement, seulement le carbène (CH_2) existerait

or, expérimentalement, cette molécule est une espèce instable. Pour lier quatre atomes d'hydrogène au carbone il faut donc qu'un des électrons présent en 2s soit excité en 2p, cependant, dans cette configuration il y aurait trois liaisons s-p et une liaison s-s ce qui impliquerait des énergies de liaison différentes là aussi incompatibles avec l'expérience. Pour obtenir quatre orbitales du carbone excitée équivalentes il faut considérer la combinaison linéaire de l'orbitale 2s et des trois orbitales 2p menant ainsi aux quatre orbitales hybrides sp^3 (Fig. 3.1.a). Ces dernières sont réparties de manière tétraédrique ($109,5^\circ$ d'angle) et peuvent former des liaisons de type σ (recouvrement dans l'axe de l'orbitale) avec quatre atomes d'hydrogène donnant ainsi naissance au méthane (CH_4 , Fig. 3.1.b). Ces liaisons simples C-H mesurent 109 pm et nécessitent une énergie de 4,5 eV pour être brisées. Dans le cas d'une liaison simple σ C-C, deux orbitales hybridées sp^3 de chaque carbone sont mises en jeu et la distance séparant les deux atomes est de 154 pm et possède une énergie de liaison de 3,6 eV. L'hybridation de l'orbitale 2s et de deux orbitales 2p donne lieu aux orbitales hybrides sp^2 (Fig. 3.2.a) réparties de manière triangulaire (120° d'angle) et sont impliquées dans les doubles liaisons C=C. Dans ce cas, la double liaison est formée par deux électrons des orbitales sp^2 en recouvrement σ et par deux électrons de l'orbitale 2p restante dans chaque carbone en recouvrement π (recouvrement latéral, Fig. 3.2.b). Les électrons d'une liaison de type π sont donc plus délocalisés que ceux d'une liaison σ et sont moins stables sur le plan énergétique : l'énergie nécessaire pour scinder la double liaison est de 6,3 eV soit 0,9 eV en dessous de ce qui aurait été nécessaire pour briser deux liaisons σ C-C. Dans l'éthylène (C_2H_4), cette double liaison mesure 134 pm, cependant dans le benzène elle mesure 140 pm (Fig. 3.3). Cette différence provient du fait que les électrons π du benzène sont conjugués, ce qui permet de stabiliser électroniquement la molécule augmentant alors la distance interatomique. Enfin, la formation d'orbitales hybrides sp permet l'élaboration des triples liaisons de type $C\equiv C$ qui mesurent 120 pm et nécessitent 8,7 eV pour être brisées. Les caractéristiques du carbone et des liaisons carbonées démontrent que les molécules carbonées possèdent des liaisons rigides nécessitant un apport énergétique supérieur à 3 eV pour être brisées. Dans cette thèse, les molécules carbonées étudiées présentent toutes de multiples doubles liaisons conjuguées. Ceci va augmenter la stabilité de leur structure électronique et permettra une photoionisation sans dissociation puisque la charge positive sera répartie efficacement sur la globalité de l'édifice moléculaire.

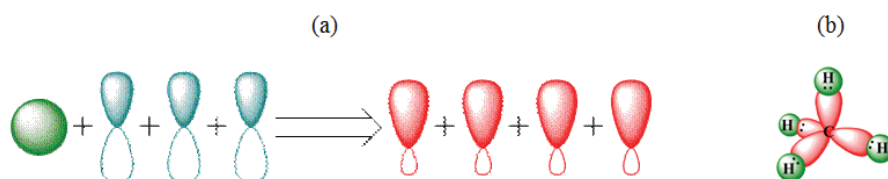


FIGURE 3.1 – (a) Schéma illustrant l'hybridation sp^3 et (b) exemple de liaison C-H dans le méthane

3.1.2 Les HAP : du benzène au graphène

3.1.2.1 HAP comme modèle : symétries, propriétés électroniques, rigidité

En excluant les cas particuliers, comme l'azulène, la majorité des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont constitués d'un agencement d'unités benzoïques (Fig. 3.4) pouvant aller du

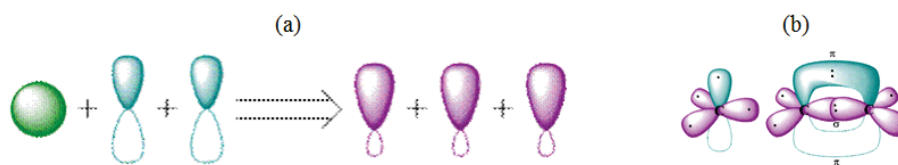


FIGURE 3.2 – (a) Schéma illustrant l'hybridation sp^2 et (b) illustration de la double liaison $C=C$

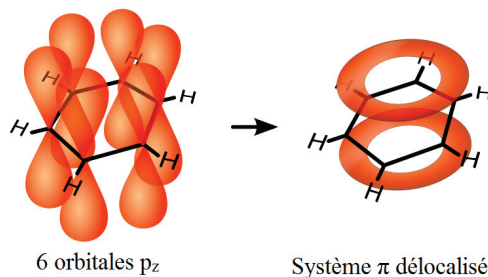


FIGURE 3.3 – Conjugaison des électrons pi restant dans les orbitales p_z des six atomes de carbone constituant le benzène

naphtalène ($C_{10}H_8$) à des extensions spatiales tendant vers le graphène comme pour le $C_{130}H_{28}$ [Bauschlicher et al., 2008]. Par conséquent les HAP possèdent uniquement des atomes de carbone ayant des orbitales hybridées sp^2 et sont donc des molécules planaires. Cet attribut permet d'obtenir plus simplement la géométrie à l'équilibre lors d'études théoriques et contribue à une classification des HAP par groupe de symétrie, ex. : D_{6h} (benzène¹, coronène), D_{3h} (triphénylène) ou D_{2h} (naphtalène, anthracène). Ces symétries simplifient et accélèrent les calculs des orbitales moléculaires et des états excités lorsqu'il s'agit de HAP avec un grand nombre d'atomes de carbone, i.e un grand nombre d'électrons, comme dans l'hexabenzocoronène.

Un autre aspect intéressant de la planéité des HAP concerne la conjugaison des électrons π qui sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule (Fig. 3.5). La photo-excitation de ces électrons vers des niveaux π^* constitue la principale voie d'absorption de photons UV (200-380 nm) des HAP leur donnant une couleur spécifique si des transitions sont probables en dessous de 3,3 eV (i.e. dans le visible). Ces transitions correspondent pour la plupart à des excitations de type HOMO $\rightarrow$ LUMO. Dans le cas du graphène, les électrons π sont dans une bande liée par un cône de Dirac à la bande π^* et confèrent au graphène ses propriétés de conduction [Neto et al., 2009]. Les HAP ont des états cationiques stables et leur potentiel d'ionisation diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et dépend de la symétrie globale (Fig. 3.6) : il passe de 8,1 eV pour le naphtalène à presque 5 eV pour les plus grands (4,5 eV étant le travail de sortie du graphène ([Petrushenko., 2015])). Ces potentiels d'ionisation sont atteignables en régime multiphotonique avec entre 4 et 6 photons à 800 nm correspondant à une intensité laser de l'ordre de 10^{12} - 10^{14} W.cm⁻². L'énergie de seconde ionisation à partir du cation est faible comparativement aux molécules diatomiques et se situe entre 13,4 eV pour le naphtalène et 8 eV pour les HAP les plus grands. Ceci signifie qu'avec des photons UVX d'énergie de l'ordre de ceux produit par HHG, typiquement de 20 à 40 eV, nous pouvons ioniser simplement ou doubler les HAP étudiés. De

1. Le benzène ne possède, bien entendu, qu'un seul cycle mais il correspond à un cas simple et limite des HAP

plus, en raison de leur constitution en unités benzoïques, la fragmentation des HAP, hors perte d'un hydrogène, nécessite la rupture d'au moins deux liaisons C=C. Cela correspondrait à une énergie verticale d'au moins 12,6 eV si les liaisons étaient prises en compte indépendamment de leur environnement. Expérimentalement, le premier fragment détectable du naphthalène ($C_8H_6^+$), qui correspond à la perte de C_2H_2 , apparaît si la molécule absorbe un photon d'énergie de 14,43 eV [Jochims et al., 1993] ce qui démontre une stabilité au-delà du seuil d'énergie obtenu pour deux doubles liaisons C=C. Cependant l'énergie de dissociation adiabatique est bien différente de celle observable pour un fragment chargé positivement : elle vaut 4 eV pour la perte de C_2H_2 dans le naphthalène neutre [Holm et al., 2011]. En effet, l'énergie adiabatique correspond à la différence entre l'énergie du naphthalène neutre et l'énergie de C_2H_2 à laquelle on a ajouté l'énergie du fragment restant réarrangé (C_8H_6). L'étude menée par Holm *et al.* a cependant démontré que les dications naphthalène et anthracène, le pyrène triplement chargé et le coronène quadruplement chargé sont stables sur le plan thermodynamique. Cela démontre aussi, comme on pouvait s'y attendre, que plus le HAP est grand, plus il peut supporter un état de charge élevé et, d'après une étude récente réalisée par Zhen *et al.*, l'ionisation multiple va jusqu'à dominer la fragmentation pour des HAP possédant plus de 50 atomes de carbone [Zhen et al., 2015].

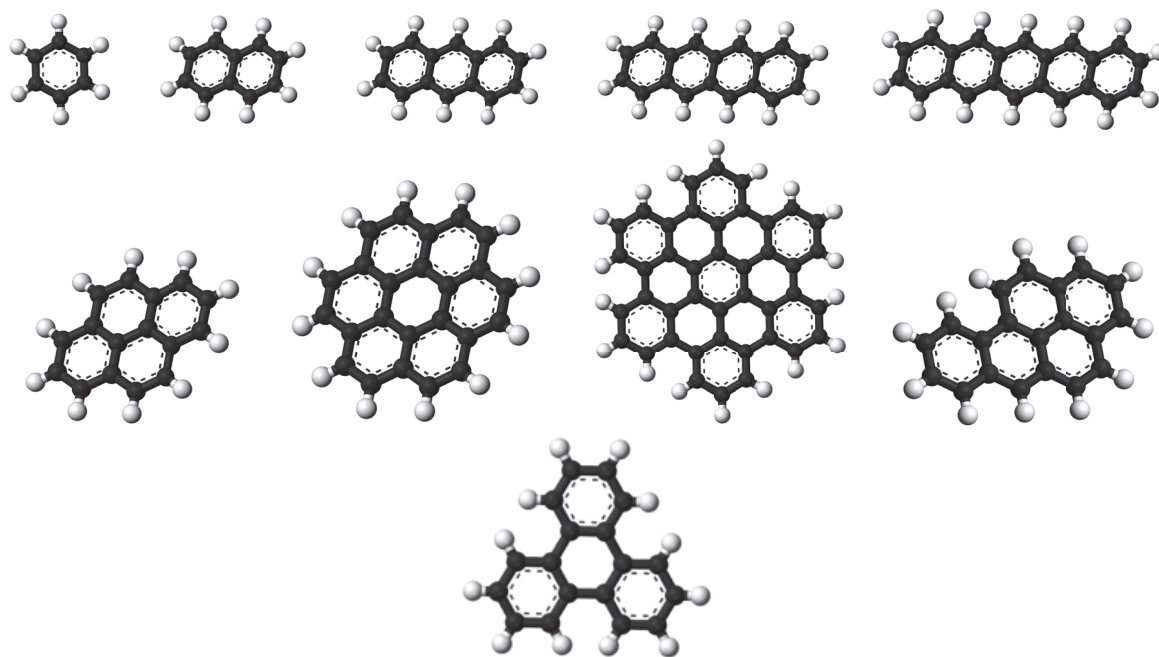


FIGURE 3.4 – benzène (C_6H_6), puis HAP linéaires : naphthalène ($C_{10}H_8$), anthracène ($C_{14}H_{10}$), tétracène ($C_{18}H_{12}$), pentacène ($C_{22}H_{14}$), et HAP à deux dimensions : pyrène ($C_{16}H_{10}$), coronène ($C_{24}H_{12}$), hexabenzocoronène ($C_{42}H_{18}$), benzo(a)pyrène ($C_{20}H_{12}$), triphénylène ($C_{18}H_{12}$).

3.1.2.2 Propriétés d'absorption

Un premier aspect des sections efficaces de photo-absorption des HAP, $\sigma(E)$ où E correspond à l'énergie de photon, réside dans le fait qu'elles se ressemblent toutes qualitativement (Fig. 3.7.a issue de [Mallocci et al., 2011]). Nous pouvons observer deux zones distinctes correspondant à des transitions différentes. La première zone à basse énergie (en dessous de 8 eV) correspond

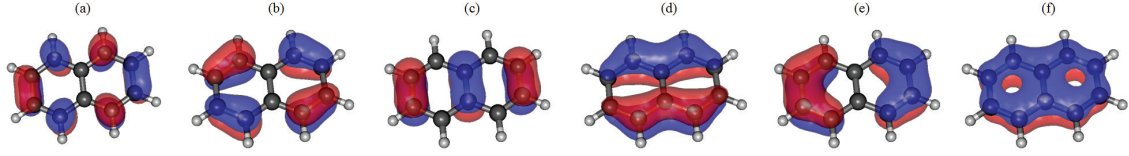


FIGURE 3.5 – Forme de six orbitales π du naphthalène obtenues avec Gaussian 09 et B3LYP/6-311+G(d,p) : (a) LUMO et (b) HOMO, (c) HOMO-1, (d) HOMO-2, (e) HOMO-3 et (f) HOMO-7.

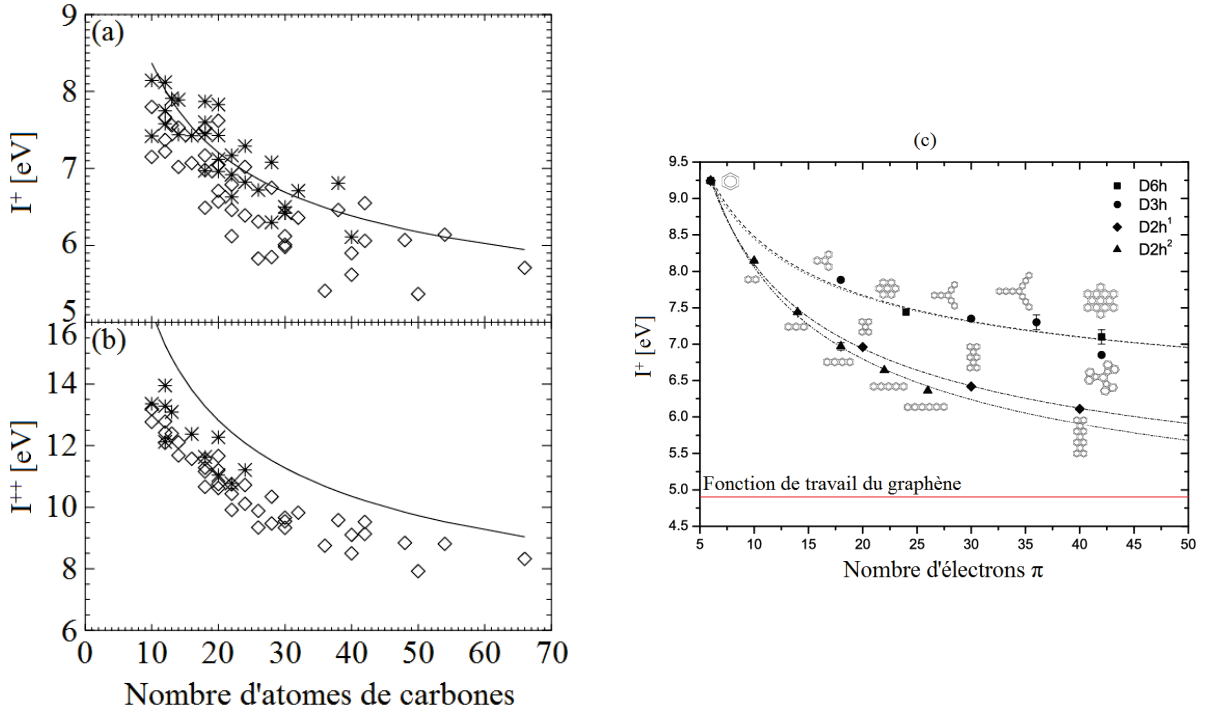


FIGURE 3.6 – (a) Diminution de l'énergie d'ionisation (I^+) et (b) de double ionisation (I^{++}) en fonction du nombre d'atomes de carbone et (c) diminution de I^+ en fonction du nombre d'électrons π en tenant compte de la symétrie du HAP. Figures adaptées de [Mallocci et al., 2007b] et [Ruiterkamp et al., 2005]

aux transitions $\pi^* \leftarrow \pi$. Ces transitions sont étroites énergétiquement et, par exemple, pour l'anthracène on peut compter deux transitions résonnantes principales (autour de 5 eV et 7,5 eV). En traçant les contributions à $\sigma_{\text{anthracène}}(E)$ des trois axes de polarisation (Fig. 3.7.b issue de [Mallocci et al., 2007c]) on observe que la première transition résonnante correspond à l'absorption suivant l'axe long de la molécule et la seconde correspond à l'absorption suivant l'axe court. Cette observation est confirmée en observant la variation de $\sigma(E)$ en fonction de la longueur des HAP (Fig. 3.7.a) qui montre que la première transition se déplace vers les basses énergies de photon lorsque la longueur du HAP augmente. Les transitions de la première zone sont donc liées directement à la géométrie des HAP ou, autrement dit, à leur extension spatiale bidimensionnelle. La seconde zone de $\sigma(E)$ est située dans le VUV (entre 14 et 25 eV) et possède un maximum large autour de 17-18 eV. Elle correspond majoritairement aux transitions de type $\sigma^* \leftarrow \sigma$, $\sigma^* \leftarrow \pi$, $\pi^* \leftarrow \sigma$ et Rydberg avec un comportement de type résonance plasmon [Mallocci et al., 2004]. De plus, les contributions principales à $\sigma(E)$ dans cette zone sont celles liées au plan (Fig. 3.7.b), ce qui est un comportement a priori attendu puisque le couplage molécule/lumière est plus fort le

long de l'axe où elle est étendue spatialement : par exemple, pour l'anthracène, les sections efficaces d'absorption selon les axes dans le plan de la molécule ($\mathbf{e}_x$ et $\mathbf{e}_y$), $\sigma_x(E)$ ou $\sigma_y(E)$, sont entre deux à trois fois supérieures à celles dans la direction perpendiculaire à ce plan ($\mathbf{e}_z$), $\sigma_z(E)$. On peut aussi s'attendre à une augmentation de $\sigma_x(E)$ par rapport à $\sigma_y(E)$ en fonction de la longueur des oligoacènes. Cette propriété se retrouve aussi dans la polarisabilité (Tableau 3.1) qui montre qu'un HAP pourra mieux se polariser suivant l'axe où il est le plus étendu. Quantitativement, $\sigma(E)$ atteint environ 250 Mbarn pour le naphthalène, 350 Mbarn pour l'anthracène, 370 Mbarn pour le pyrène et 490 Mbarn pour le tétracène pour une énergie de photon de l'ordre de 17-18 eV (Fig. 3.7.a). Ces valeurs sont de un, voire deux, ordres de grandeur au-dessus des valeurs de $\sigma(E)$ pour des gaz usuels (N_2 , O_2 , CO_2 , C_2H_4 , etc.) [Lee et al., 1973], ce qui facilite les études expérimentales notamment lors de l'étude des dynamiques induites par impulsion UVX.

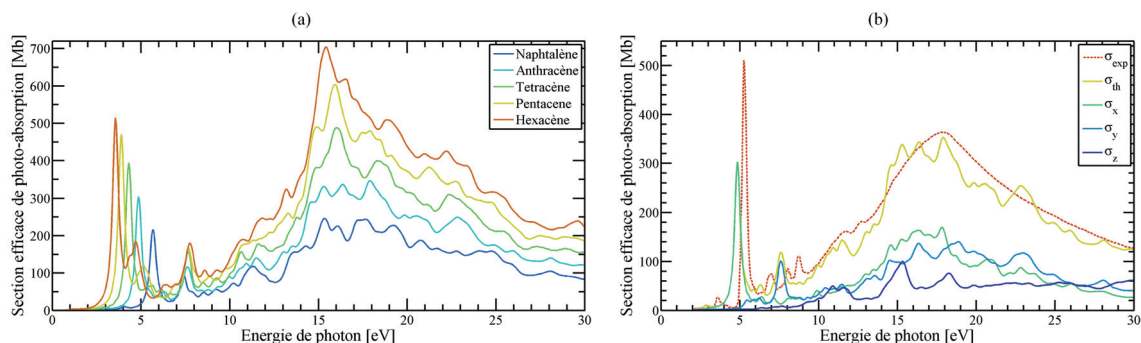


FIGURE 3.7 – (a) Section efficace de photo-absorption calculée par TDDFT (B3LYP/6-31+G*) de 5 oligoacènes : naphthalène (bleu), anthracène, (cyan), tétracène (vert), pentacène (jaune), hexacène (orange), courbes adaptées de [Mallocci et al., 2011]. (b) Section efficace de photo-absorption de l'anthracène expérimentale (pointillé orange) et simulée par TDDFT (ligne pleine jaune) avec les contributions suivant chaque axe de polarisation : x (axe long dans le plan, vert), y (axe cours dans le plan, cyan), z (axe perpendiculaire à la molécule, bleu), graphe issu de [Mallocci et al., 2007c].

Tableau 3.1 – Polarizabilités ($\text{\AA}^3$) du dipôle statique pour les HAP étudiés (issues de [Mallocci et al., 2007a]) en fonction des axes.

HAP	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
Naphtalène	26	19	10
Anthracène	46	26	13
Pyrène	45	32	14
Tétracène	70	32	16

3.1.2.3 Les HAP en pratique

Les HAP sont étudiés dans des domaines de recherche aussi bien appliqués que fondamentaux tels que la santé publique, la chimie, la science des matériaux ou l'astrochimie. La source la plus commune d'HAP dans l'environnement est d'origine pyrolytique anthropique : combustion du carburant automobile ou production d'énergie (centrale au charbon ou à pétrole). Certains de ces HAP ont des effets cancérogènes, par exemple le benzo(a)pyrène s'immisce par des liaisons covalentes dans la structure de l'ADN entraînant alors une modification de l'expression des gènes

[La and Swenberg., 1996]. Souvent comparés à des morceaux du graphène grâce à leur structure électronique discrète d'électrons π conjugués, les HAP ont été proposés comme précurseurs des fullerènes ou des nanotubes de carbones [Pope et al., 1993]. Une fois distribués en fines couches ou dans leur état cristallin, ils sont de très bons candidats pour des matériaux considérés alors comme organiques et ayant des propriétés optiques et électriques intéressantes [Hummer et al., 2004]. Leurs propriétés semi-conductrices ont permis de développer des composants optoélectroniques innovants tels que des transistors à couche mince de pentacène [Klausk et al., 2002], des diodes électro-luminescentes organiques dérivant de l'anthracène [Kan et al., 2004], des cellules photovoltaïques à hétérojonction pentacène/ C_{60} [Yoo et al., 2004] ou des cristaux liquides utilisant des HAP fonctionnalisés [Shiyanovskaya and Singer., 2003].

Les HAP posent aussi de nombreuses questions aux astrochimistes qui s'intéressent aux réactions et cycles de vie des molécules présentes dans le milieu interstellaire (MIS). Jusqu'à présent, environ 170 molécules des MIS [Tielens., 2013] ont pu être identifiées clairement grâce à leurs transitions électroniques (UV, visible), ro-vibrationnelles (IR) ou rotationnelles (mm). L'hypothèse de la présence d'HAP dans les MIS a été suggérée par Léger & Puget en 1984 [Leger and Puget., 1984] dans le but d'interpréter des bandes d'émission discrètes situées autour de quelques μm sans avoir, pour autant, une correspondance exacte avec un HAP particulier. Cette idée a été reprise pour l'interprétation des bandes interstellaires diffuses (BIDs) qui constituent environ 300 bandes d'absorption situées entre l'UV proche et l'infrarouge proche [Leger and d'Hendecourt., 1985]. Ces hypothèses et les questions résultantes ont motivé un domaine entier de l'astrochimie durant ces trois dernières décennies autant sur le plan observationnel ou expérimental que théorique. Maintenant, les astrochimistes s'accordent sur le fait que les HAP sont les molécules complexes les plus présentes dans les MIS (présence de HAP dans des météorites [Hahn et al., 1988] ou dans les particules de poussière interplanétaire [Clemett et al., 1993]) mais ils n'ont pu assigner aucun HAP neutre, cationique ou sous forme d'agrégat aux données spectroscopiques [Tielens., 2013] (Fig. 3.8). Les études menées dans cette thèse sont à la frontière avec les problématiques rencontrées en astrochimie en ce qui concerne la compréhension de la structure électronique des HAP ou leur évolution après photo-excitation UVX. Nos résultats ont ainsi intéressé cette communauté et mené au développement de nouvelles collaborations.

3.1.2.4 Le cas modèle des fullerènes

Les fullerènes sont des molécules uniquement composées de carbone ayant la forme d'anneaux, de nanotubes, d'ellipsoïdes ou de sphères telles que le buckminsterfullerène (C_{60}) [Kroto et al., 1985]. Leur formation dans les milieux interstellaires aurait un lien direct avec les HAP de grandes tailles [Berné and Tielens., 2012] et il a été démontré que le C_{60} peut être élaboré à partir de feuillet de graphène en laboratoire [Chuvilin et al., 2010]. Cette molécule célèbre a fait l'objet de nombreuses études par notre groupe [Lépine., 2003, Climen et al., 2007, Cauchy, 2011] car elle constitue un système modèle aux propriétés intéressantes comme par exemple la distribution bimodale de son spectre de fragmentation (Fig. 3.9.a issue de [Hertel et al., 2005]). De plus, le C_{60} peut supporter un état de charge élevé (Fig. 3.9.b issue de [Hertel et al., 2005]) ou être sous forme dianionique [Concina et al., 2015] ceci grâce à sa stabilité intrinsèque liée à ses 240 électrons de valence dont 60 de type π délocalisés. Théoriquement, le C_{60} peut être représenté par un jellium sphérique, dans l'approximation d'un seul électron actif, et un potentiel sphérique corrigé peut être défini (Fig.

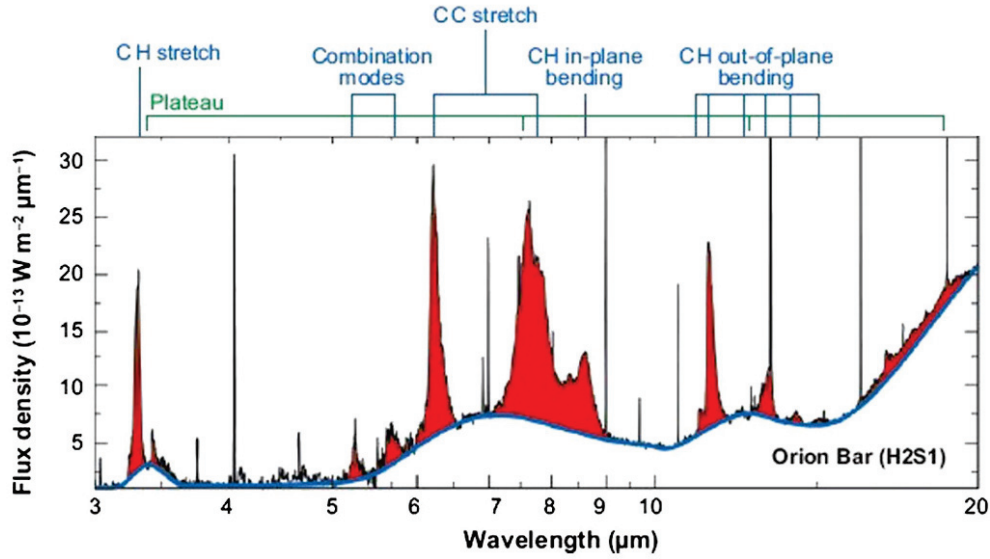


FIGURE 3.8 – Série de bandes d’émission infrarouge d’HAP non identifiés dans la zone 3-20 μm présents dans la barre d’Orion, figure adaptée de [Tielens., 2013].

3.10.a) pour simuler au premier ordre sa structure électronique (potentiel d’ionisation, états de Rydberg, résonance plasmon). Le C_{60} est étudié dans de nombreux domaines de recherche autant sur le plan appliqué, par exemple, pour la création de composants d’électronique moléculaire ou de senseurs biologiques via la fonctionnalisation du C_{60} , ou que sur le plan fondamental, par exemple, pour la compréhension du processus de relaxation coulombienne interatomique grâce au C_{60} endohédral de type $\text{Ne}@\text{C}_{60}$ [Averbukh and Cederbaum, 2006] (Fig. 3.10.b). En relation directe avec la problématique d’astrochimie vue précédemment, le C_{60} est la seule molécule qui ait donné des réponses, très récemment, concernant les BIDs [Campbell et al., 2015]. Dans cette thèse, les études menées sur le C_{60} se sont inscrites comme une extension de celles menées sur les HAP lorsque cela était possible. Les résultats obtenus pour les études de dynamiques induites ne sont que préliminaires car les conditions expérimentales de génération du C_{60} sont plus complexes que pour les HAP.

3.2 Série de tests en spectroscopie statique

3.2.1 Motivation

Dans le but de tester la chaîne laser femtoseconde amplifiée installée début 2012, d’appréhender l’ensemble du dispositif expérimental (source de molécules et VMI) et de comprendre la réponse à une excitation multiphotonique des HAP ou du C_{60} , nous avons mesuré les spectres de photoélectrons associés en fonction des paramètres lasers (Intensité, durée d’impulsion). Cette étape préliminaire aux études résolues en temps est nécessaire pour plusieurs raisons. La première concerne la maîtrise de la production de la molécule étudiée en phase gazeuse dans un environnement ultravide : il s’agit d’identifier les conditions expérimentales pour lesquelles la molécule est sublimée par le four (température minimale) sans qu’elle ne se dissocie à cause d’une température trop élevée (température maximale). L’objectif est d’obtenir un flux de molécules

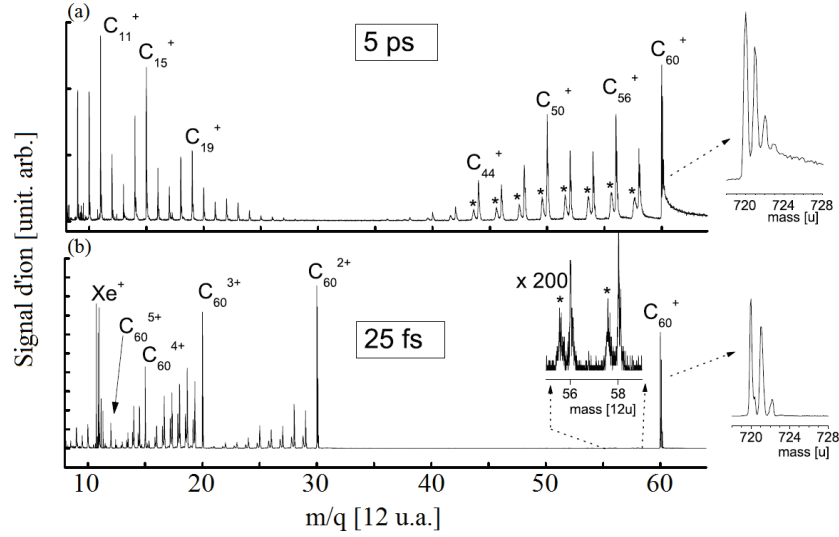


FIGURE 3.9 – (a) Structure bimodale (comprenant les pertes successive de C_{2n} à gauche et de C_n à droite) du spectre de masse résultant de la fragmentation du C_{60} par une impulsion de 5 ps à 10^{15} W.cm $^{-2}$ (b) ionisation multiple du C_{60} par une impulsion de 25 fs à $2,2 \cdot 10^{12}$ W.cm $^{-2}$. Figures adaptées de [Hertel et al., 2005].

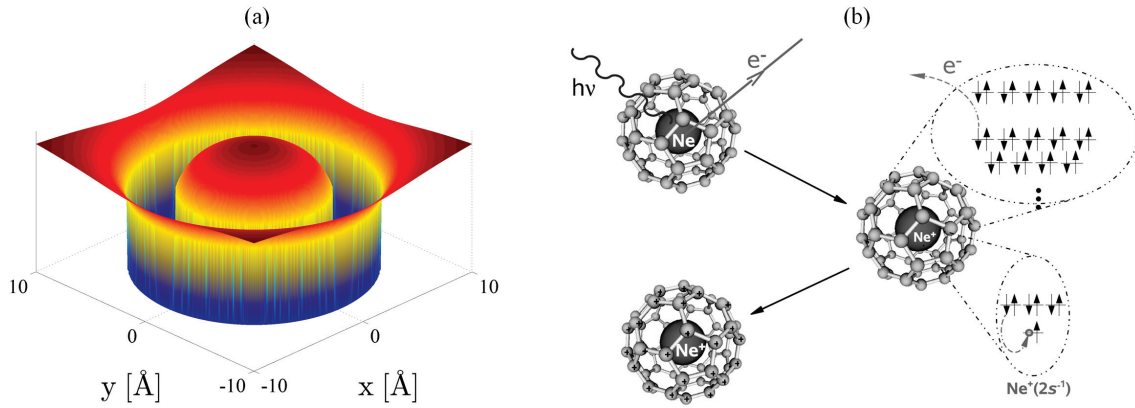


FIGURE 3.10 – (a) Vue tridimensionnelle du potentiel du C_{60}^+ utilisé dans le modèle du jellium et dans l'approximation d'un seul électron actif [Hertel et al., 2005]. (b) Processus de relaxation coulombienne interatomique dans le Ne@ C_{60} hendohédral dont la durée de vie prédite est de 2 fs. Figure adaptée de [Averbukh et al., 2012].

constant sur plusieurs heures afin de ne pas avoir de fluctuations du signal liées à la source de molécules. La seconde raison est le test des régimes de photo-excitation de la molécule avec les impulsions produites par notre système laser grâce à une comparaison à des études préexistantes. Il s'agit de connaître les intervalles d'intensité laser et de durée d'impulsion pour lesquels la molécule reste intacte ou commence à se fragmenter. Ce point va être crucial lors des études de type UVX -pompe IR-sonde puisque la sonde ne doit pas provoquer une dynamique supplémentaire qui pourrait alors être mesurée et sans pouvoir être déconvoluée des dynamiques déclenchées par l'UVX. Enfin, ces études permettent de noter les développements expérimentaux utiles à la réalisation d'expériences plus complexes nécessitant, par exemple, une plus grande stabilité de l'ensemble des paramètres (sources de molécules, fluctuation laser, environnement du laboratoire) ou un meilleur rapport signal sur bruit (plus grand flux de photons ou de molécules). Ces travaux

m'ont permis d'acquérir une expérience précieuse sur l'utilisation d'une chaîne laser amplifiée, sur les techniques de génération de molécules en phase gazeuse dans un environnement ultravide, sur les mesures effectuées grâce à un VMI et les procédures d'analyse et inversion de ces dernières.

3.2.2 Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour ces tests est représenté dans la Fig. 3.11. Nous avons utilisé le faisceau laser dans un régime d'excitation multiphotonique au-dessus du seuil pour les molécules d'HAP ou C_{60} (IP entre 7 et 8 eV) ce qui représente des intensités entre $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ et $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ comme ce qui a été utilisé dans des études antérieures [Campbell et al., 2000, Hansen et al., 2003, Kjellberg et al., 2010]. Des diaphragmes ont été positionnés sur le trajet du faisceau afin de vérifier le bon alignement quotidien du faisceau et la polarisation au niveau de la zone d'interaction est ajustée à l'horizontale grâce à une lame $\lambda/2$. Une lentille de focalisation ($f = 30 \text{ cm}$) est disposée à l'entrée de la chambre d'analyse et un réglage en translation le long de l'axe du faisceau nous permet d'affiner la position du point focal au centre de la zone d'interaction. Dans la chambre source, nous avons un four réglable sur trois axes de l'espace afin d'ajuster la position du cône d'éjection de matière pour lequel le centre est sélectionné grâce à une plaque trouée située à 5 cm de sa sortie. Les ions ou électrons produits lors de l'interaction sont mesurés par le VMI vertical qui possède un tube de temps de vol court permettant, avec les tensions adéquates sur les électrodes ($V_{rep} = 1500 \text{ V}$, $V_{ext} = 1146 \text{ V}$), de mesurer des énergies cinétiques de photoélectrons allant jusqu'à environ 10 eV. Un mesureur de puissance placé après la chambre d'analyse nous permet de référencer la puissance du laser au plus proche de la zone d'interaction. Nous avons ainsi pu tester différentes molécules (anthracène et C_{60}) dans différentes conditions laser (Intensité, durée d'impulsion) afin de valider notre système expérimental.

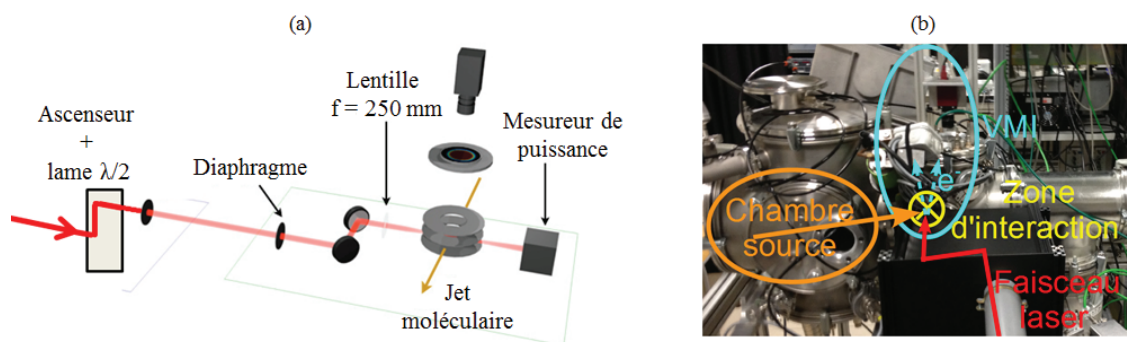


FIGURE 3.11 – (a) Schéma du montage expérimental utilisé pour les tests en statique et (b) photo des chambres à vide de source et d'analyse utilisées.

3.2.3 Molécules testées

3.2.3.1 ATI dans l'anthracène

La molécule d'anthracène a une masse de 178 uma et se sublime plutôt « simplement » en ultravide car elle possède une pression de vapeur saturante suffisamment élevée à basse température : par exemple, à une température de 60°C , il est possible d'obtenir un début de signal de cation

anthracène dans le spectre de temps de vol. En passant en configuration de mesures de vecteurs vitesse de photoélectrons, j'ai pu acquérir mes premières images VMI sur l'anthracène (Fig. 3.12.a-gauche). La résolution des structures ATI et des structures aux seuils d'énergie de photoélectrons est améliorée grâce à une statistique de mesure importante (entre $5 \cdot 10^6$ et $15 \cdot 10^6$ impacts mesurés par acquisition définitive) et grâce à la technique de comptage d'impacts permettant de ne sélectionner que le barycentre de ceux-ci. Après une étape de symétrisation, d'inversion de l'image (Fig. 3.12.a-droite) et de calibration en énergie nous pouvons remonter au spectre d'énergie cinétique des photoélectrons (Fig. 3.12.b) ainsi qu'au paramètre d'asymétrie (β_2) pour chaque ordre ATI considéré de l'anthracène (Fig. 3.12.c).

Premièrement, nous pouvons assigner les structures du spectre d'énergie cinétique de photoélectrons (KER) en nous basant sur des spectres synchrotron et des études théoriques de la structure électronique de l'anthracène [Deleuze et al., 2001]. Nous observons deux structures qui se répètent tous les 1,55 eV et qui commencent à des énergies cinétiques de photoélectrons expérimentales $KER_{exp,1} = 0,27$ eV et $KER_{exp,2} = 0,65$ eV. Nous connaissons l'énergie des deux premières orbitales HOMO à 7,3 eV et HOMO-1 à 8,5 eV et pour les ioniser nous avons besoin respectivement de 5 photons (7,75 eV) et 6 photons (9,3 eV). Ainsi, les photoélectrons provenant de ces deux orbitales auraient une énergie cinétique de photoélectrons théorique ($nh\nu - E_{orb}$ de $KER_{th,1} = 0,45$ eV et $KER_{th,2} = 0,8$ eV. En évaluant l'énergie pondéromotrice de l'intervalle d'intensité laser utilisée, on trouve U_p comprise entre 0.06 et 0.6 eV. On peut donc estimer que, dans le cas exposé, le shift pondéromoteur est de l'ordre de 0.17 ± 0.1 eV (Intensité d'environ $3 \cdot 10^{12} \text{W.cm}^{-2}$) et correspond, dans la barre d'erreur expérimentale, à l'intensité utilisée.

De plus, nous observons que le paramètre β_2 augmente avec l'ordre ATI. Pour mieux ajuster la distribution angulaire, il s'agirait aussi d'analyser les paramètres β_k d'ordre supérieur (β_4 , β_6 , etc..) jusqu'à un ordre de $2 \times N+m$, où N représentent le nombre minimum de photons nécessaires pour ioniser la molécule et m correspond à l'ordre ATI considéré, étant donné que le processus ATI correspond à une transition multiphotonique à $N+m$ photons. Cependant, dans le cas de l'anthracène, et plus généralement pour des molécules complexes, nous n'observons pas de distributions angulaires spécifiques entre les différents ordres ATI. Cela vient du fait qu'un moyennage angulaire s'effectue naturellement pour des molécules dont la symétrie n'est pas sphérique et dont l'alignement dans le référentiel du laboratoire n'est pas contrôlé. Nous considérons donc que le paramètre β_2 permet de décrire une tendance qualitative concernant l'angle de photoémission et, dans le cas de l'anthracène, l'augmentation de β_2 en fonction de l'ordre ATI signifie que l'angle moyen d'éjection des photoélectrons par rapport à l'axe de polarisation diminue avec l'augmentation de l'ordre ATI. Une solution permettant d'éviter un moyennage de la distribution angulaire consisterait à pré-aligner les molécules, avec une première impulsion faiblement intense, avant de les étudier en régime ATI et afin d'extraire une information plus quantitative concernant les transitions multiphotoniques effectuées.

Enfin, en étirant l'impulsion (Fig. 3.13.a) ou en diminuant l'intensité laser (Fig. 3.13.b), nous observons de nouvelles structures apparaissant au seuil ainsi qu'un déplacement des structures existantes vers les hautes énergies cinétiques. Les structures au seuil résultent d'une compétition entre des canaux d'ionisation directe (ionisation multiphotonique verticale), indirecte (ionisation via des états de Rydberg) et l'émission thermoionique (ionisation de nature statistique) et a fait l'objet de plusieurs études [Goto and Hansen., 2011a, Goto and Hansen., 2011b]. Le déplacement

des structures existantes résulte de la diminution de l'énergie pondéromotrice entraînant une plus haute énergie cinétique des électrons éjectés dans le continuum. Les résultats obtenus sont donc en accord avec les études passées et nous avons pu vérifier et optimiser nos outils tels que le VMI (résolution énergétique), la source de molécules (production de HAP de manière stable et sur une durée supérieure à une journée entière) et la chaîne laser amplifiée (intensité, polarisation, durée d'impulsion) grâce à ces premiers tests concluants.

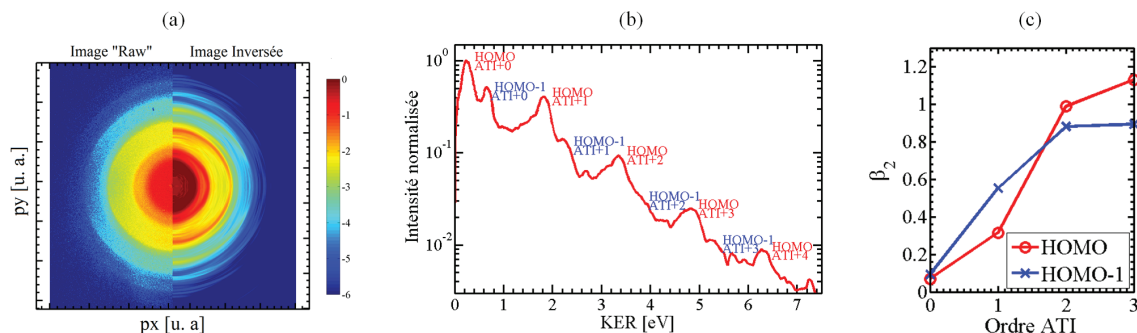


FIGURE 3.12 – (a-gauche) Distribution de photoélectrons brute mesurée et (a-droite) image après inversion obtenue à une intensité d'environ 35 TW.cm^{-2} (échelle de couleur en log). (b) Spectre de photoélectrons résultant de l'intégration angulaire de l'image inversée et après calibration de l'axe des énergies. (c) Paramètre d'asymétrie β_2 en fonction de l'ordre ATI pour les orbitales HOMO et HOMO-1 de l'anthracène.

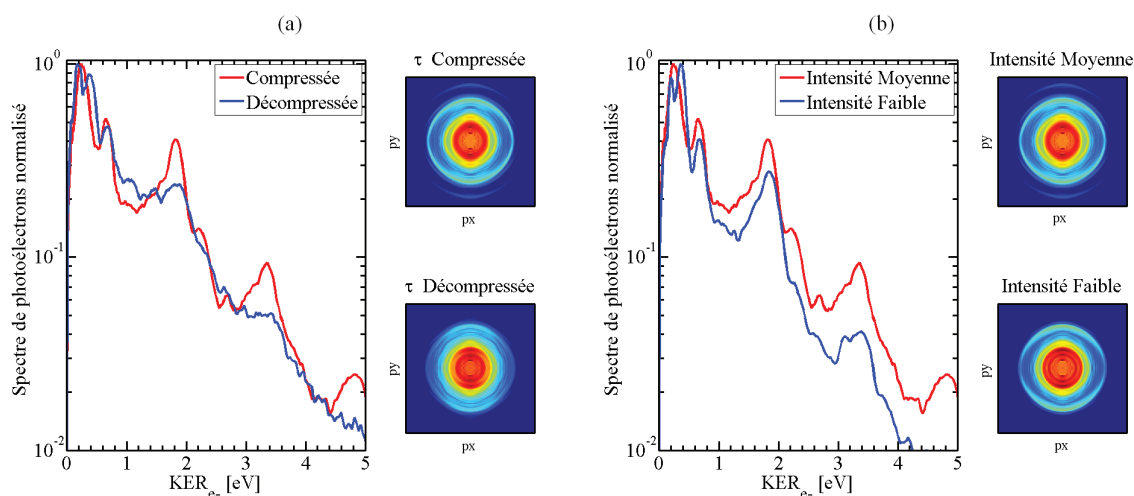


FIGURE 3.13 – Spectres d'énergie cinétique des photoélectrons et images inversées associées (en échelle log) de l'anthracène pour des conditions différentes de (a) compression de l'impulsion (passage de 30 fs à 450 fs pour la même intensité laser) et (b) d'intensité laser (passage de 35 TW.cm^{-2} à 17 TW.cm^{-2}).

3.2.3.2 Ionisation de C₆₀ en régime femtoseconde

La molécule de C₆₀ a une masse de 720 uma et sa pression de vapeur saturante est non négligeable dans un environnement ultra-vide à partir de 450°C. Pour obtenir suffisamment de signal, nous avons dû augmenter la température du four autour de 600°C ce qui a permis de vérifier la bonne isolation thermique de notre four. Nous avons fait deux « études-tests » sommaires de C₆₀ en

régime d'ionisation femtoseconde : la première concernant les spectres de masse en fonction de l'intensité laser et la seconde traitant des spectres de photoélectrons résolus en angle en fonction de l'intensité laser.

Étude avec la spectrométrie de masse Nous avons mesuré des spectres de masse en fonction de l'intensité laser (Fig. 3.14.a) et les résultats sont semblables à ceux mesurés dans les études précédentes [Hertel et al., 2005]. En particulier, nous observons que le C_{60} peut supporter un état de charge allant jusqu'à $q = +5$ en régime d'ionisation multiphotonique femtoseconde. De plus, nous observons l'apparition des fragments liés à la perte de C_{2n} pour C_{60}^+ , C_{60}^{2+} et C_{60}^{3+} et ils apparaissent aux masses $(C_{60} - C_{2n})^{q+}$ démontrant la nature séquentielle de cette fragmentation. Enfin, en reportant le maximum du signal de chacune des espèces multiplement chargées de C_{60} en fonction de la puissance laser (Fig. 3.14.b) nous observons une saturation des canaux menant aux différents cations. Ces courbes peuvent être ajustées par une loi de puissance de type $S \propto I^n$, [Hankin et al., 2001, Hertel et al., 2005, Shchatsinin et al., 2006] où n correspond à la non-linéarité nécessaire pour l'ionisation de l'espèce. Par exemple, il faut 5 photons (7,75 eV) pour ioniser $C_{60} \rightarrow C_{60}^+$ car $E_i(C_{60}) = 7,6$ eV [DeVries et al., 1992] et il en faut 8 (12,4 eV) pour ioniser $C_{60}^+ \rightarrow C_{60}^{2+}$ puisque $E_i(C_{60}^+) = 11,42$ eV [Steger et al., 1992]. Ces mesures sont donc bien en accord avec les études précédentes.

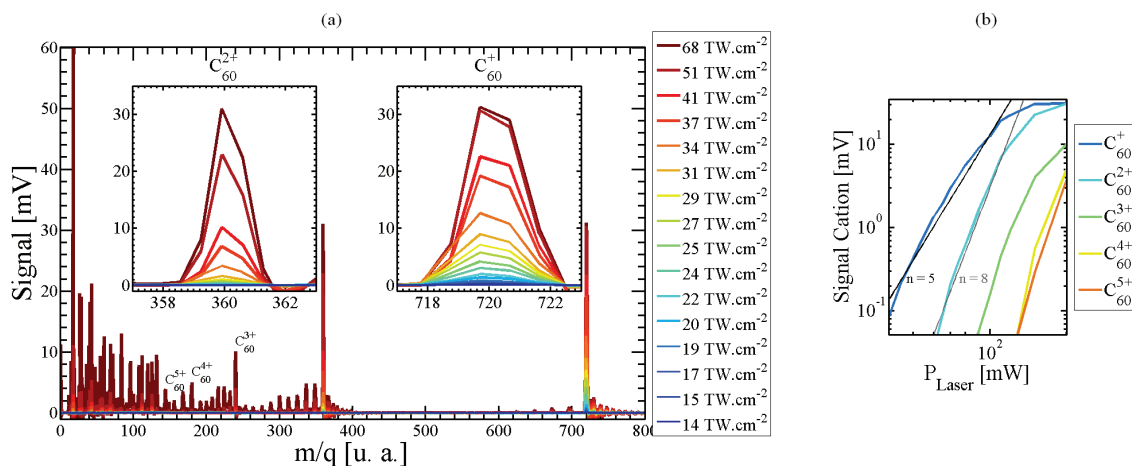


FIGURE 3.14 – (a) Évolution des spectres de masse de C_{60} en fonction de l'intensité laser en régime d'ionisation par impulsions laser femtoseconde intense et (b) signal des espèces multiplement chargées du C_{60} en fonction de la puissance laser.

Spectre d'énergie cinétique de photoélectrons Les mesures des spectres d'énergie cinétique de photoélectrons en fonction de la puissance laser sont présentées dans la Fig. 3.15.a-b. Nous observons que les structures ATI dérivent avec la puissance laser étant donné que l'énergie pondéromotrice diminue. De plus, comme pour l'anthracène, des structures aux seuils apparaissent pour les intensités les plus faibles. Ces structures sont insensibles à une différence d'énergie pondéromotrice et ont été associées à des transitions d'orbitales de type Rydberg appelées SAMOs (Superatom Molecular Orbitals) [Boyle et al., 2005, Johansson et al., 2012] qui ont la spécificité d'être des orbitales moléculaires ressemblant à celle d'un atome. Les SAMOs font

encore l'objet, aujourd'hui, de nombreuses études expérimentales et théoriques du fait qu'elles représentent des orbitales modèles pour un système très complexe. En outre, ces mesures nous ont aussi permis d'apporter un support expérimental à une étude théorique sur le C_{60} visant à décrire le processus ATI ainsi que l'ionisation par photon UVX à l'aide d'un modèle basé sur la TDDFT [Wopperer et al., 2015]. Ainsi, il a été démontré que les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-3 contribuent principalement à la structure principale ATI (Fig. 3.16.a). Ces simulations avaient aussi pour but d'extraire la distribution angulaire des photoélectrons émis lors de l'ionisation multi-photonique afin d'avoir une autre observable théorique comparable à l'expérience (Fig. 3.16.b). La confrontation avec la mesure expérimentale a permis de démontrer que les fluctuations thermiques dues à une température électronique induisant une émission isotrope d'électrons thermiques devaient être prises en compte dans le modèle théorique. Ces travaux sont à la base d'une collaboration avec le groupe d'Eric Suraud (via le code TELEMAN) qui a pour but d'aller vers une description multi-échelles des dynamiques électroniques dans des systèmes tels que le C_{60} . Le C_{60} est à la fois un système très complexe à cause de son nombre élevé d'électrons mais aussi un système modèle grâce à ses symétries, son squelette exclusivement carboné et sa résistance à la fragmentation après une ionisation multi-photonique en phase gazeuse, par conséquent il a fait l'objet de nombreuses études auxquelles le groupe a participé. L'investigation des dynamiques induites par photo-excitation UVX sur l'échelle femtoseconde n'a jamais été abordée auparavant mais peut se baser sur les nombreuses études passées.

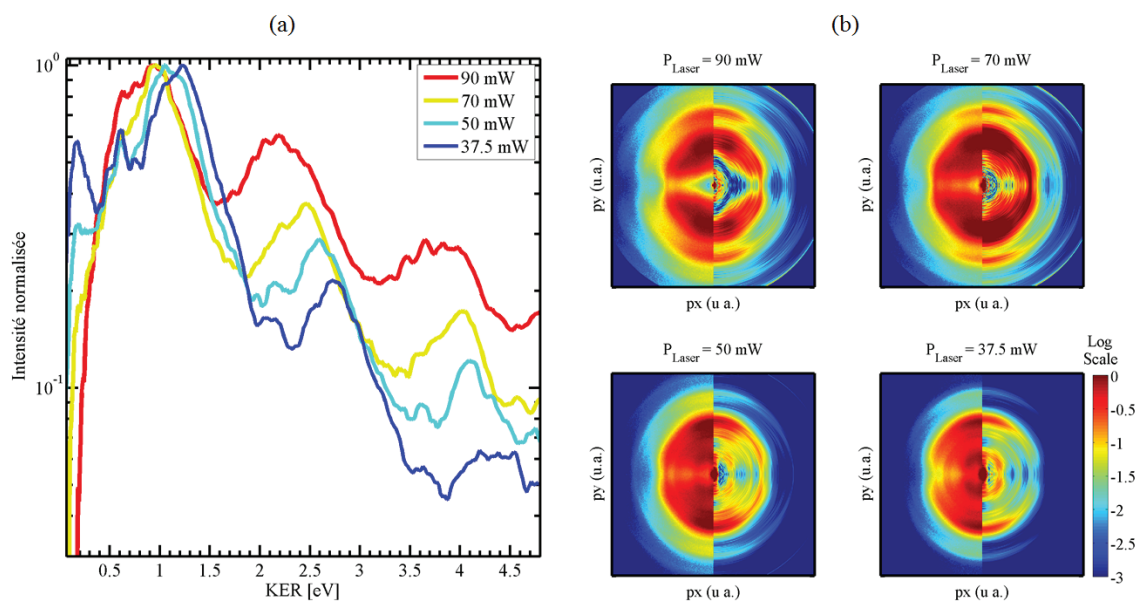


FIGURE 3.15 – (a) Évolution des spectres d'énergie cinétique de photoélectrons de C_{60} en fonction de l'intensité laser en régime d'ionisation au-dessus du seuil et (b) images brutes symétrisées (gauche) et inversées (droite) associées.

Le régime d'ionisation multi-photonique au-dessus du seuil nous a permis d'évaluer la consistance de notre système expérimental en comparant les résultats obtenus à des études passées. Il est aussi riche en information concernant les états électroniques fondamentaux (HOMO, HOMO-1 etc..) ou excités (Rydberg, SAMOs) de la molécule neutre. Les études résolues en temps des dynamiques des états excités de molécules neutres s'ancrent principalement dans le domaine de la

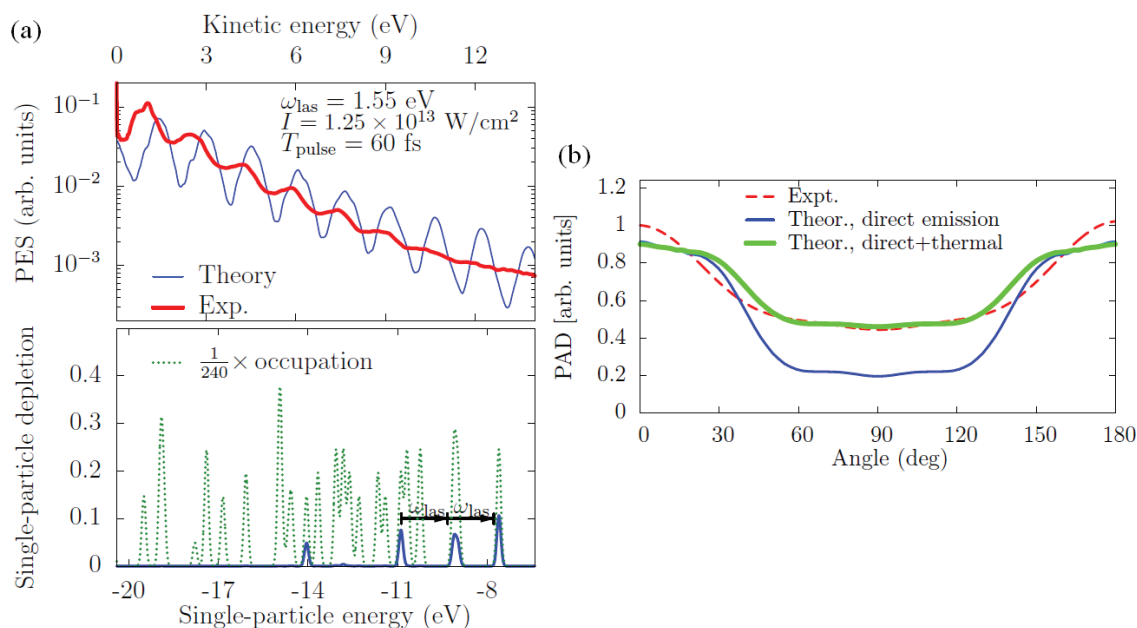


FIGURE 3.16 – (a) Comparaison entre le spectre ATI expérimental et le spectre théorique basé sur le modèle TDDFT (panneau du haut) et déplétion des états à particule unique comparée à la déplétion de densité d'états venant de toutes les orbitales (panneau du bas). Le spectre de photoélectrons est principalement donné par l'ionisation des orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-3. (b) Comparaison de la distribution angulaire expérimentale des photoélectrons du pic ATI principal avec la distribution théorique où seules les contributions de HOMO, HOMO-1 et HOMO-3 ont été prises en compte.

femtochimie et correspondent à des processus évoluant sur une échelle de temps allant de la femto-seconde/picoseconde (changement de conformation, dissociation) à la microseconde/milliseconde (durée de vie d'états de Rydberg ou d'émission thermique d'électrons). Ce domaine continue d'apporter des réponses concernant ce type de mécanisme pour des systèmes toujours plus complexes. Néanmoins, nous avons voulu explorer les dynamiques pour un domaine d'excitation plus énergétique. Notre sujet d'étude se concentrera sur les dynamiques intervenant dans les molécules photo-ionisées à haute énergie, pour lesquelles des processus spécifiques liés à la photo-excitation et à la complexité moléculaire apparaissent.

3.3 Résolution de dynamiques ultra-rapides dans les molécules carbonées par spectroscopie pompe-sonde UVX-IR

Nous allons maintenant aborder une partie majeure de cette thèse qui correspond à l'étude des dynamiques ultrarapides déclenchées par des impulsions ultracourtes UVX dans les molécules carbonées.

3.3.1 Introduction aux effets multiélectroniques et non-adiabatiques dans les molécules complexes hautement excitées

Le fait d'exciter une molécule au-dessus du seuil d'ionisation avec un spectre étendu dans le domaine du VUV-UVX (au-delà de 10 eV) pose de nouvelles questions fondamentales. Les transitions

vers des niveaux excités d'une molécule neutre peuvent souvent en majorité se comprendre en prenant en compte un seul électron actif alors que pour une excitation à un photon suffisamment au-dessus du seuil d'ionisation, l'excès d'énergie peut provoquer des processus mettant en jeu plusieurs électrons. En effet, plus l'énergie du photon absorbé est importante plus on pourra exciter un électron provenant d'une orbitale basse en énergie allant même jusqu'à l'ionisation d'électrons de cœur. Dans ce cas particulier, la lacune créée peut déclencher un mécanisme de relaxation Auger provoquant un remplissage du trou par un électron de valence qui transfère l'énergie acquise à un second électron de valence pouvant être émis dans le continuum. Cet exemple illustre la complexité et la nature multiélectronique des mécanismes induits par une photo-excitation énergétique et a fait l'objet de nombreuses études statiques puis résolues temporellement sur des atomes [Drescher et al., 2002]. Plus généralement, dans le domaine VUV-UVX, la corrélation entre électrons ne peut plus être négligée et des effets multiélectroniques apparaissent, ce qui affecte énormément la structure électronique telle que la position énergétique des états ou l'intensité des transitions. Un des effets multiélectroniques principalement présent dans la zone d'excitation de notre étude (10 à 30 eV) est le « shake-up ». Ce processus correspond à l'ionisation d'un électron de valence interne couplé à l'excitation d'un électron de valence externe. De manière imagée et classique, le premier électron éjecté dans le continuum « secoue » le système en excitant un second électron lors de son ionisation, ce qui correspond du point de vue quantique à une configuration électronique où la molécule possède deux trous dans sa couche de valence et un électron dans une couche excitée. Cet effet se traduit par l'apparition de pics satellites dans le spectre d'énergie des photoélectrons d'une molécule ionisée par radiation synchrotron UVX et il nécessite une théorie multiélectronique pour expliquer les singularités de ces mesures (e.g. pour C_2N_2 , Fig. 3.17 adaptée de [Cederbaum et al., 1980]). La difficulté de la simulation théorique réside notamment dans la prise en compte de toutes les interactions mettant en jeu deux électrons et menant à un état « shake-up » pour des molécules ayant un nombre d'électrons important (i.e pour des molécules complexes). Les molécules carbonées de type HAP ont fait l'objet de ce type d'étude théorique [Deleuze et al., 2001, Deleuze., 2002] et nous verrons en détail l'impact des états « shake-up » pour les dynamiques déclenchées par impulsions UVX.

Tel qu'il a été démontré en femtochimie, le processus de dynamique nucléaire est envisageable après une excitation électronique. Dans le cas d'un niveau électronique excité bien défini, on peut suivre le processus menant au changement structural de la molécule (i.e. une isomérisation ou un transfert de proton) en étudiant la relaxation « le long » de cet état. Par exemple, Gagnon *et al.* ont exploré la dynamique de dissociation d'un état excité du cation N_2^{+*} et leur mesure a révélé que 150 fs étaient nécessaires pour que les deux noyaux soient séparés de plus de 6 Å [Gagnon et al., 2007]. Dans cette situation on peut considérer que le temps du mouvement électronique est plus rapide que celui du mouvement nucléaire ou, autrement dit, que la fonction d'onde électronique s'adapte instantanément au potentiel créé par la géométrie moléculaire : on utilise ainsi l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) pour traiter ce problème. Cependant, lorsque la géométrie nucléaire se déforme sur une échelle de temps comparable à l'évolution temporelle de la fonction d'onde électronique, l'approximation BO n'est plus valable et le couplage électron-noyaux doit être pris en compte. Par exemple, une molécule composée de strictement plus de deux atomes peut disposer d'intersections coniques (IC) entre les surfaces de potentiel de deux états électroniques excités. Au niveau de ces jonctions, le paquet d'ondes électronique

voit un potentiel nucléaire qui lui permet de passer d'un état électronique à un autre impliquant alors un transfert d'énergie aux degrés vibrationnels de la molécule excitée. De manière générale, ce type de couplage intervient lorsque des états électroniques sont suffisamment proches et se croisent le long d'une coordonnée nucléaire. Enfin, à travers ces couplages non-adiabatiques, une molécule excitée a la possibilité d'explorer des zones adiabatiquement interdites des surfaces de potentiel mais aussi de relaxer énergétiquement de manière non-radiative sur une échelle de temps ultra-rapide (fs / ps) [Stolow., 2003, Domcke and Yarkony., 2012].

Les deux concepts présentés ci-dessus (effet multiélectronique et brisure de l'approximation BO) n'ont été étudiés que récemment dans le cas d'une excitation UVX et ceci grâce à la spectroscopie ultra-rapide UVX-pompe IR-sonde dans des petites molécules telles que N₂ [Gagnon et al., 2007], O₂ [Timmers et al., 2012] ou N₂O [Zhou et al., 2012] permettant l'utilisation de méthodes spectroscopiques sophistiquées telles que les techniques de coïncidence. Les échelles de temps retrouvées pour les dynamiques induites par l'UVX dans ces travaux varient de quelques dizaines de femtosecondes à la picoseconde. Cependant, on ne dénombre que deux études (dont celle présentée dans cette thèse) concernant des molécules de grande taille (phénylalanine [Belshaw et al., 2012, Calegari et al., 2014], HAP [Marciniak et al., 2015]) car la complexité liée à la photo-excitation et aux mécanismes de relaxation augmente très rapidement. Notons aussi que la possibilité de déclencher des effets multiélectroniques dans des molécules complexes est d'autant plus forte que le nombre d'électrons de valence est grand. Par exemple, dans les protéines, la création d'électrons lents par « shake-up » contribue à leur dégradation [Boudaïffa et al., 2000, Persson et al., 2001]. De plus, une molécule de grande taille possède un grand nombre de modes de vibration ($N = 3n - 6$ degrés de liberté de déplacement pour les n atomes de la molécule) ce qui signifie que les états électroniques excités peuvent rencontrer des ICs suivant N dimensions. Ceci implique une prédominance des couplages non-adiabatiques pour les processus de relaxations ultrarapides et explique, par exemple, le processus de photo-stabilité des bases de l'ADN [Satzger et al., 2006]. En comparaison avec la plupart des molécules, les HAP sont stables dans le domaine de l'UVX et permettent alors une situation où l'ionisation impliquant plusieurs électrons, les couplages non-adiabatiques et la relaxation énergétique peuvent être décrits par une théorie considérant la molécule intacte. Dans cette partie, nous explorerons, premièrement, les dynamiques ultrarapides induites par l'UVX à travers le rendement d'ions des HAP, puis nous examinerons les informations accessibles à travers les spectres VMI de photoélectrons résolus en temps à l'échelle femtoseconde et, finalement, nous aborderons les processus observables à l'échelle attoseconde.

3.3.2 Etude des spectres de masse résolus en temps dans les HAP

Les travaux présentés dans cette section ont été réalisés à travers deux campagnes de mesure LaserLab Europe (Octobre 2012 et Septembre 2013), en collaboration avec les membres du groupe de Marc Vrakking du Max Born Institut (MBI), Alexander Kuleff de l'université d'Heidelberg, Susanta Mahapatra de l'université d'Hyderabad et Alexander Tielens de l'université de Leyde et ont été publiés dans la revue *Nature Communications* [Marciniak et al., 2015]. Ces temps de faisceau (« beamtime ») demandent d'avoir une planification rigoureuse en amont et une stratégie des mesures à accomplir dans le but d'obtenir des résultats, d'abord simples mais concrets, puis, de plus en plus détaillés et complexes. Nous avons choisi d'effectuer l'étude des dynamiques in-

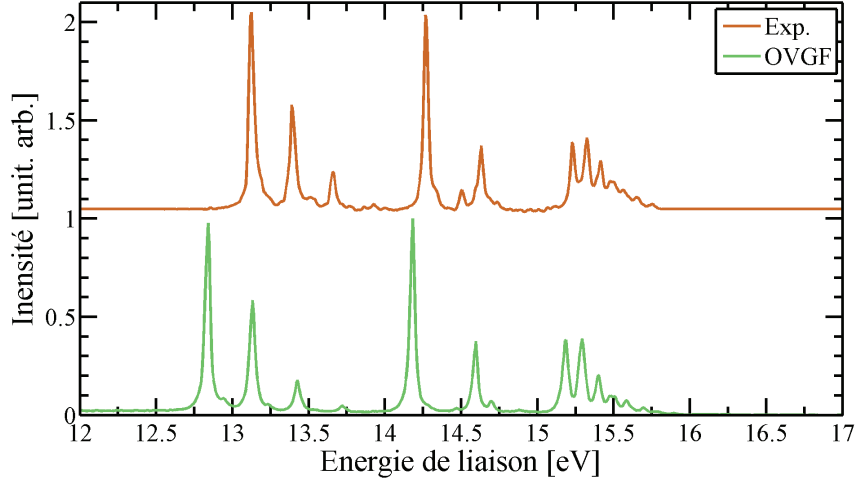


FIGURE 3.17 – Comparaison des spectres de photoélectrons de C_2N_2 pour (haut, orange) les mesures expérimentales, (bas, vert) un calcul prenant en compte les effets à plusieurs corps (méthode Outer Valence Type Green's Function, OVGF). Figure adaptée de [Cederbaum et al., 1980].

duites par l'UVX dans les HAP par spectrométrie de masse à temps de vol pour deux raisons. La première vient du fait que cette approche est la plus simple pour étudier des systèmes complexes pour lesquels de nombreux canaux réactionnels peuvent être peuplés au cours de la relaxation. Ainsi le temps de vol nous permet de séparer ceux-ci à travers la mesure des rendements des différents fragments. La seconde est la commodité des mesures du rendement d'ions par rapport aux photoélectrons : les canaux d'ions observables vont correspondre à des événements statistiquement plus probables par tir laser alors que, dans le cas d'une mesure d'énergie cinétique de photoélectrons résolue en angle, chaque impact d'électron va correspondre à une énergie cinétique donnée à un angle donné et il faudra une statistique conséquente pour obtenir une mesure convenable du spectre d'énergie complet. Nous verrons notamment les difficultés liées à ce type de mesure dans la section suivante (cf. 3.3.3).

3.3.2.1 Description du dispositif et des conditions expérimentales

Le montage expérimental du MBI (Fig. 3.18) consiste en un interféromètre à deux-couleurs UVX + IR, une source de molécules et un VMI utilisé en temps de vol. Le faisceau laser injecté dans l'interféromètre possède les caractéristiques suivantes : $\lambda_0 = 800$ nm, $\tau = 35$ fs (FWHM), $E = 6$ mJ/pulse et $f_{\text{répétition}} = 1$ kHz. Le faisceau du premier bras de l'interféromètre (80% du faisceau principal) est focalisé dans une cellule de gaz rare (xénon, krypton ou argon) pour générer les impulsions ultracourtes UVX par HHG et est ensuite filtré par une fine feuille d'aluminium (200 nm) afin d'enlever l'infrarouge résiduel et les harmoniques d'ordre strictement inférieur à 11. Le spectre d'harmoniques est enregistré en permanence grâce au spectromètre UVX se trouvant après le VMI. Le second bras de l'interféromètre contient le faisceau sonde IR qui passe par une ligne à retard stabilisée activement et son intensité est ajustée de manière à ce qu'elle soit comprise entre 10^{11} et 10^{12} W.cm $^{-2}$ au centre de la zone d'interaction. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés par un miroir troué et focalisés au centre du VMI à l'aide d'un miroir torique.

Le VMI est utilisé en mode d'imagerie d'électrons pour vérifier le recouvrement spatio-temporel des impulsions et calibrer le délai zéro grâce à des mesures RABBIT rendues possibles avec l'injection d'argon par une vanne pulsée. En outre, le VMI a été utilisé en configuration temps de vol pour les mesures présentées dans la suite de cette partie. Les HAP étudiés sont le naphthalène, l'anthracène, le pyrène et le tétracène. Ils sont sublimés par un four à respectivement 30°C, 95°C, 85°C et 210°C et sont conduits au plus proche de la zone d'interaction grâce à un tube en céramique chauffé et connecté à la sortie du four. La mesure du rendement d'ions produits lors de l'interaction en fonction du délai pompe-sonde est effectuée par un oscilloscope (Lecroy Waverunner 6050, bande-passante de 500 MHz) contrôlé par un programme Labview « maison ». Pour chaque délai pompe-sonde un spectre de photoions est mesuré sur une moyenne de 60000 tirs laser. L'utilisation d'un VMI comme spectromètre de masse n'est pas optimum en terme de résolution m/q pour la mesure de la distribution des ions, toutefois, pour les molécules étudiées ici, ses performances sont suffisantes (résolution ≈ 300). La mesure consiste donc à collecter les ions des HAP produits par l'excitation d'une impulsion pompe d'énergie comprise entre 17 et 35 eV et ensuite sondés par une impulsion IR.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les ions produits par l'ionisation et la fragmentation des HAP en IR seul et UVX seul (Fig. 3.19.a-b). Pour cet exemple, nous avons choisi l'intensité IR de telle manière qu'elle ne permette pas de fragmenter les HAP et n'ionise que très faiblement le système. L'impulsion UVX ionise la molécule neutre, ce qui mène à la formation du simplement et doublement chargé (A^+ et A^{2+}) et à la fragmentation de la molécule via la perte d'hydrogène ($(A-H)^+$, $(A-2H)^+$) ou d'une entité d'acétylène $(A-C_2H_2)^+$. La prédominance de l'espèce simplement chargée dans le spectre de photoions en UVX seul illustre qu'une fraction non négligeable des cations HAP excités bien au-delà de leur seuil d'ionisation, relaxe sans se dissocier et peuvent redistribuer l'excès d'énergie électronique accumulé lors de la photoionisation. Ceci s'explique par le fait que l'énergie en excès peut être redistribuée statistiquement sur les nombreux modes de vibrations de la molécule et donc ne jamais s'accumuler suffisamment sur un mode dissociatif.

3.3.2.2 Résultats pour les différents HAP

Description générale du mécanisme pompe-sonde étudié Pour les dynamiques induites par UVX dans les HAP, les cations excités peuvent être proches du seuil de double ionisation et permettre alors à la sonde IR de leur faire de passer ce seuil. Ainsi, la relaxation énergétique du cation excité est transcrite par l'évolution du rendement de l'espèce doublement chargée. Une mesure typique de l'évolution du rendement des différents ions produits en fonction du délai pompe-sonde pour chacun des quatre HAP étudiés est présentée dans la figure 3.20.a-d. Le signal tracé correspond au signal deux-couleurs : $\Delta S(\tau) = S_{UVX+IR}(\tau) - (S_{UVX} + S_{IR})$ où S_{UVX+IR} correspond au signal d'ionisation lorsque les deux impulsions sont présentes en fonction du délai UVX-IR (τ) et S_{UVX} et S_{IR} correspondent, respectivement, aux signaux mesurés lorsque seulement l'UVX ou l'IR est présent.

Ainsi, $\Delta S(\tau)$ montre comment un canal d'ionisation ou de fragmentation du HAP est peuplé ou dépeuplé par l'interaction des deux couleurs en fonction du délai entre les deux impulsions. Nous observons plusieurs types de dynamique : des dynamiques de dépopulation (surtout présentes dans l'ion parent M^+), des dynamiques de population (majoritairement présentes dans les fragments principaux $(M-H)^+$ ou $(M-C_2H_2)^{2+}$) et des dynamiques de population transitoire (principale-

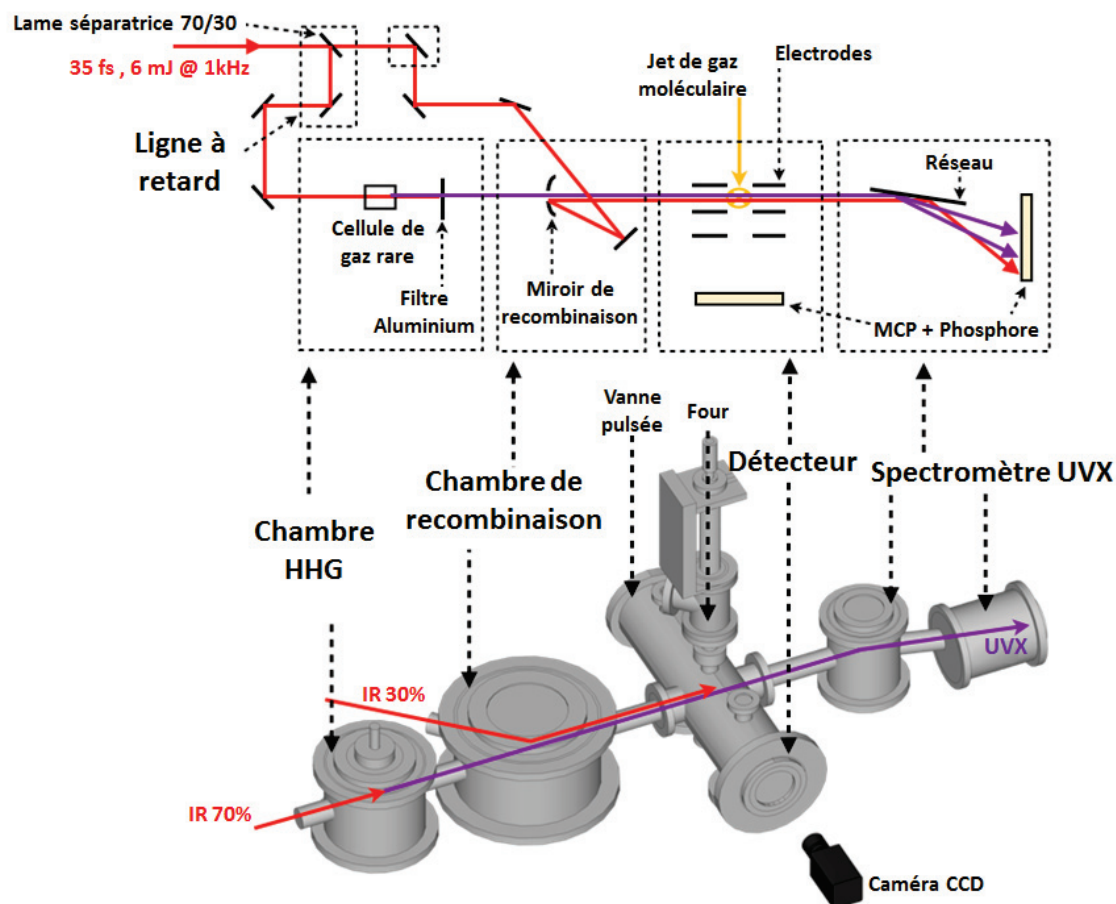


FIGURE 3.18 – Schéma du montage expérimental pompe-sonde combinant une source de génération de hautes harmoniques comprise dans un interféromètre de type Mach-Zehnder, un VMI (utilisé en configuration temps de vol) couplé à une source de molécules et un spectromètre UVX.

ment présentes dans les espèces doublement chargées : dication M^{2+} ou $(M - C_2H_2)^{2+}$). Nous allons focaliser nos analyses et notre discussion sur l'évolution du rendement dicationique car elle présente une asymétrie nette autour du délai zéro et, plus spécifiquement, nous observons une population transitoire systématique de ce canal pour les délais positifs ($\tau > 0$ signifie que l'impulsion IR arrive après l'impulsions UVX) ainsi que pour tous les HAP étudiés. Cela indique que la dynamique ultrarapide observable est déclenchée par l'impulsion UVX et ensuite sondée par l'impulsion IR. De plus, nous remarquons que le signal d'ion parent diminue au délai zéro et a tendance à refléter le début de la dynamique présente dans le dication (Fig. 3.20 et Fig. 3.21.c). Ceci signifie que la formation de dications dépeuple le canal de l'ion parent subissant, par la suite, une dynamique relativement bruitée. Autrement dit, des états électroniques excités du cation sont peuplés avec l'impulsion UVX et nous sondons leur relaxation énergétique ultrarapide en les double-ionisant avec l'impulsion IR. Pour des délais supérieurs à 100 fs, le signal deux-couleurs du dication disparaît complètement et d'autres dynamiques apparaissent dans les fragments dont le mécanisme de sonde et les dynamiques à plus longues échelles de temps seront discutés ultérieurement (cf. 3.3.2.5).

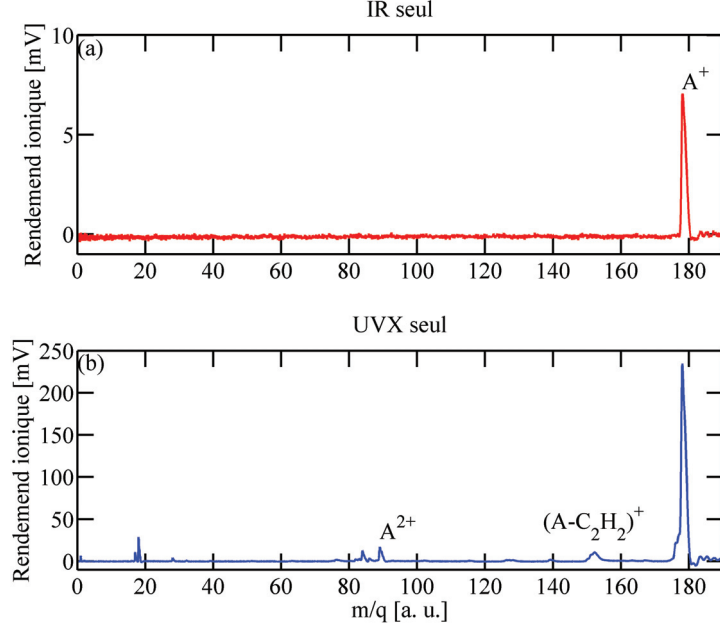


FIGURE 3.19 – Spectres des photoions de l’anthracène mesurés en (a) IR seul à une intensité de $3.4 \cdot 10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ et (b) UVX seul pour une HHG dans le Krypton.

Analyse effectuée à l’aide d’un ajustement En ajustant le rendement de dication résolu en temps (Fig. 3.21.a) grâce à une gaussienne convoluée avec une fonction de déclin exponentiel et une marche (si cela est nécessaire) nous pouvons extraire le temps de déclin du cation excité (Fig. 3.21.b) :

$$\Delta S_{fit}(t) = \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{crossco}} \right)^2 \right) \otimes Heaviside(t - t_0) \times \left(A_{fit} \cdot \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_{déclin}} \right) + A_{marche} \right) \quad (3.1)$$

Dans ce modèle d’ajustement, $\tau_{crossco}$ correspond à la durée FWHM de la gaussienne de corrélation-croisée entre les deux impulsions, A_{fit} est l’amplitude du signal spécifique à la dépopulation transitoire, t_0 définit le délai zéro (i.e le moment de recouvrement maximal des deux impulsions), $\tau_{déclin}$ est la durée de vie de l’état excité et A_{marche} représente le signal constant aux temps longs (évoluant beaucoup plus lentement que l’échelle de temps observée) ce qui correspondrait à un état stable du cation excité. Notons que pour les mesures effectuées sur l’anthracène ou le pyrène, la marche n’apporte pas d’amélioration significative de l’ajustement puisqu’elle n’est quasiment jamais présente dans les mesures. De plus, nous avons utilisé une procédure d’ajustement multidimensionnelle (décrite dans l’appendice de [Gitzinger et al., 2012]) afin de décorréler les paramètres d’ajustement (Fig. 3.21.c). Cette procédure permet de prendre en compte plusieurs signaux, provenant de différents ions (dication, ion parent et fragments), et de fixer des paramètres globaux à toutes les dynamiques, telles que la durée de la cross-corrélation et le délai zéro, dans le but d’obtenir des barres d’erreur amoindries sur la durée du déclin qui est le paramètre physique important dans cette étude. Pour chaque mesure expérimentale, nous avons ainsi extrait

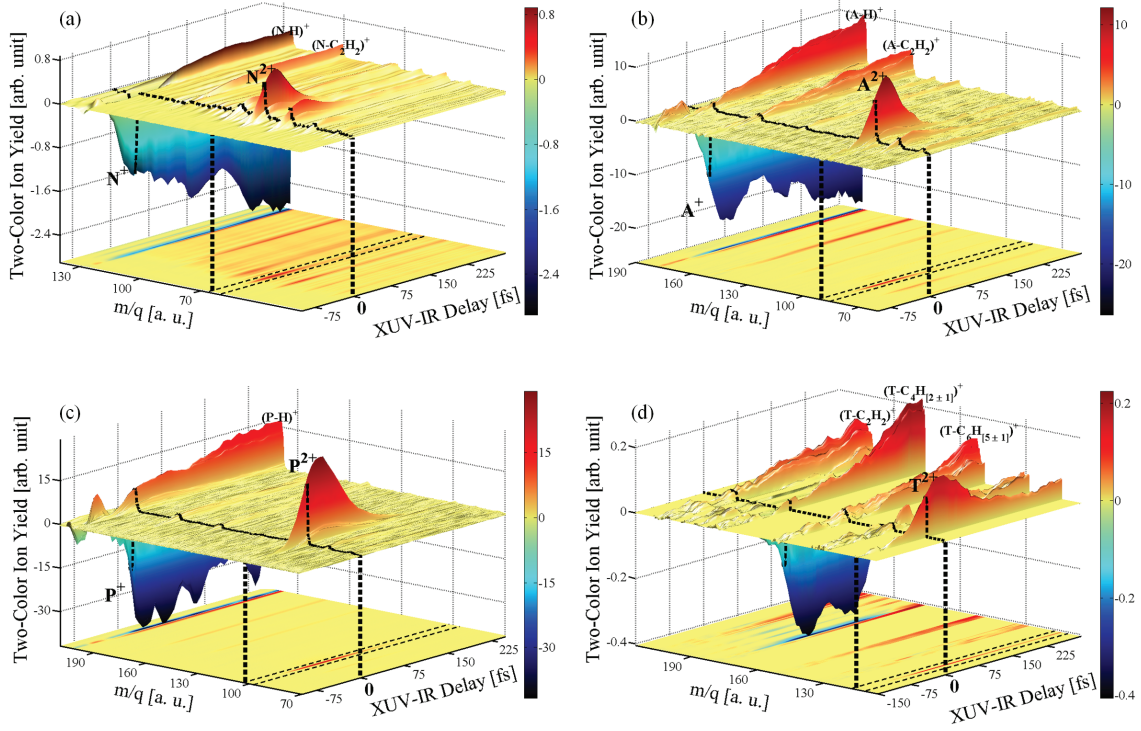


FIGURE 3.20 – Signal deux-couleurs (ΔS) des différents ions produits (m/q) en fonction du délai pompe-sonde pour les quatre HAP étudiés : (a) Naphtalène ($m/z = 128$), (b) Anthracène ($m/z = 178$), (c) Pyrène ($m/z = 202$) et (d) Tétracène ($m/z = 228$) pour les conditions respectives suivantes (I_{Laser} @ HHG) : $5.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ @ Xe, $3.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ @ Kr, $12.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ @ Xe, $3.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ @ Xe. Le délai zéro est précisé par une ligne en pointillés noirs sur la carte 3D et le dication correspond au signal présent entre les deux lignes en pointillés noirs sur la projection 2D. Les fragments qui démontrent une dynamique forte sont annotés (perte de H ou de C_2H_2). Notons que des dynamiques de population transitoire sont aussi présentes dans les dications de fragments principaux. De plus, pour le tétracène, l'ion principal n'est pas montré par souci de clarté (fluctuation importante du signal d'ion parent).

une durée de déclin de l'ordre de 30 à 50 femtosecondes (cf. paragraphe suivant) avec une erreur due à l'ajustement d'en moyenne 0,9 fs pour le naphtalène, 3,7 fs pour l'anthracène, 1,5 fs pour le pyrène et 6,1 fs pour le tétracène. Ces valeurs de barre d'erreur dépendent principalement de la qualité de la mesure et de l'exactitude du modèle d'ajustement par rapport à la réalité physique.

Explorations paramétriques du processus observé Nous avons effectué deux séries de mesures paramétriques dans le but d'identifier plus précisément le mécanisme de relaxation étudié. Pour ces deux études paramétriques, nous tracerons le taux d'ionisation relatif du dication en fonction du délai : $\Delta S_{rel}(\tau) = \frac{\Delta S(\tau)}{S_{UVX} + S_{IR}}$ qui permet de rendre compte du rendement du processus à deux-couleurs par rapport à ce qui est produit en UVX seul et IR seul. Premièrement, nous avons étudié l'effet de l'intensité du faisceau IR en gardant un spectre d'harmoniques constant afin de saisir le rôle de la sonde dans notre expérience. La Fig. 3.22.a présente les mesures qui ont été obtenues dans le pyrène avec une HHG dans l'argon pour un intervalle d'intensité IR de 10^{11} à $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$. Nous avons aussi effectué ce type d'étude dans le naphtalène et l'anthracène et les conclusions extraites sont les mêmes (non montrées ici). Notons tout d'abord que le rendement relatif du processus à deux-couleurs augmente avec l'intensité laser sans présenter de

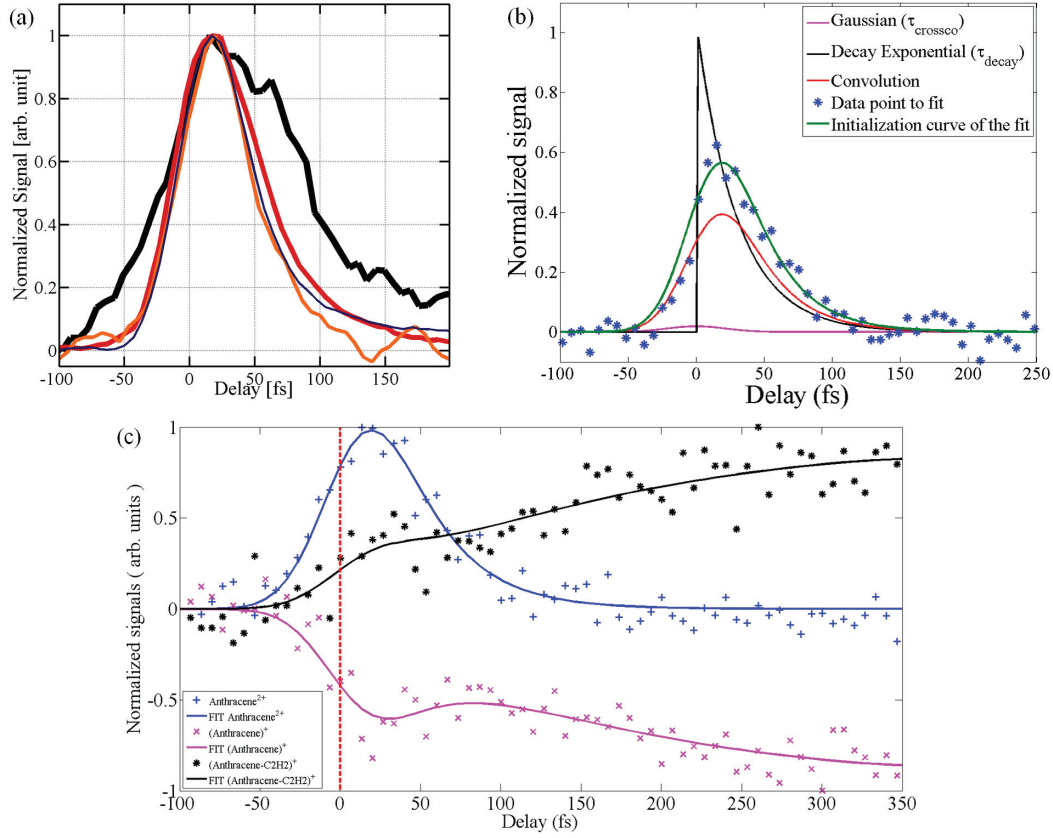


FIGURE 3.21 – (a) Rendements normalisés résolus en temps des dications naphtalène (bleu), anthracène (orange), pyrène (rouge) et tétracène (noir). (b) Procédure d’ajustement permettant d’extraire un temps de déclin tout en déconvoluant les effets de la cross-corrélation ou ceux des états stables. (c) Procédure d’ajustement multidimensionnelle permettant de mieux décorréler les différents paramètres en prenant en compte une durée de corrélation-croisée et un délai zéro en tant que variable globale. Ici le modèle d’ajustement utilisé pour l’ion parent ou le fragment est :

$$\Delta S_{fit,frag.}(t) = \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{crossco}}\right)^2\right) \otimes Heaviside(t-t_0) \times \left(A_{fit} \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{déclin}}\right) + A_{dissoc.} \left(1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_{dissoc.}}\right)\right)\right)$$

non-linéarité marquée (Fig. 3.22.a graphe intérieur) : la tendance serait même plutôt linéaire, ce qui correspondrait donc à un processus deux-couleurs ne mettant en jeu qu’un seul photon IR. De plus, en ajustant chacune des mesures avec le modèle de l’Eq. 3.1, nous retrouvons une durée de déclin similaire dans la barre d’erreur de ± 3 fs. Cela démontre que l’intensité IR n’affecte pas la dynamique mesurée mais seulement favorise le processus d’ionisation « sonde » du cation excité. Nous pouvons aussi supposer qu’une augmentation trop importante de l’intensité IR contribuerait plutôt à la population des canaux de fragmentation d’HAP doublement chargés qu’à l’excitation d’états plus éloignés du seuil de double ionisation. Deuxièmement, nous avons étudié l’influence du gaz de génération HHG sur la dynamique afin d’appréhender la nature des états cationiques photo-excités par l’UVX. En effet, en passant d’une HHG dans le xénon à une HHG dans l’argon, nous changeons le rapport d’intensité entre les différentes harmoniques ainsi que l’énergie de photon maximale (i.e. le « cut-off » du spectre d’harmoniques) : HH17 (26,4 eV) pour le xénon et HH23 (35.6 eV) pour l’argon. L’étude présentée dans la Fig. 3.22.b porte sur le pyrène, et les mêmes conclusions peuvent être extraites de celles effectuées dans l’anthracène ou le naphtalène (non montrées ici). Nous remarquons que pour une HHG dans le xénon, le rendement

relatif du dication est en moyenne 3 fois plus important que pour une HHG dans l'argon et, là aussi, l'ajustement des mesures permet d'extraire des durées de relaxation semblables dans une barre d'erreur de ± 3 fs. Cela démontre que les harmoniques basses contribuent plus efficacement à déclencher la dynamique de relaxation. Nous pouvons expliquer cette caractéristique par la forme de la section efficace d'absorption des molécules HAP (Fig. 3.7) qui possède un maximum large de l'ordre de 250 à 400 Mbarn autour d'une énergie de photon de 16 eV à 18 eV. Ainsi, seules les basses harmoniques (HH11 (17,05 eV), HH13 (20,15 eV) et HH15 (23,25 eV)) vont être absorbées efficacement. De plus, étant donné que le seuil de double ionisation des HAP considérés est autour de 20 eV (21,5 eV (naphtalène), 19,3 eV (anthracène), 19,8 eV (pyrène) et 18,6 eV (tétracène)), les hautes harmoniques ne font qu'ajouter un signal de dication dû à une double ionisation directe du système ce qui a pour effet de diminuer ΔS_{rel} . Notons tout de même que les harmoniques plus hautes peuplent aussi les états cationiques excités par des harmoniques plus basses mais seulement avec beaucoup moins d'efficacité.

La Fig. 3.22.c récapitule l'ensemble de cette exploration paramétrique pour le naphtalène, l'anthracène et le pyrène, le tétracène n'ayant pas été exploré suffisamment en raison d'un temps de faisceau limité. Cela nous a permis d'extraire un temps de déclin moyen pour chacune des molécules de 29 ± 4 fs pour le naphtalène, 32 ± 4 fs pour l'anthracène, 37 ± 3 fs pour le pyrène et 55 ± 22 fs pour le tétracène, où la barre d'erreur correspond à la déviation standard de toutes les mesures effectuées sur une molécule. Nous pouvons ainsi affirmer que la dynamique de relaxation ultrarapide observable dans le dication est extrêmement robuste aux conditions d'excitation et de sonde et correspond donc à un mécanisme de relaxation intrinsèque des cations excités.

3.3.2.3 Discussion des résultats avec support théorique

Interprétation et schéma-bilan Plusieurs voies d'accès sont envisageables pour la population des dications de HAP. Premièrement, ils peuvent être peuplés directement par l'HH13 ou supérieure mais cette voie ne constitue qu'un signal de fond à la dynamique observable puisqu'elle n'implique que l'impulsion UVX seule. Une autre voie consiste à exciter des états cationiques en-dessous du seuil d'ionisation du cation, cela avec n'importe quelle harmonique d'ordre supérieur à 11, puis à absorber un ou plusieurs photons IR afin de surpasser le seuil d'ionisation du cation. Dans ce cas, il faudrait que les états excités cationiques se dépeuplent en quelques dizaines de femtosecondes d'après ce qui est observé dans le rendement du canal dicationique. Ces échelles de temps nous indiquent que la relaxation s'opère de manière non-radiative impliquant alors des couplages non-adiabatiques. Ces derniers permettent à l'énergie électronique de transiter rapidement vers les degrés de liberté vibrationnels, causant la dépendance temporelle observée. La figure 3.23 montre le schéma résumant l'interprétation de la dynamique induite par UVX observable dans les HAP. Tout d'abord, le cation est photo-excité via la formation d'états ayant une configuration à un trou (1h) ou une somme de configuration à deux trous et une particule (2h1p) impliquant le processus de shake-up. Le cation excité est ensuite ionisé par l'impulsion IR le temps que la relaxation non-adiabatique s'opère via des intersections coniques et il ne peut plus l'être d'avantage lorsque les états électroniques excités se sont dépeuplés intégralement.

Approches théoriques *ab-initio* Afin d'éclairer notre interprétation, nous avons réalisé une approche théorique sophistiquée et aussi *ab-initio* que possible afin de rendre compte de

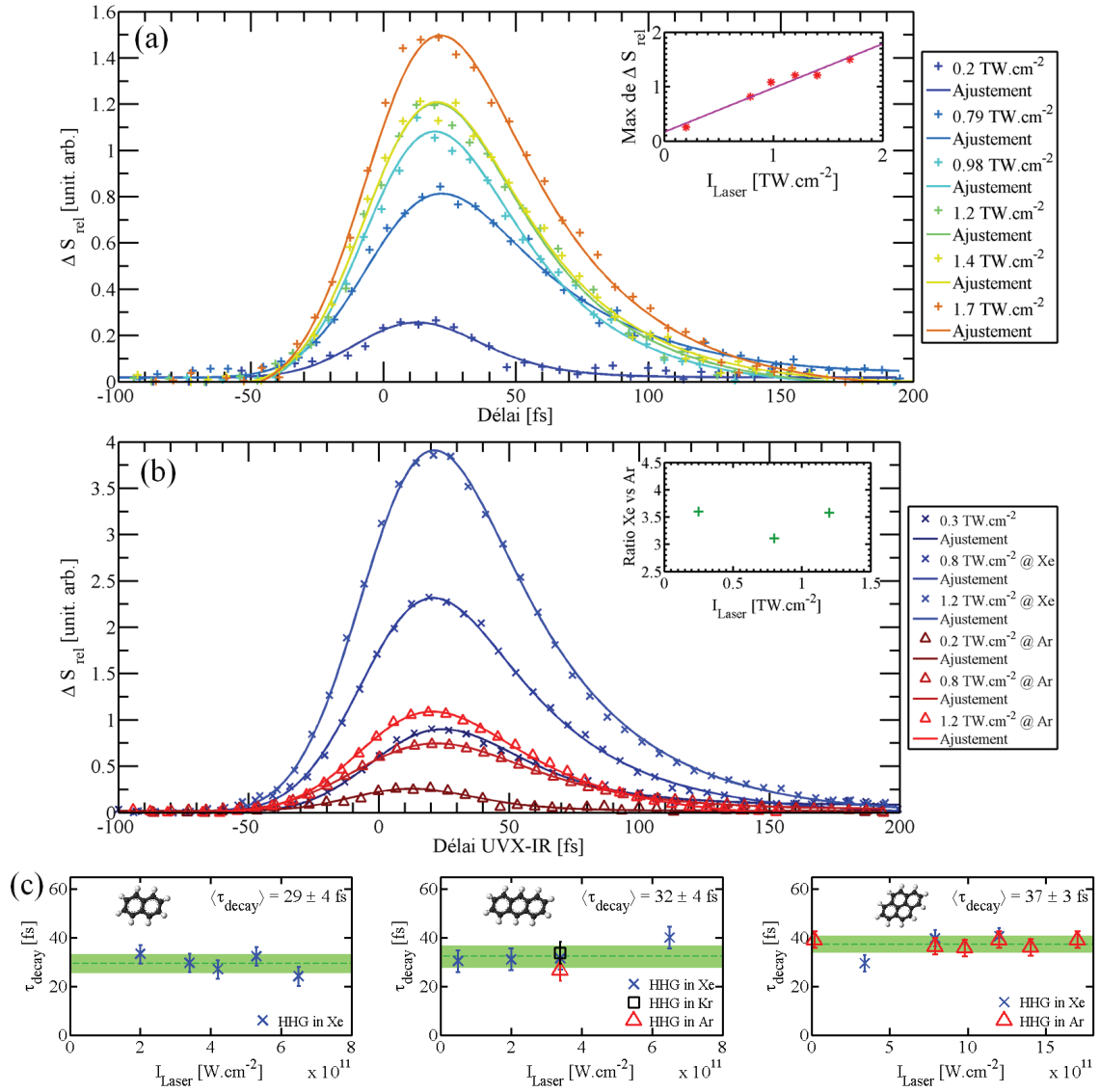


FIGURE 3.22 – (a) Effet de l'intensité sonde sur le processus deux-couleurs pour le pyrène avec une HHG dans l'argon. Le maximum de ΔS_{rel} de chaque mesure et de la courbe d'ajustement associée est reporté sur la figure interne (astérisque rouge) qui montre une tendance linéaire du processus (la droite en magenta étant un guide pour l'œil). (b) Effet du changement du gaz de génération HHG sur le processus deux-couleurs pour le pyrène. Le ratio entre maxima de ΔS_{rel} pour chaque intensité sonde est reporté dans la figure interne et montre un rapport supérieur à 3 entre une HHG dans le xénon et une HHG dans l'argon. (c) « Figure-résumé » des résultats expérimentaux obtenus pour les trois HAP (naphtalène, anthracène, pyrène) en fonction de l'intensité IR et du gaz HHG. Chaque point correspond à la moyenne d'un ensemble de mesures prises dans les mêmes conditions et la moyenne de la durée de déclin affichée pour chaque molécule correspond à la moyenne de tous ces points. Les barres d'erreur et l'erreur affichée correspondent à la déviation standard de l'ensemble des mesures pour une molécule donnée. A l'intérieur de cette barre d'erreur, on peut considérer que les temps de déclin mesurés sont indépendants de l'intensité IR ou du gaz de génération.

l'aspect multiélectronique de la photo-excitation et de la dynamique de relaxation non-adiabatique subséquente. Ce travail a été réalisé en collaboration avec A. Kuleff (Université de Heidelberg) et S. Mahapatra (Université d'Hyderabad) et a fait l'objet d'une partie du travail de thèse de Victor Despré [Despré, 2015].

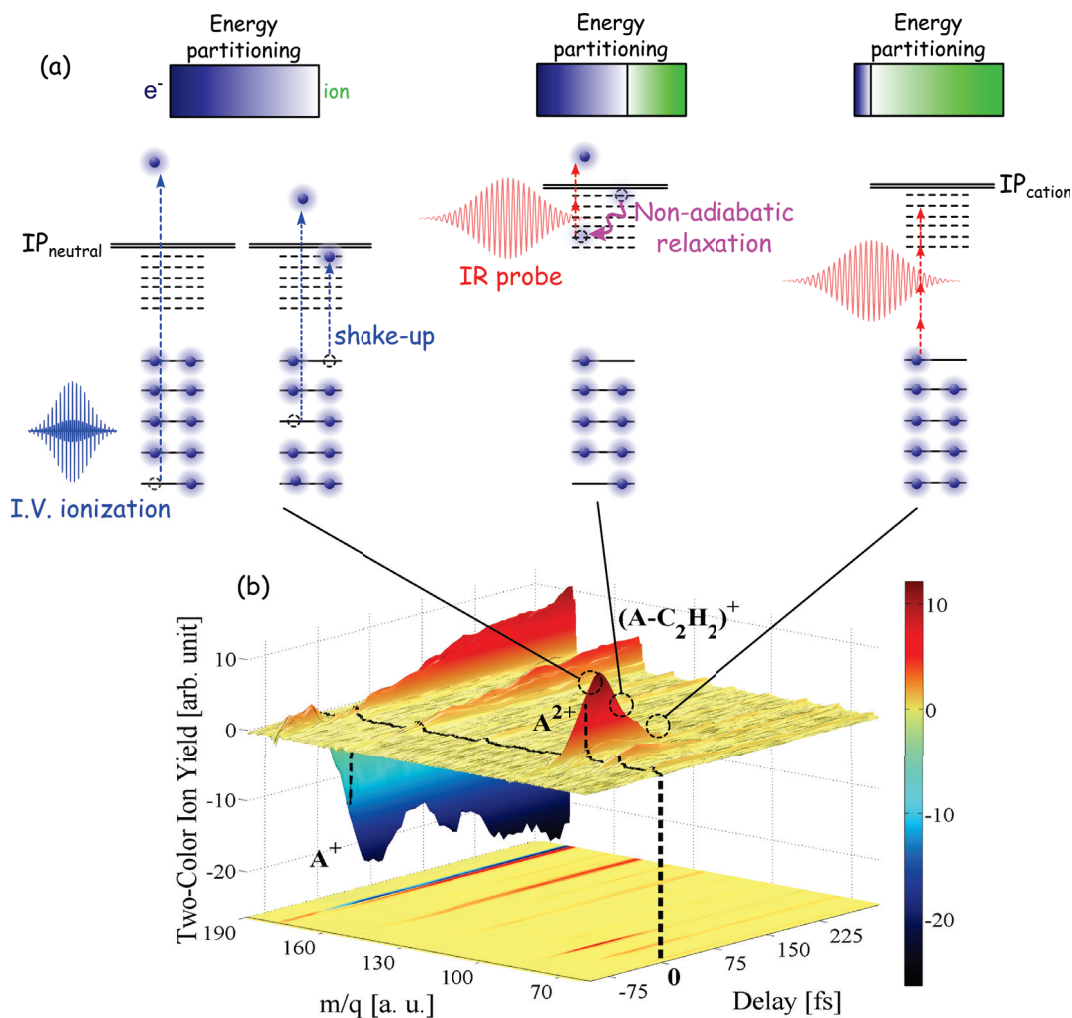


FIGURE 3.23 – Schéma-bilan de la dynamique induite par l’UVX dans les HAP (cf. texte pour le détail).

Spectres d’ionisation avec ADC(3) Premièrement, nous avons calculé les spectres d’ionisation pour les quatre HAP (Fig. 3.24) en tenant compte des effets multiélectroniques grâce à la méthode non-Dyson ADC(3) [Schirmer et al., 1998] (*algebraic diagrammatic construction* à l’ordre 3) utilisant l’ensemble de bases cc-pVDZ [Jr., 1989]. La méthode ADC est basée sur une expansion perturbative du Hamiltonien qui peut être directement comparée avec les séries diagrammatiques de la fonction de Green (i.e. le propagateur électronique $G(\omega)$). Le développement à l’ordre 3 signifie que toutes les configurations électroniques mettant en jeu des transitions à 1 particule (1p) et 2 trous (2h) ont été prises en compte. Dans ces spectres, chaque ligne représente un état propre cationique localisé à l’énergie d’ionisation correspondante. La hauteur de ces lignes correspond à la contribution de la configuration 1h à l’état cationique, autrement dit, elle représente le caractère « mono-électronique » de ces transitions d’un électron retiré d’une orbitale donnée vers le continuum. Par conséquent, une valeur de 1 correspondrait à un état cationique produit par une transition purement mono-électronique. Plus la contribution 1h est réduite par rapport à 1, plus le rôle des configurations à plusieurs trous est important. Les spectres calculés des quatre HAP pour leur géométrie d’équilibre (Fig. 3.24.a) montrent des tendances similaires

entre HAP et trois zones peuvent être délimitées. En dessous de 10 eV, l'ionisation est principalement définie par des configurations où la partie 1h est prépondérante. Entre 10 eV et 15 eV, la corrélation électronique commence à prendre une place importante avec l'apparition d'états shake-up (pics satellites). Au-dessus de 15 eV, les états shake-up dominent le spectre allant même jusqu'à une perte de la signification de la représentation en terme d'orbitale moléculaire (au-delà de 20 eV). Rappelons qu'un photon avec une énergie donnée peut peupler tous les états qui ont une énergie cationique inférieure (l'électron éjecté emportant l'énergie en excès) donc, par exemple, dans notre expérience, l'HH13 peut peupler tous les états d'énergie inférieure à 20,15 eV et ainsi de suite. Par conséquent, l'UVX nous permet d'accéder spectralement au domaine où les états cationiques excités résultent de la corrélation électronique. Par exemple, dans le naphthalène, le calcul montre 9 états qui sont peuplés efficacement dans un domaine d'énergie situé entre 16 et 23 eV (région des « shake-up ») et proche du seuil d'ionisation du cation. La définition de chacun de ces 9 états est donnée dans la Figure 3.24.b et nous les avons sélectionnés pour la suite de l'étude théorique. Ils représentent le processus de photoionisation.

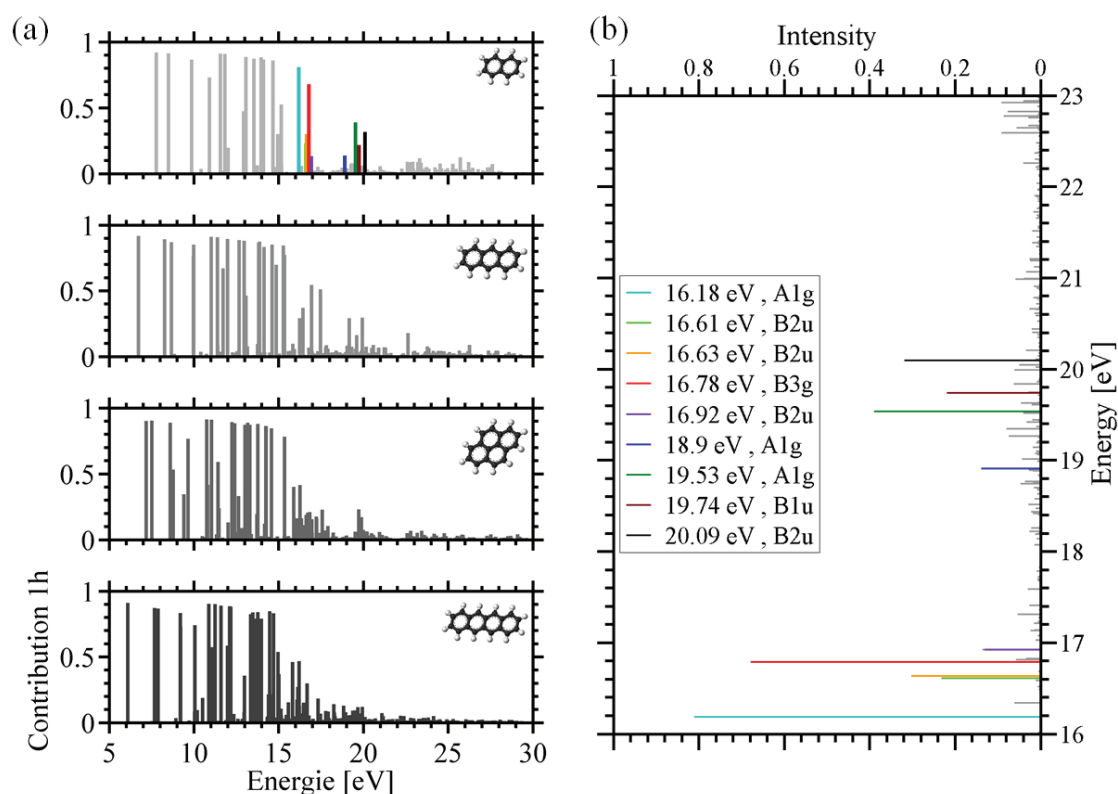


FIGURE 3.24 – (a) Spectre d'ionisation des quatre HAP (naphtalène, anthracène, pyrène et tétracène) étudiés calculés avec ADC(3) dans la géométrie à l'équilibre du neutre (cf. texte pour la description de ces spectres). Pour le naphthalène, neuf états dominants du domaine des shake-up ont été choisis et (b) un zoom de la zone avec le détail des énergies à l'équilibre et de la symétrie de ces états est affiché.

Construction de l'Hamiltonien de couplage La suite de l'étude théorique se focalise sur le naphthalène pour des raisons de temps de calcul. A l'aide d'ADC(3), nous avons effectué les calculs du spectre d'ionisation pour 19 déformations (soit 19 géométries différentes) le long de chacun

des 48 modes normaux de vibration du naphthalène neutre (soit 912 calculs en tout). Grâce à cela, nous avons pu reconstruire l'hyper-surface de potentiel à N=48 dimensions correspondant à la sélection des 9 états électroniques dominant le spectre d'ionisation dans la zone allant de 16 eV à 23 eV. Sommairement, cela consiste à ajuster et extrapoler les courbes de potentiel de chaque état électronique selon chaque mode normal en utilisant les 912 « points de calculs » effectués précédemment (Fig. 3.25). Ainsi, on est en mesure de construire un hamiltonien diabatisé dans la théorie standard du couplage vibronique [Köppel et al., 1984] :

$$\mathcal{H} = (\mathcal{T}_N + \mathcal{V}_0)\mathbb{I}_9 + \begin{pmatrix} W_{11} & \dots & W_{19} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c.c & \dots & W_{99} \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \mathcal{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{48} \omega_i \frac{\partial}{\partial Q_i^2} \\ \mathcal{V}_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{48} \omega_i Q_i^2 \\ W_{jj} = E_0^j + \sum_{i \in a_j} \kappa_i^{(j)} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i \in tous} \gamma_i^{(j)} Q_i^2 \\ W_{jk, j < k} = \sum_{i=1}^{48} \lambda_i^{(jk)} Q_i \quad \forall (j, k) \in [1, 2..9]^2 \end{cases} \quad (3.2)$$

Ici, le mouvement nucléaire est traité dans son état de référence comme un oscillateur harmonique et Q_i correspond à la coordonnée² de déplacement normal suivant chaque mode i. Les éléments de matrice W représentent, pour la diagonale, l'énergie diabatique des 9 états électroniques du cation et, pour le reste de la matrice, les énergies de couplage entre les états, autrement dit l'énergie minimale pour laquelle les états électroniques se « croisent ». En particulier, sur la figure 3.25.a, on peut constater que les courbes de potentiel (ligne pleine) suivant le mode Q_5 ($\nu_5 = 1458 \text{ cm}^{-1}$) sont ajustées aux points de calculs ADC(3) et extrapolées. De plus elles sont diabatisées puisque les états ne subissent pas de croisement au sens strict mais plutôt des points de couplages au niveau des intersections coniques indiquées par des cercles en pointillés. La figure 3.25.b montre le comportement général de ces jonctions à être localisées aux alentours de la géométrie d'équilibre ($Q_i = 0$) et cette caractéristique est déterminante pour la rapidité de la dynamique de relaxation non-adiabatique.

Propagation des états avec MCTDH Pour simuler la dynamique de relaxation non-adiabatique, nous avons propagé un paquet d'ondes électronique à travers les états électroniques couplés dans l'hypersurface de potentiel grâce à la méthode MCTDH (Multi-Configuration Time Dependant Hartree) qui permet de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger dépendant du temps. L'idée est de projeter un paquet d'ondes électronique sur un état cationique, en partant de l'état fondamental du neutre, puis de le propager pendant 200 fs grâce au hamiltonien construit précédemment.

Uniquement les 29 modes de vibration dont la force de couplage était la plus intense ont été choisis pour la propagation. La figure 3.26 montre l'évolution de la population des 9 états électroniques choisis partant avec une population de 1. On peut observer que la majorité des états déclinent sur une échelle de temps femtoseconde (4 fs pour B_{3g} (16,8 eV), 10 fs pour B_{2u} (20,1 eV), 17 fs pour B_{2u} (16,6 eV), 20 fs pour B_{2u} (16,9 eV) ou 30 fs pour A_{1g} (19,5 eV) et B_{1u} (19,7 eV)) et d'autres états restent stables. Il est clair que les états n'ayant aucune intersection conique à une énergie « proche » de leur énergie fondamentale, e.g. des états énergétiquement en bas d'un groupe, n'ont pas la possibilité de se dépeupler et serviront « d'états entonnoirs » à la dynamique de relaxation.

2. Quantité sans dimension

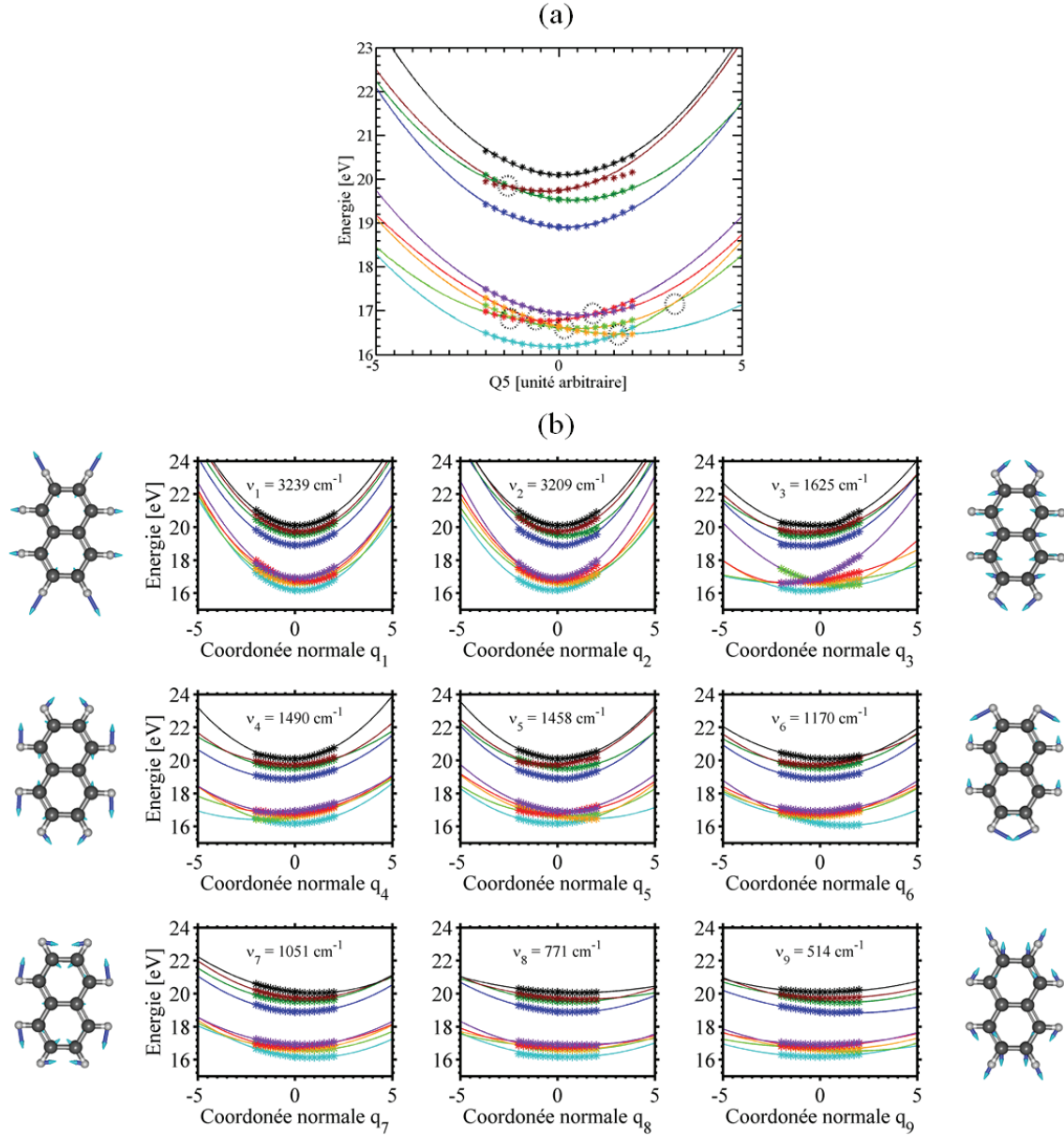


FIGURE 3.25 – (a) Coupe à travers la surface de potentiel multidimensionnelle diabatisée suivant la coordonnée normale du mode Q_5 ($\nu_5 = 1458 \text{ cm}^{-1}$), correspondant à la flexion des liaisons C=C, pour les 9 états électroniques sélectionnés. Les points de jonctions sont localisés principalement autour de la géométrie d'équilibre (ICs entourées par des cercles en pointillés noirs). (b) Cette caractéristique est aussi présente pour la surface de potentiel selon d'autres modes normaux de vibrations (ν_1 à ν_9 dont les modes $\nu_1, \nu_3, \nu_4, \nu_6, \nu_7$, et ν_9 sont explicitement représentés) pour les 9 états sélectionnés.

Notons aussi que seulement 9 états électroniques ont été sélectionnés parmi la centaine d'états présents dans la zone de « shake-up » pour des raisons évidentes de temps de simulation. Il s'agit des états qui seront les plus peuplés lors de la photo-excitation mais d'autres peuvent aussi contribuer à la relaxation non-adiabatique. L'intérêt du modèle porte donc sur la description des topologies typiques des croisements entre les états.

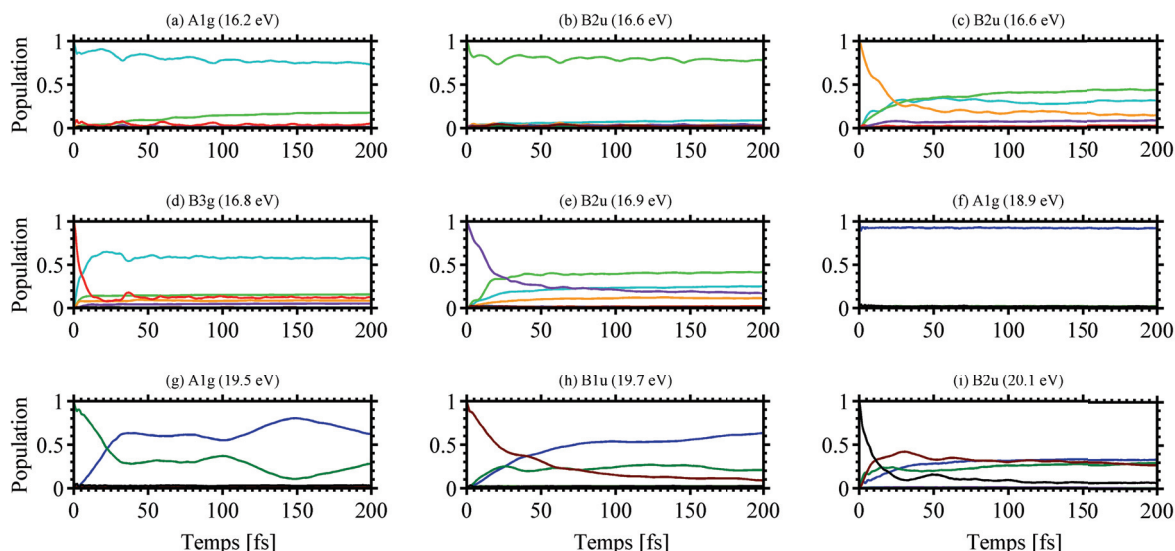


FIGURE 3.26 – Évolution dépendant du temps de la population diabatique des 9 états électroniques sélectionnés en partant d’une population égale à 1, calculées grâce à la méthode MCTDH (cf. texte pour la description détaillée).

3.3.2.4 Discussion autour de l’interprétation

Physique ultrarapide post Born-Oppenheimer Au vu des temps de déclin extraits du calcul de propagation MCTDH, nous pouvons affirmer que la quasi-dégénérescence des intersections coniques autour de la position d’équilibre provoque la relaxation ultra-rapide non-radiative des états excités situés en-dessous du seuil de double ionisation. Ainsi, la rapidité de dépopulation est donnée par la topologie des croisements. L’échelle de temps observée expérimentalement est donc une signature de la déformation, autour de la géométrie d’équilibre, du squelette carboné des HAP. Bien que la simulation des relaxations des autres HAP demanderait une ressource calculatoire inabordable, nous nous attendons à observer les mêmes processus car les modes de vibration entre ces systèmes se ressemblent [Bauschlicher et al., 2010] et leurs spectres d’ionisation sont similaires (Fig. 3.24.a). Le temps de relaxation résulterait donc, a priori, de la compétition entre deux effets : d’un côté, l’augmentation de la densité d’états faciliterait le transfert rapide d’énergie grâce à une augmentation du nombre d’ICs, d’un autre côté, le paquet d’ondes électronique traversera plus d’intersections coniques intermédiaires avant de rejoindre un état électronique du système hors de portée du seuil de double ionisation pour l’impulsion IR (nous verrons que les expériences suivantes éclaircissent le scénario de désexcitation). Notons que les temps de déclin extraits des mesures augmentent légèrement avec la taille des HAP considérés. Cela démontre le rôle non négligeable de la topologie de l’hypersurface de potentiel de ces espèces alors que nous aurions pu nous attendre à une tendance opposée si l’on se référait à une loi des temps de relaxation basée sur l’écart d’énergie entre les états. Ce type de loi est utilisé dans les modèles d’astrochimie. C’est dans ce contexte que nous avons souhaité valoriser nos résultats qui ouvrent la voie à un nouveau champ de recherche : la femto-astrochimie qui concerne l’étude résolue en temps des dynamiques induites par UVX dans les cations à fort intérêt en astrochimie tels que les HAP.

Femto-astrochimie Comme cela a été énoncé dans la partie 3.1.2.3, les HAP sont les candidats les plus pertinents pour les bandes interstellaires diffuses (BID). Néanmoins, jusqu’à présent, les astrochimistes ont interprété ces BIDs en terme de relaxation non-radiative gouvernée par une loi d’écart énergétique entre états excités. En extrapolant cette loi aux grands HAP, dans lesquels les états électroniques hautement excités sont beaucoup plus nombreux, ils en ont déduit des largeurs de bandes incompatibles (trop grandes, i.e des déclin trop rapides) avec celles des BIDs. En effet, les largeurs mesurées des BIDs nécessitent que les temps de déclin des états électroniques impliqués soient compris entre quelques dizaines de femtosecondes et quelques picosecondes. Une des hypothèses évoquées par Reddy *et al.* serait de ne considérer que les premières transitions électroniques [Reddy et al., 2010] mais leur intensité est trop faible pour expliquer les BIDs. La question restant complexe, notre expérience contribue à donner des éléments de réponse. En effet, nous avons observé que des états hautement excités du cation (une dizaine d’eV au-delà de l’état fondamental cationique) relaxent en 30 à 50 fs, et cette durée semble augmenter avec la taille des HAP. Nos calculs montrent aussi que ce déclin est un processus général pour tous les états compris dans cette zone énergétique et qu’il est principalement dû à la topologie des intersections coniques présentes dans l’hypersurface de potentiel. Ainsi, nous suggérons que les HAP cationiques plus grands ont des états excités qui relaxeraient sur une échelle de temps compatible avec les largeurs observables dans le problème des BIDs. L’utilisation d’impulsions UVX ultracourtes pour préparer des cations HAP permet d’explorer ce problème avec notre nouvelle approche et pourrait, à terme, avoir un impact intéressant pour aider à répondre à la question des BIDs. A travers cette étude, nous avons débuté une collaboration avec Alexander Tielens (Université de Leyde et membre du projet Herschel NASA), spécialiste de la complexité moléculaire de l’univers, afin d’explorer les dynamiques induites par VUV/UVX dans des HAP plus grands ou déjà ionisés. Dans un premier temps, cela permettra de faire une zoologie du temps de déclin des états excités de différents HAP en rapport direct avec la problématique des BIDs. Il en découlera certainement un lien plus clair avec la mesure des BIDs, et peut-être même une manière d’attribuer celles-ci à des HAP spécifiques. Ensuite, un autre point fondamental sera étudié : il s’agira d’explorer les dynamiques de fragmentation des HAP induites par l’UVX. En effet, dans notre étude (Fig. 3.20), nous pouvons remarquer que les canaux de fragmentation activés par le processus deux-couleurs ne sont pas toujours les mêmes en fonction du HAP et que des dynamiques de population sont plus ou moins lentes en fonction du fragment. Par exemple, la dynamique de population du fragment $(M - H)^+$ ou $(M - H_2)^+$ est présente dans tous les HAP alors que le canal du fragment $(M - C_2H_2)^+$ n’est activé efficacement que dans le naphthalène, l’anthracène ou le tétracène.

3.3.2.5 Perspectives futures suggérées par des résultats expérimentaux préliminaires

Lors des deux campagnes de mesures nous avons aussi exploré, dans les mêmes conditions pompe-sonde, l’échelle de temps picoseconde des HAP ainsi que l’échelle femtoseconde sur la molécule modèle de C_{60} . De plus, nos collaborateurs du MBI ont lancé une série d’expériences sur une autre molécule modèle : le benzène. Ces études préliminaires posent de nouvelles problématiques.

Dynamique picoseconde de fragmentation des HAP hautement excités Tout peuplement d’état excité suppose qu’il y ait une dépopulation de celui-ci s’il existe des états plus

stables en énergie et un moyen de les rejoindre. Dans la partie précédente, nous avons vu que les canaux menant à la fragmentation avec l'ajout de l'impulsion sonde se peuplent en environ 100 à 200 fs. En utilisant des pas de délai plus important (1 ps), nous avons mesuré les évolutions des rendements d'ions sur l'échelle de temps picoseconde dans l'anthracène (ΔS_{rel} tracé dans la Fig. 3.27) pour trois gaz de génération de HHG différents. Nous observons que le canal de l'ion parent (A^+) affiche une dépopulation « instantanée » au délai zéro et se repeuple progressivement. La dynamique est exactement opposée dans les fragments principaux ($(A-H)^+$, $(A-H_2)^+$ et $(A-C_2H_2)^+$).

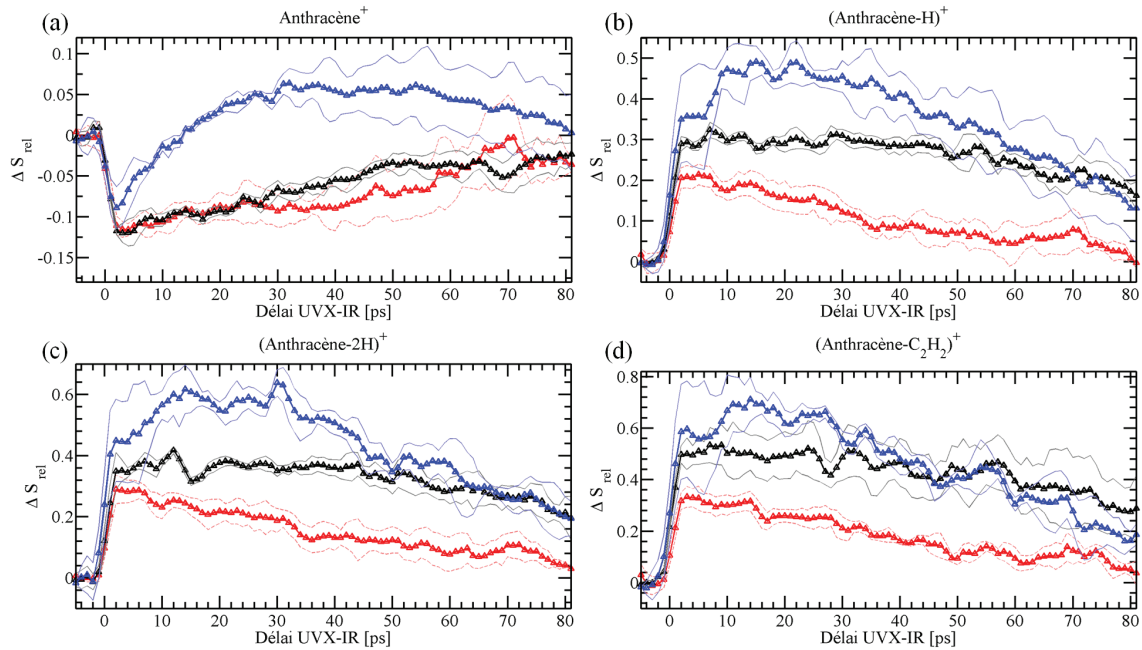


FIGURE 3.27 – Evolution du rendement relatif ionique (ΔS_{rel}) en fonction du délai pompe-sonde, à l'échelle picoseconde, de 4 espèces ioniques mesurables dans le temps de vol de l'anthracène : (a) A^+ , (b) $(A-H)^+$, (c) $(A-H_2)^+$ et (d) $(A-C_2H_2)^+$ pour trois gaz de HHG différents : xénon (bleu), krypton (noir) et argon (rouge). Les traits fins représentent la barre d'erreur pour chaque type de gaz HHG. Les temps de déclin extraits des mesures sont de l'ordre de 70 ± 15 ps.

En ajustant ces données par une exponentielle décroissante, nous extrayons des temps de déclin de l'ordre de 70 ± 15 ps. Le changement de gaz de génération n'affecte quasiment pas la dynamique mais juste le maximum du rendement relatif. Nous avons mesuré le même type de processus dans le pyrène avec des temps de déclin similaires et cela démontre, encore une fois, le caractère général des dynamiques observables dans les HAP. Ces échelles de temps indiquent que le cation naphtalène est dans un état cationique (électroniquement bas mais vibrationnellement haut) qui permet la dissociation grâce à l'ajout de quelques photons IR. Nous savons notamment que l'énergie adiabatique induisant la perte de H ou de C_2H_2 , dans le cation anthracène est de respectivement 5,3 eV et 3,3 eV [Holm et al., 2011].

L'énergie présentée ici correspond donc à l'énergie des niveaux dissociatifs d'émission du fragment en question sans prendre en compte le facteur de Franck-Condon qui nécessite que l'état initial et l'état dissociatif autorisent la transition. Dans notre cas, nous observons que les canaux de dissociation liés à l'effet deux-couleurs ne se peuplent que en quelques centaines de femtosecondes

et relaxent ensuite en presque une centaine de picosecondes. Une interprétation est envisageable en terme d'énergétique et de statistique de fragmentation. En effet, l'impulsion UVX vient peupler des niveaux cationiques dont l'énergie électronique va se convertir rapidement en énergie nucléaire. L'activation de tous ces modes vibrationnels nous permet de supposer un comportement statistique (i.e. équipartition de l'énergie vibrationnelle suivant les N modes de vibration) des processus de dissociation. Ainsi, si la transition entre l'état électronique (possédant une répartition statistique de l'énergie vibrationnelle) et l'état dissociatif est autorisée par un facteur de Franck-Condon suffisant, il s'agit simplement de considérer l'effet de l'augmentation de l'énergie interne. Dans une vision statistique, la probabilité de fragmentation d'une molécule s'exprime de manière générale selon une forme d'Arrhenius³ :

$$P \propto \exp \left(-\frac{\Delta E_{liaison}}{E_{interne}/N} \right) \quad (3.3)$$

où $\Delta E_{liaison}$ correspond à l'énergie entre l'état initial et l'état dissociatif et $E_{interne}$ correspond à l'énergie interne contenue et répartie dans les N modes de vibration de la molécule. Ainsi, nous comprenons que si l'état initial se dépeuple vers un état électronique plus bas énergétiquement, la probabilité de dissocier diminue car $\Delta E_{liaison}$ augmente d'une quantité proportionnellement plus importante que $E_{interne}/N$. La dynamique observée serait donc une signature de cette compétition entre énergie nécessaire pour dissocier et énergie interne effective permettant de dépasser ce seuil de dissociation. Il reste néanmoins à établir si la durée du déclin correspond plutôt : (i) au temps de dépopulation d'un seul état vers des états plus bas où la transition vers l'état dissociatif visé n'est pas envisageable ou (ii) si elle correspond à un temps moyen de passage vers des états d'énergie électronique plus basse entraînant une diminution de la probabilité de dissociation. La question restant ouverte, nous avons démarré une collaboration avec Christine Joblin (affiliée à l'Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie de l'Université Paul Sabatier-Toulouse III) sur cette thématique afin de mieux appréhender la compétition entre ionisation et fragmentation des petits HAP.

Dynamique femtoseconde de relaxation des états excités du C_{60}^+ Les dynamiques induites par l'UVX dans le C_{60} ont aussi été explorées lors de cette campagne de mesure. Nous avons observé une relaxation de l'ordre de 80 fs dans le signal de dication (Fig. 3.28). Le déclin impliquerait des états excités du cation qui se relaxeraient grâce aux couplages non-adiabatiques. Là aussi, la topologie des intersections coniques aurait un impact direct sur les temps de relaxation des états excités cationiques. Cette problématique a déjà bien été étudiée dans le cas du C_{60} neutre (pompe UV et sonde IR) et des temps de vie du même ordre de grandeur ont été observés [Shchatsinin., 2009]. On peut alors s'interroger sur la correspondance des temps de vie entre le cation et le neutre et donc sur la similitude des couplages non-adiabatiques permettant la relaxation. En effet, étant donné sa structure carbonée singulièrement stable, le C_{60} peut être dans un état de charge élevé, ainsi, l'hypersurface de potentiel des états excités cationiques pourrait donc simplement être très semblable à celle des états excités du neutre. D'autre part, des oscillations de l'ordre de 80 à 120 fs ont été observées dans le cas du neutre et ont été interprétées comme provenant du mode de respiration $a_g(1)$ de C_{60} [Shchatsinin., 2009]. Pourrions-nous, dans

3. Le préfacteur n'est pas forcément une constante dans ce cas.

le cas du cation C_{60}^+ , observer ce mode de respiration activé d'une manière différente ou un autre mode de vibration intrinsèquement privilégié par la photo-excitation UVX cohérente des états électroniques excités du cation ? Un projet est en cours de réalisation sur cette problématique et les premiers résultats sont plus qu'encourageants.

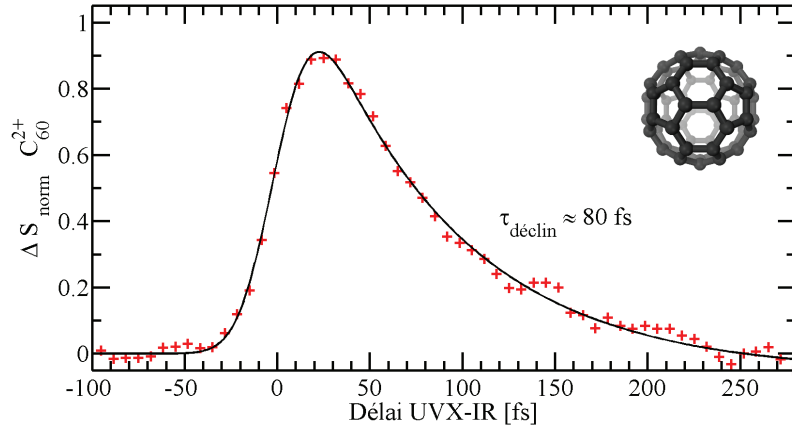


FIGURE 3.28 – Evolution du rendement normalisé de C_{60}^{2+} en fonction du délai pompe-sonde pour une HHG dans l'argon et $I_{IR} \approx 1,3 \text{ TW.cm}^{-2}$. L'ajustement des mesures par une gaussienne convoluée par un déclin exponentiel et une marche permet d'extraire une durée de vie de l'ordre de 80 fs.

Investigation des dynamiques femtosecondes induites par UVX dans le benzène

Dans le cadre de la collaboration avec le MBI, des expériences pompe UVX ($\tau_{UVX} \approx 8 \text{ fs}$) sonde IR ($\tau_{IR} \approx 10 \text{ fs}$) ont été menées sur le précurseur de la famille des HAP : le benzène, et un article est en cours de préparation sur le sujet [Galbraith et al., 2016]. La particularité de ces expériences réside dans l'amélioration de la résolution temporelle, l'utilisation de benzène deutéré et l'utilisation de filtres pour l'UVX permettant de sélectionner une partie du spectre produit par HHG. Cette étude a permis d'explorer quatre points. Premièrement, la mesure du rendement d'ionisation du dication a révélé une dynamique de relaxation non-adiabatique de l'ordre de 17 fs (Fig. 3.29.a) ce qui aurait été difficilement quantifiable avec les impulsions utilisées pour l'étude des HAP. Cette mesure confirme donc la tendance globale de l'augmentation du temps de déclin avec la taille du HAP. Deuxièmement, en passant au benzène deutéré ($C_6H_3D_3$), les contributions des rendements d'ions du dication ($C_6H_3D_3^+$: $m/z = 40,5$) et des fragments ($C_3H_3^+$: $m/z = 39$, $C_3H_2D^+$: $m/z = 40$, $C_3HD_2^+$: $m/z = 41$ et $C_3D_3^+$: $m/z = 42$) ont pu être séparées. Cela a permis de montrer que le signal deux-couleurs aux temps longs (ajustable par une marche) est majoritairement lié aux fragments et non au dication (Fig. 3.29.b). Cette nouvelle information vient conforter notre étude concernant la population transitoire assignée au dication, et permet de décrire plus en détail l'évolution des canaux de fragmentation. Troisièmement, en sélectionnant les harmoniques basses (HH7 et HH9) de l'UVX grâce à un filtre en indium, l'expérience a montré que les états excités du benzène cationique situés en dessous de 15 eV ne participent pas à la dynamique transitoire mesurée. Ce renseignement est très intéressant car il suggère que les états cationiques participants à la dynamique de relaxation ultra-rapide sont à composante multiélectronique non négligeable, et véritablement proche du seuil de double

ionisation. Enfin, il a été montré que, dans le fragment CH_3^+ du benzène, une dynamique de population du canal d'ion, d'une durée de l'ordre de 7 fs, doit être prise en compte pour ajuster un modèle aux données expérimentales (Fig. 3.29.c). Deux interprétations de ce phénomène propre au benzène sont possibles : (i) le paquet d'ondes électronique créé dans la région de Franck-Condon met un temps non négligeable à transiter jusqu'à l'intersection conique lui permettant de rejoindre l'état dissociatif produisant CH_3^+ ou (ii) une migration de proton ultra-rapide est induite lors de l'excitation mais celle-ci prend la durée observée avant d'autoriser la dissociation de la molécule. Cette dynamique supplémentaire est révélatrice de la complexité de l'évolution ultra-rapide des charges positives produites par l'UVX dans les états excités des systèmes moléculaires. Globalement, cette étude renforce l'idée d'une nécessité de prendre en compte les corrélations électroniques et les couplages non-adiabatiques pour la description de processus induits par l'UVX dans les molécules complexes ainsi que la nécessité de disposer d'impulsions très courtes qui permettent de mettre en évidence de nouveaux mécanismes.

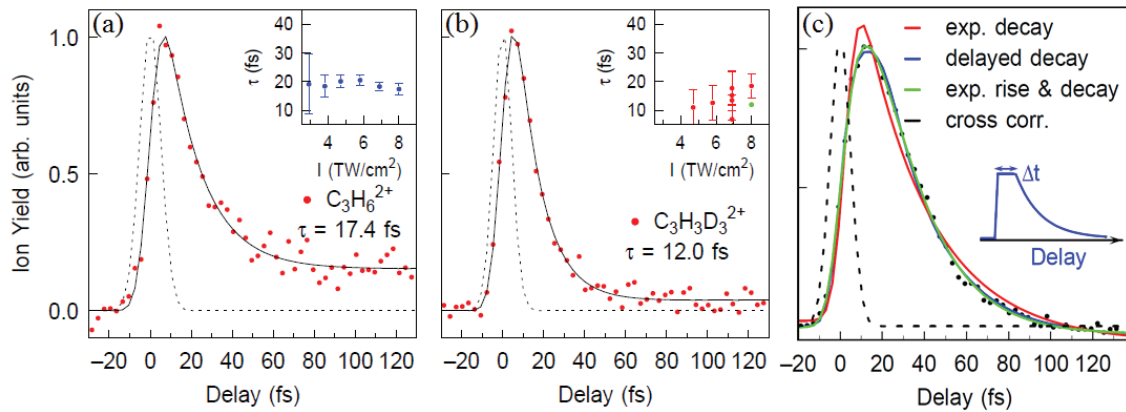


FIGURE 3.29 – Signaux deux-couleurs normalisés pour (a) le dication du benzène ($\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$) et (b) le dication du benzène deutéré ($\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3^{2+}$) mesurés pour une intensité $I_{IR} < 10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et, respectivement, une HHG dans l'argon et dans le xénon. La courbe pleine noire représente l'ajustement des mesures permettant d'extraire un temps de décroissance (τ). La courbe en pointillé représente la cross-corrélation entre les deux impulsions. Les graphes internes récapitulent les temps de déclin extraits pour (a) une HHG dans l'argon et (b) une HHG dans le xénon avec un filtre Al (rouge) et Sn (vert). (c) Rendement de l'ion CH_3^+ en fonction du délai pompe-sonde (points noirs). La courbe rouge représente l'ajustement d'une exponentielle convoluée avec une gaussienne. La courbe bleue ou verte représente un ajustement pour lequel une dynamique de population a été prise en compte (délai ou population exponentielle) et s'ajuste mieux aux données expérimentales.

3.3.3 Dynamiques induites par UVX dans le naphtalène étudiées à l'aide du spectre de photoélectrons résolu en temps

Nous venons d'étudier un aspect intégré des dynamiques induites par UVX dans les HAP à travers les spectres de masse résolus en temps (TR-MS). Dans cette partie, nous allons explorer « l'envers du décor » en étudiant les photoélectrons émis par le naphtalène lors de ce mécanisme sur l'échelle femtoseconde puis attoseconde. Ces deux études ont été réalisées sur notre ligne de faisceau UVX couplée à STAZ et elles correspondent aux premiers résultats obtenus sur une molécule complexe en UVX ultracourt grâce au dispositif récemment développé à Lyon.

3.3.3.1 Contexte expérimental et théorique

Depuis les débuts de la femtochimie, la combinaison d'impulsions ultracourtes et de techniques de spectroscopie sophistiquées a permis l'étude des processus photo-induits ultrarapides guidés par la cohérence électronique ou les couplages non-adiabatiques [Zewail, 2000]. Une technique robuste et abondamment utilisée en femtochimie est la spectroscopie de photoélectrons résolue en temps (TR-PES pour « time-resolved photoelectron spectroscopy ») [Blanchet et al., 2001, Neumark, 2001, Suzuki, 2012] à l'aide d'un dispositif pompe-sonde couplé, par exemple, à un VMI (TR-VMI). En particulier, le groupe d'Albert Stolow a développé cette méthode afin d'étudier les dynamiques des premiers états excités de molécules aussi complexes que les HAP ou les bases de l'ADN [Stolow, 2003, Satzger et al., 2006]. Dans ces travaux, la durée des dynamiques et l'énergie des états électroniques excités mis en jeu dans les dynamiques subséquentes sont révélées grâce à l'ionisation causée par l'impulsion sonde. La mesure s'effectue ainsi sur un fond blanc puisque seuls les photoélectrons provenant d'un effet à deux-couleurs peuvent être détectés, à partir du moment où les impulsions pompe ou sonde ne permettent pas une ionisation directe. Dans le cas d'une photo-excitation UVX, le système est ionisé directement par l'impulsion pompe et l'observable photoélectron se complexifie d'autant plus que la molécule est grande. En effet, la transition initiale n'est plus définie de manière singulière car plusieurs états cationiques peuvent être atteints pour différentes énergies cinétiques de photoélectrons. De plus, si l'énergie du photon de pompe est suffisante, des états cationiques à forte composante multiélectronique sont peuplés et complexifient d'avantage le spectre de photoélectrons par l'apparition de pics satellites autour des pics principaux. Ces états spécifiques sont décrits par une somme de configurations à excitations multiples (1h, 2h1p) et ils donnent lieu à des mécanismes intéressants uniquement déterminés par la corrélation électronique, comme la migration de charge ultrarapide [Hennig et al., 2005]. Jusqu'à présent, il n'existe que des mesures statiques, concernant les états « shake-up », à travers des études synchrotron, et très peu d'information est disponible à propos de leur évolution temporelle. L'accès aux dynamiques sur l'échelle femtoseconde ou attoseconde est maintenant envisageable grâce aux impulsions UVX ultracourtes générées par HHG mais, pour le moment, seule la TR-MS a été utilisée dans des molécules aussi complexes que les HAP. Bien que comportant des contributions multiples, nous avons donc utilisé l'observable de photoélectrons résolue en temps afin d'étudier la question suivante : y a-t-il une signature spécifique de l'aspect multiélectronique de ces états dans le spectre de photoélectrons et pouvons-nous extraire des informations concernant leur évolution temporelle ? De plus, quels sont les mécanismes observables et quantifiables à travers la TR-VMI en UVX-IR sur les échelles de temps femtoseconde et attoseconde ?

Le dispositif expérimental utilisé pour ces deux études a été décrit dans le Chapitre 2.1.2.4 (interféromètre attoseconde UVX+IR couplé à STAZ) et un schéma simplifié est rappelé dans la Fig. 3.30.a. Le principe est de mesurer la distribution de vitesse de photoélectrons émis lors de l'interaction entre la molécule de naphthalène et les impulsions pompes UVX et sondes IR en fonction du délai entre elles. Pour ces expériences, nous avons utilisé un VMIS modifié possédant une buse d'injection des molécules face au détecteur et qui a servi d'électrode Repeller. La zone d'interaction lumière-matière est localisée au plus proche de la sortie de la buse afin de maximiser le rapport signal sur bruit et cette spécificité induit un rapport $R_{Ext/Rep}$ différent

d'un VMI classique tout en gardant une résolution énergétique suffisamment bonne (un exemple expérimental et d'une simulation des trajectoires de photoélectrons dans cette configuration est présentée dans l'Annexe 2, Fig.5.3). Cet agencement est avant tout utilisable avec des molécules capables de se sublimer à température ambiante (e.g. le naphthalène) afin d'avoir un jet dense à la sortie de la buse sans avoir besoin de chauffer la source et afin de ne pas endommager le détecteur. La distribution de photoélectrons VMI mesurée correspond alors à un ensemble de contributions provenant à la fois de l'UVX seul, de l'IR seul et de l'interaction des deux couleurs (Fig. 3.30.b-gauche). En isolant cette dernière (Fig. 3.30.b-droite), nous observons une distribution du signal différentiel de photoélectrons (rouge positif, bleu négatif) comptant pour environ 2% du signal total⁴. Nous observons l'apparition d'anneaux bien définis ainsi qu'une distribution d'électrons lents plutôt dirigée selon l'axe de polarisation. La distribution deux-couleurs est donc remarquablement bien structurée par rapport au signal initial qui semble totalement brouillé par les contributions multiples de chaque harmonique.

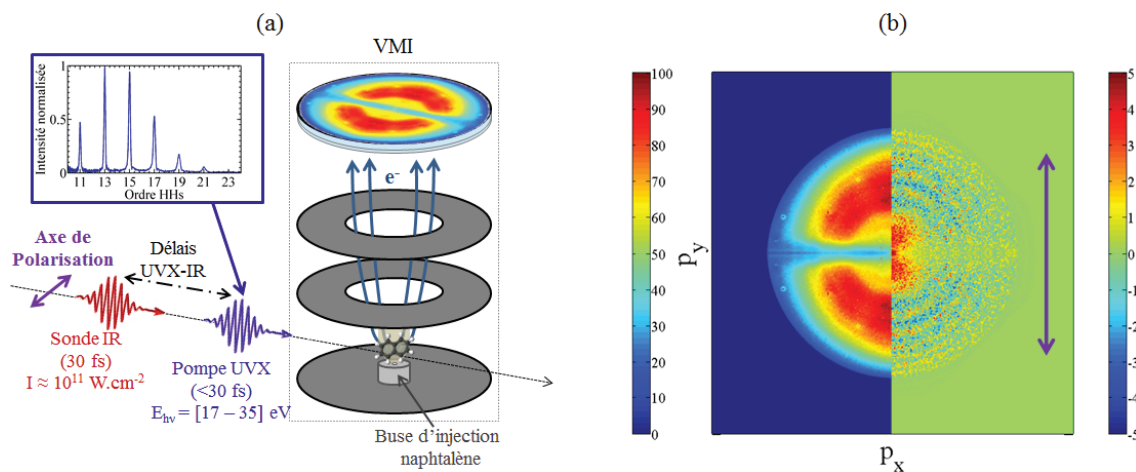


FIGURE 3.30 – (a) Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la distribution de vitesses de photoélectrons dans le naphthalène. Contribution totale (b-gauche) et deux-couleurs (b-droite) pour un délai UVX-IR égal à +20 fs sans avoir inversé ou normalisé les données et avec une HHG dans le krypton, et $I_{IR} = 5.10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$: l'intensité maximale, négative ou positive, du signal deux-couleurs correspond à $\pm 5\%$ du maximum du signal total détecté et l'ensemble, en valeur absolue, des électrons deux-couleurs représente 2% de tous les électrons détectés.

3.3.3.2 Dynamique induite par l'UVX sur l'échelle femtoseconde

Aperçu global des résultats Nous avons reproduit la mesure précédente pour chaque délai pompe-sonde et en inversant puis intégrant angulairement les images correspondant au signal deux-couleurs, nous pouvons tracer le spectre d'énergie cinétique de photoélectrons deux-couleurs en fonction du délai UVX-IR (Fig. 3.31.a). Sur ces mesures nous observons deux zones énergétiques et temporelles où des effets dynamiques deux-couleurs sont présents. Dans la région à haute énergie cinétique ([1], vert), un effet de type RABBITT est localisé autour du délai zéro. En intégrant sur un intervalle d'énergie où cet effet deux-couleurs est soit seulement négatif, soit

4. Notons tout de même que ces mesures sont assez difficiles à réaliser car elles nécessitent une stabilité du dispositif expérimental afin d'obtenir une statistique de mesure suffisante et observer l'effet deux-couleurs.

seulement positif, nous retrouvons une forme de fonction gaussienne que nous pouvons assimiler à la corrélation croisée entre les deux impulsions d'une durée de l'ordre de $\Delta\tau_{\chi_{co}} \approx 45$ fs (Fig. 3.31.b). Nous détaillerons ce mécanisme sur l'échelle attoseconde dans une sous-partie ultérieure (cf. 3.3.3.3). La zone à basse énergie cinétique ([2], noir) va particulièrement nous intéresser dans cette partie car, en intégrant le signal deux-couleurs sur l'intervalle $KER_e = [0,3 \text{ eV} - 1,2 \text{ eV}]$, nous observons une dynamique asymétrique dont la durée est similaire (de l'ordre de 40 fs) à ce que nous avons observé dans le cas du dication (Fig. 3.31.c). Pour ces deux études, des collaborations théoriques ont été lancées et les articles associés sont en cours de rédaction.

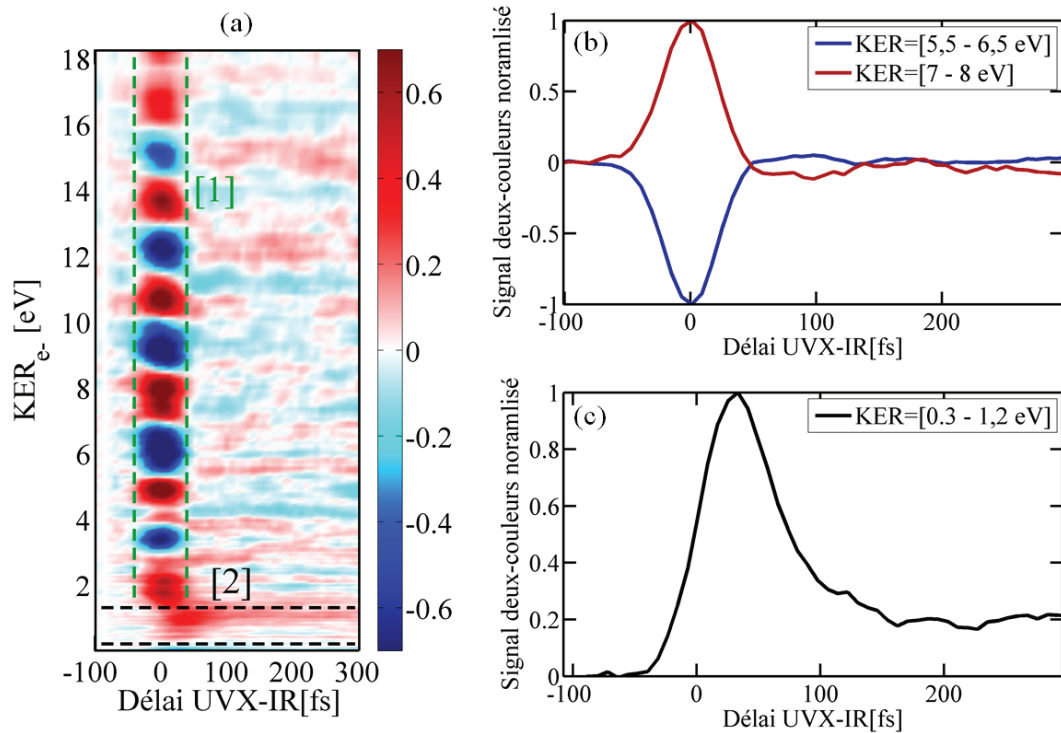


FIGURE 3.31 – (a) Carte de l'évolution des spectres inversés de photoélectrons deux-couleurs (les délais positifs correspondent aux moments où l'impulsion IR arrive après l'impulsion UVX) et intégration du signal pour les intervalles d'énergie cinétique indiqués en légende pour les zones (b) de haute KER_e et (c) de basse KER_e .

Dynamique femtoseconde à travers les photoélectrons lents Dans le contexte décrit ci-dessus, nous allons nous pencher sur les spectres de photoélectrons lents en fonction du délai entre les impulsions pompe-UVX et sonde-IR. Un zoom du signal deux-couleurs sur l'intervalle d'énergie cinétique $[0,3 \text{ eV} - 1,2 \text{ eV}]$ est montré dans la figure 3.32. Sur celui-ci, nous observons clairement que la dynamique est induite par l'UVX et que la durée des relaxations dépend de l'énergie cinétique. En particulier, nous pouvons distinguer trois contributions qui sont centrées autour de $KER_e = 0,4 \text{ eV}$, $0,63 \text{ eV}$ et 1 eV et qui possèdent un comportement asymptotique différent (Fig. 3.32.a-b à l'intérieur des doubles lignes orange, magenta et bleu). Afin d'extraire des valeurs pour les dynamiques, nous avons ajusté les trois contributions par la fonction S_{fit} , dépendant du délai pompe sonde t , et qui correspond à une gaussienne convoluée par une exponentielle décroissante et une fonction de marche :

$$S_{fit}(t) = \exp \left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_{\chi_{co}}} \right)^2 \right) \otimes Heaviside(t - t_0) \times \left(A_{déclin} \exp \left(-\frac{t - t_0}{\tau_{déclin}} \right) + A_{marche} \right) \quad (3.4)$$

où $\tau_{\chi_{co}}$ et t_0 sont des paramètres fixés représentant respectivement la durée de la corrélation-croisée entre les deux impulsions et le délai zéro (extraits de la zone $KER_{e^-} > 1,5$ eV) et $A_{déclin}$, $\tau_{déclin}$ et A_{marche} sont des paramètres libres représentant respectivement l'amplitude et la durée de relaxation du déclin exponentiel et l'amplitude du comportement stable au temps long. En notant, (a), (b) et (c) les trois contributions identifiées précédemment, nous obtenons, à travers $S_{fit}(t)$, des durées de vie $\tau_{déclin}^{(a)} = 19 \pm 3$ fs, $\tau_{déclin}^{(b)} = 36 \pm 5$ fs et $\tau_{déclin}^{(c)} = 53 \pm 5$ fs (l'erreur étant celle par rapport à l'ajustement) et des rapports marche/déclin, $R_{m/d} = \frac{A_{marche}}{A_{déclin}}$, $R_{m/d}^{(a)} \approx 0,2$, $R_{m/d}^{(b)} \approx 0$ et $R_{m/d}^{(c)} \approx 0,4$ (Fig. 3.32.c). Nous remarquons que ces durées de vie sont assez proches de celles trouvées en TR-MS pour le dication naphthalène (29 ± 4 fs) mais qu'il y a une évolution des durées en fonction de KER_{e^-} . De plus, la hauteur de la marche peut atteindre jusqu'à 40% de l'amplitude de la relaxation. Notons que la marche insérée dans notre modèle d'ajustement pourrait aussi correspondre à un état du cation soit stable soit se relaxant sur des échelles de temps beaucoup plus longues (ce qui n'est pas visible ici). Dans tous les cas, nous n'avons observé cette caractéristique (marche importante) que dans les dynamiques des canaux de fragmentation de la molécule. Pour s'en assurer, une mesure TR-MS a été effectuée après la mesure TR-VMI et la Fig. 3.32.d montre que l'évolution du rendement du fragment $(\text{Naph-C}_2\text{H}_2)^{2+}$ affiche une dynamique de relaxation du même ordre de grandeur (33 ± 5 fs) mais avec une marche beaucoup plus haute : $R_{m/d} \approx 0,24$. Le lien du comportement au temps long en rapport avec la dissociation semble donc être explorable grâce aux photoélectrons.

Nous avons étudié de manière extensive l'effet des paramètres lasers sur le spectre de photoélectrons résolu en temps. Les mesures les plus significatives représentant l'intervalle d'étude sont présentées dans la Fig. 3.33. Nous avons dû faire des compromis concernant l'étude en fonction de l'intensité IR car, pour une intensité trop faible ($< 10^{12}$ W.cm $^{-2}$), l'effet deux-couleurs était trop bruité pour être mesuré et analysé proprement, et, pour des intensités trop élevées ($> 5.10^{12}$ W.cm $^{-2}$), l'ionisation directe du naphthalène perturbe fortement la mesure du signal deux-couleurs qui est alors difficilement renormalisable. Ainsi, sur l'intervalle d'intensité étudié nous n'avons pas observé de différence notable du spectre de photoélectrons résolu en temps. En revanche, les mesures présentées dans la Fig. 3.33 ont été réalisées en changeant drastiquement le spectre d'harmoniques grâce à l'utilisation de différents gaz de génération (Kr, Ar) et à des conditions de génération spécifiques (focalisation dans la cellule, ouverture de diaphragme, etc...). En effectuant cette manipulation du spectre d'harmoniques, nous pouvons pratiquement isoler deux à trois harmoniques soit à haute ou basse énergie de photon (e.g. HH13+HH15 ou HH19+HH21) et estimer leur impact sur les dynamiques ultérieures. Il semble donc que, malgré les modifications importantes de l'énergie d'excitation, les trois contributions identifiées restent plutôt bien définies autour de 0,4 eV, 0,7 eV et 1 eV. Seule la contribution autour de 1 eV se dédouble dans plusieurs mesures (0,8 et 1,05 eV) : cela est manifestement dû à une amélioration de la résolution énergétique grâce à la possibilité de zoomer sur des vitesses faibles avec le VMI.

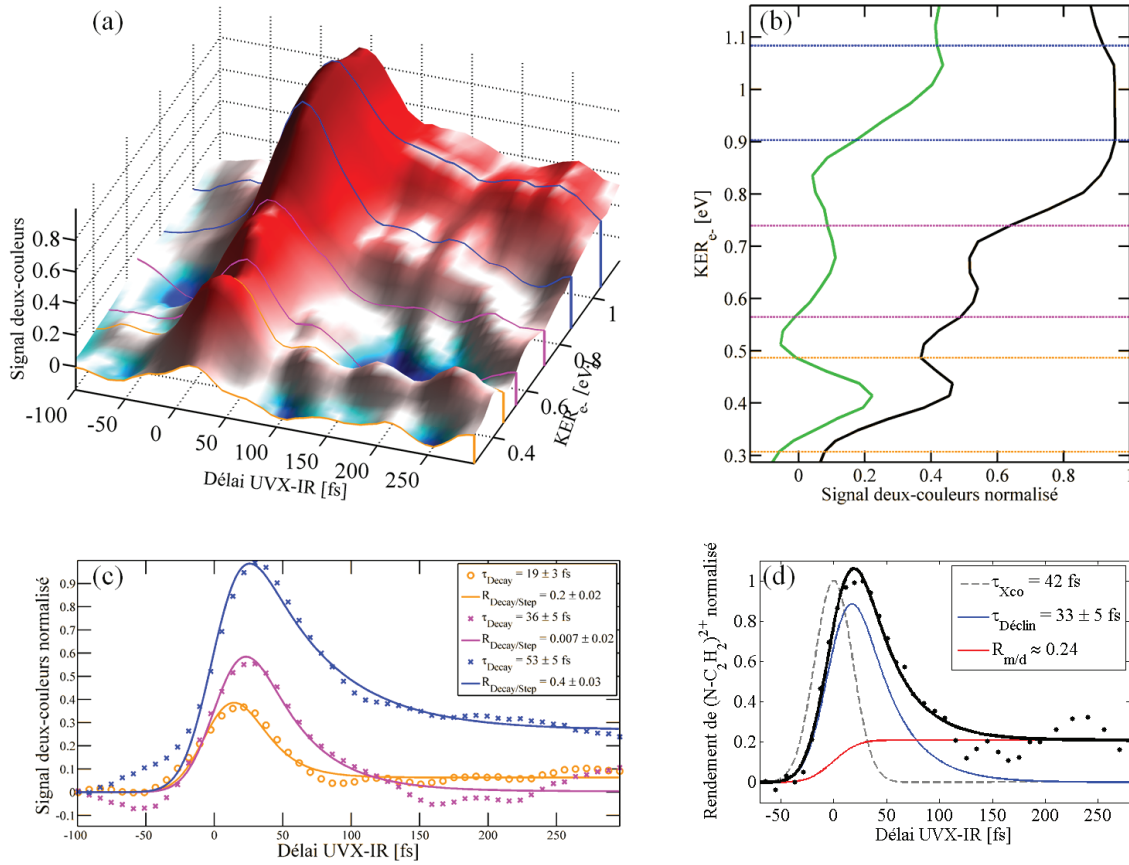


FIGURE 3.32 – (a) Carte du signal deux-couleurs normalisé zoomée sur les basses KER_{e^-} où trois contributions ressortent. Les coupes à travers la carte sont (b) selon $t = 30$ fs (noir) et $t = 250$ fs (vert) ou (c) selon $KER_{e^-} = 0,4$ eV, $0,63$ eV ou 1 eV (intégration entre les doubles lignes orange, magenta et bleu et courbes d’ajustement associées). (d) Mesure du rendement de l’ion $(N-C_2H_2)^{2+}$ acquis juste après la mesure de photoélectron dans le but de comparer le $R_{m/d}$ avec celui vu dans les photoélectrons (cf. texte pour plus de détails).

La carte moyennée de l’ensemble des mesures re-calibrées⁵ ainsi qu’une coupe à un délai UVX-IR de $+30$ fs sont présentées dans la Fig. 3.34.a-b. Celles-ci démontrent que les trois contributions sont en moyenne détectables quelle que soit l’énergie UVX d’excitation avec un contraste variable et justifient ainsi le moyennage effectué pour toutes les conditions UVX utilisées. Au niveau dynamique, nous observons aussi une augmentation globale du temps de relaxation de 20 à 60 fs en fonction de la KER_{e^-} (Fig. 3.34.c) qui est accompagnée d’une augmentation notable de $R_{m/d}$.

Interprétation de l’évolution ultrarapide et lien avec la dissociation du naphthalène

Dans le contexte présenté précédemment, nous avons mis en avant le fait que les molécules de grande taille sont ionisées par l’UVX et qu’il en résulte des états cationiques hautement excités. En

5. Notons que la calibration énergétique est déterminante car un décalage de $0,2$ eV entrainerait un lissage de la courbe moyennée. Dans notre cas, cette calibration n’est pas si triviale car la distribution de vitesses sur le détecteur n’est pas linéairement proportionnelle à la vitesse à cause de la géométrie particulière du VMI. En effet, la buse d’injection des molécules en phase gazeuse déforme les lignes de champs équipotentielles au niveau de la zone d’interaction créant ainsi une relation entre le rayon sur le détecteur et la vitesse de la particule détectée possédant un terme quadratique : $\|\mathbf{v}\| = a_1 r + a_2 r^2$. Pour s’assurer de la calibration, nous avons donc « recoupé » des mesures de distribution de photoélectrons dans des gaz atomiques avec celles acquises en régime ATI dans le naphthalène.

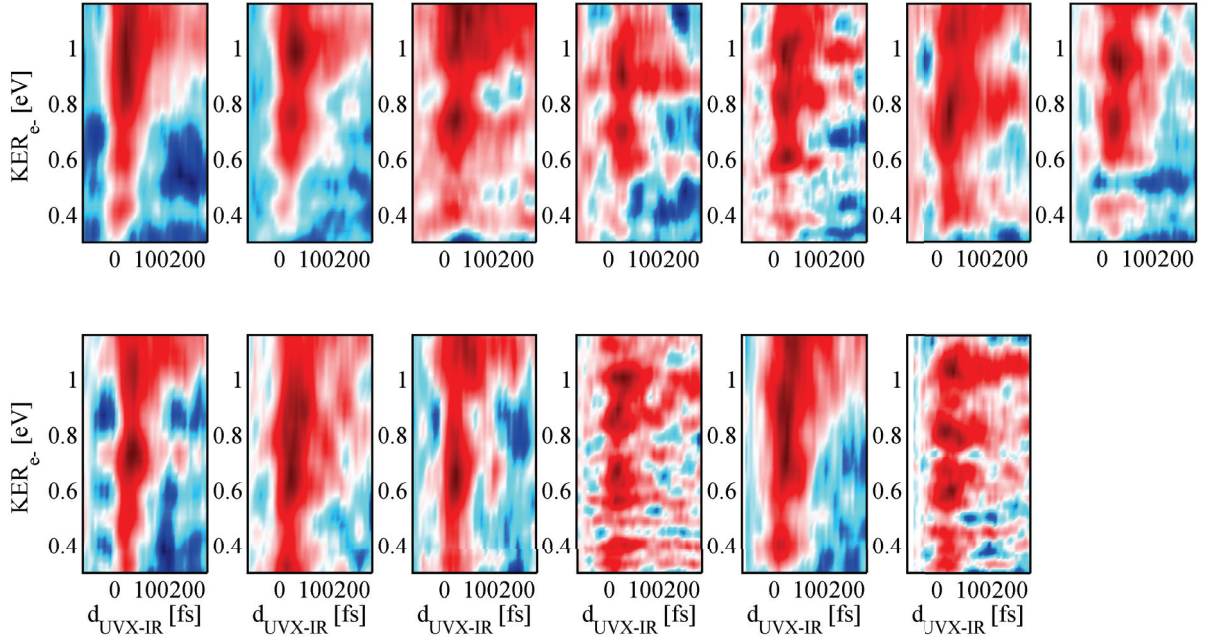


FIGURE 3.33 – Vue de l'ensemble des mesures significatives effectuées sur les électrons lents.

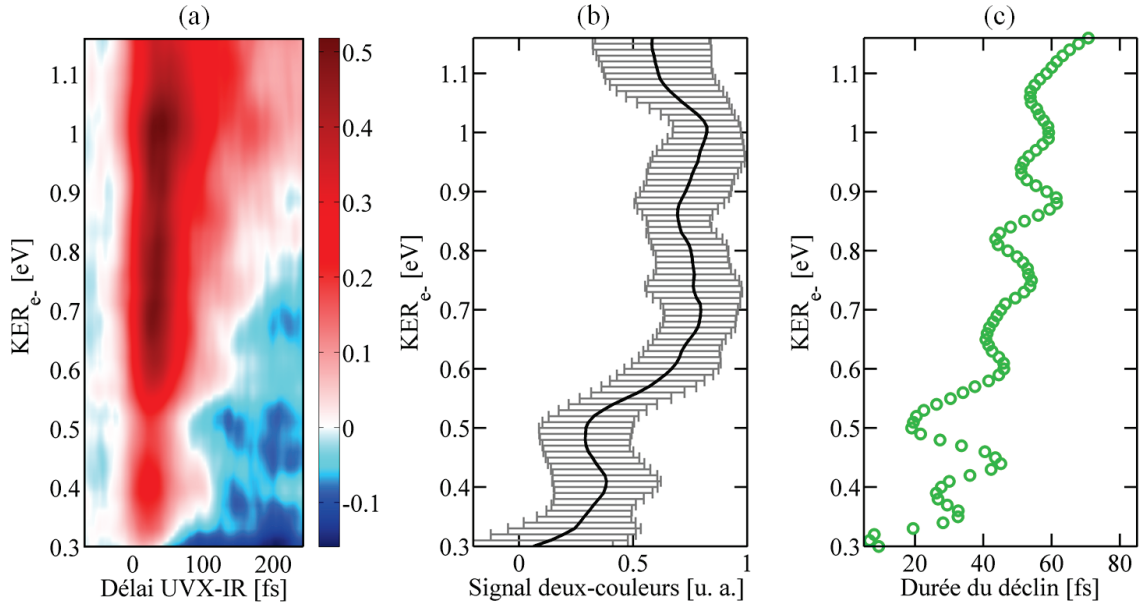


FIGURE 3.34 – (a) Carte moyennée des mesures de la Fig. 3.33. (b) Coupe de la carte à un délai UVX-IR de + 30 fs dont la barre d'erreur provient des mesures significatives présentées dans la Fig. 3.33 : trois contributions au spectre ressortent autour de 0,4 eV, 0,7 eV et 1 eV. (c) Durée de vie de la relaxation extraite de l'ajustement pour chaque KER_{e^-} .

sondant ces états avec une impulsion IR de basse intensité, i.e. peu de photon IR supplémentaires absorbés, nous observons une production de photoélectrons de faible énergie cinétique ($< 1,5$ eV), ce qui montre que les états sondés sont situés en dessous du seuil de double ionisation de la molécule et ne produisent pas de réplique de type ATI à énergie cinétique plus élevée. De plus, le

spectre de photoélectrons lents résolu en temps affiche une dynamique de relaxation femtoseconde du même ordre de grandeur que celle reportée pour le dication mais avec un rapport $R_{m/d}$ augmentant avec la KER_{e^-} et qui serait lié à la dissociation comme semblent indiquer les mesures sur le benzène (cf. 3.3.2.5) ou sur le fragment doublement chargé (Fig. 3.32.d). Nous avons donc schématisé le principe du mécanisme observable à travers les photoélectrons lents dans la Fig. 3.35 qui est une extension du cas des ions. En résumé, l'UVX produit par ionisation directe une multitude d'états excités du cation se traduisant par un signal de photoélectrons avec une structure complexe résultant, principalement, de la convolution du spectre d'harmoniques avec le spectre d'ionisation du naphthalène (Fig. 3.35.a). La population initiale placée dans les états cationiques excités dépend alors de la force de couplage entre le neutre et les différents états cationiques. L'ajout d'une impulsion IR de faible intensité après l'excitation UVX ne permet l'ionisation que des états cationiques proches du seuil de double ionisation. Le processus de sonde produit ainsi des photoélectrons d'énergie cinétique directement liés aux énergies des états de provenance, autrement dit, deux états cationiques excités suffisamment écartés en énergie engendreront des photoélectrons avec une différence de KER_{e^-} correspondant à la différence d'énergie entre ces états (Fig. 3.35.b). En outre, le signal deux-couleurs dépendant du temps à une énergie cinétique donnée est directement proportionnel à la population de l'état cationique d'origine considéré à un instant donné après la photo-excitation UVX. Dans le cas du naphthalène, nous avons vu que les couplages non-adiabatiques permettent une dépopulation dont la durée de déclin est extrêmement sensible à l'environnement topologique de l'hypersurface de potentiel de l'état considéré. Chaque état cationique possède donc son propre temps de dépopulation qui correspond à la durée de dispersion du paquet d'ondes électronique initial à travers les nombreuses ICs, et donc à une diminution progressive de la probabilité de couplage vers un état dicationique. En parallèle, nous pouvons conjecturer l'existence d'états pré-dissociatifs⁶ peuplés par l'UVX soit directement, soit à travers des couplages non-adiabatiques avec les états cationiques excités initiaux. L'ajout d'un photon IR pourrait ainsi ioniser ces états pré-dissociatifs avec une probabilité maximum pour des états d'arrivées favorables à la transition, i.e. des états finaux conduisant à une dissociation similaire à celle des états initiaux mais avec une charge supplémentaire. Par conséquent, en première approximation, si les courbes de potentiel selon la coordonnée de fragmentation des états pré-dissociatifs initiaux et finaux sont comparables alors l'énergie cinétique du photoélectron émis ne change pas. Ce mécanisme se traduirait donc par une signature constante dans le spectre de photoélectrons résolu en temps et expliquerait ainsi le signal stable d'électrons présent à des délais pompe-sonde supérieurs à 100 fs (Fig. 3.35.c). La carte TR-PES obtenue permet donc d'étudier à la fois les états cationiques hautement excités proches du seuil de double ionisation et les états pré-dissociatifs de cette zone. Cette spécificité est remarquable car pour la première fois nous pouvons étudier le comportement d'états dérivant d'un comportement multiélectronique induit par l'ionisation UVX d'une molécule complexe.

Discussion autour de l'assignement des contributions à des états multiélectroniques

Dans la continuité de l'interprétation précédente, nous avons représenté, dans la Fig. 3.36.a, les états cationiques qui peuvent être théoriquement atteints par les impulsions UVX en comparant un spectre typique d'harmoniques au spectre ADC(3) du naphthalène. Dans notre cas,

6. Aucun calcul actuel n'existe sur le sujet mais les mesures prouvent l'existence de tels canaux

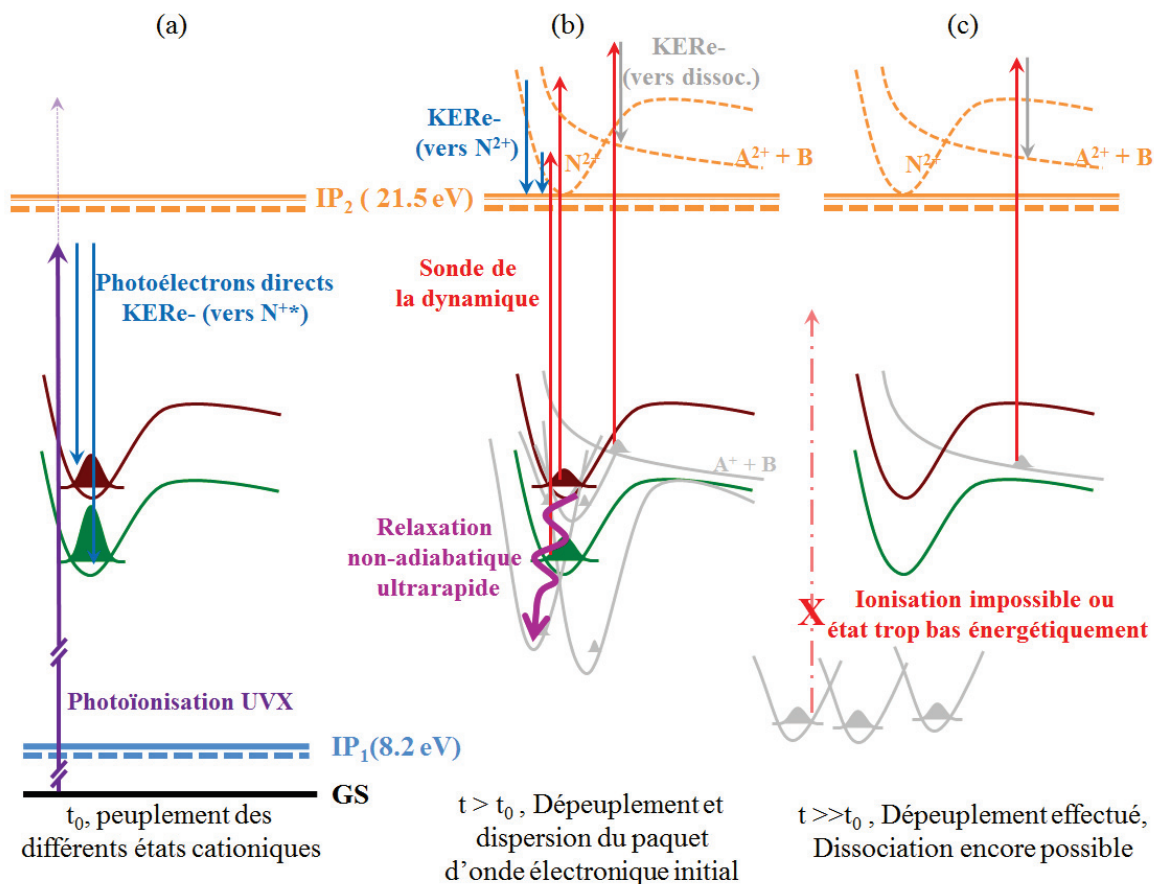


FIGURE 3.35 – Schéma-bilan du mécanisme de relaxation du naphthalène étudié par spectroscopie UVX-pompe IR-sonde.

nous sommes particulièrement intéressés par les états fortement peuplés près du seuil de double ionisation afin de retrouver leur signature dans le spectre de photoélectrons à deux-couleurs. Ces caractéristiques sont a priori affichées par les trois états cationiques A_{1g} à 19,53 eV, B_{1u} à 19,74 eV et B_{2u} à 20,09 eV (respectivement en vert, marron et noir dans la Fig. 3.36.a.). Plus précisément, ils correspondent chacun à la contribution 1h la plus forte résultant du retrait soudain d'un électron des orbitales de valence interne $6a_g$, $5b_{1u}$ et $4b_{2u}$ respectivement (Fig. 3.36.b-c). Les pics aux alentours représentent alors les satellites de ces états qui sont donc de nature fortement multiélectronique. En appliquant un décalage de -0,65 eV à l'ensemble du spectre ADC(3) et en ajoutant l'énergie de deux photons IR, afin de passer le seuil de double ionisation de 21,5 eV, il apparaît une correspondance surprenante entre la position énergétique de ces états et les trois contributions extraites du spectre de photoélectrons (Fig. 3.36.d). Notons tout d'abord que ce décalage arbitraire est justifiable par la difficulté à prédire théoriquement la valeur absolue des états dans cette zone d'énergie de liaison. Nous avons notamment remarqué que les calculs des spectres ADC(3) ont tendance à surestimer l'énergie des états cationiques de cette zone (au-delà de 15 eV d'énergie de liaison) par rapport aux données expérimentales, mesurées sur synchrotron, pour tous les HAP [Deleuze et al., 2001, Deleuze., 2002]. En revanche, nous pouvons vérifier que la valeur relative de l'énergie entre ces états calculée théoriquement est plutôt en bon accord avec

l'expérience dans une barre d'erreur de l'ordre d'environ 0,1 eV. De plus, nous ne connaissons l'énergie de double ionisation expérimentale qu'avec une précision de 0,2 eV, ce qui ajoute une incertitude sur le décalage appliqué. Enfin, il semble que l'ajout de 2 photons IR pour passer le seuil de double ionisation ne puisse pas être exclu puisque nous avons remarqué que l'intensité IR doit être contenue dans un intervalle restreint pour que l'effet deux-couleurs dans les électrons lents soit identifiable correctement. La concordance entre la mesure et la théorie reste toutefois étonnante car nous pourrions supposer que la population des états satellites et que la distribution vibrationnelle initiale des états cationiques pourraient estomper totalement le détail de la résolution énergétique du spectre de photoélectrons. Cependant, étant donné le peu d'autres contributions fortes dans cette zone d'énergie de liaison (seulement A1g à 18,9 eV en bleu sur la Fig. 3.36.a), nous pouvons suggérer que le spectre de photoélectrons lents résolu en temps montre avant tout l'évolution femtoseconde de ces trois états multiélectroniques après leur peuplement par l'UVX.

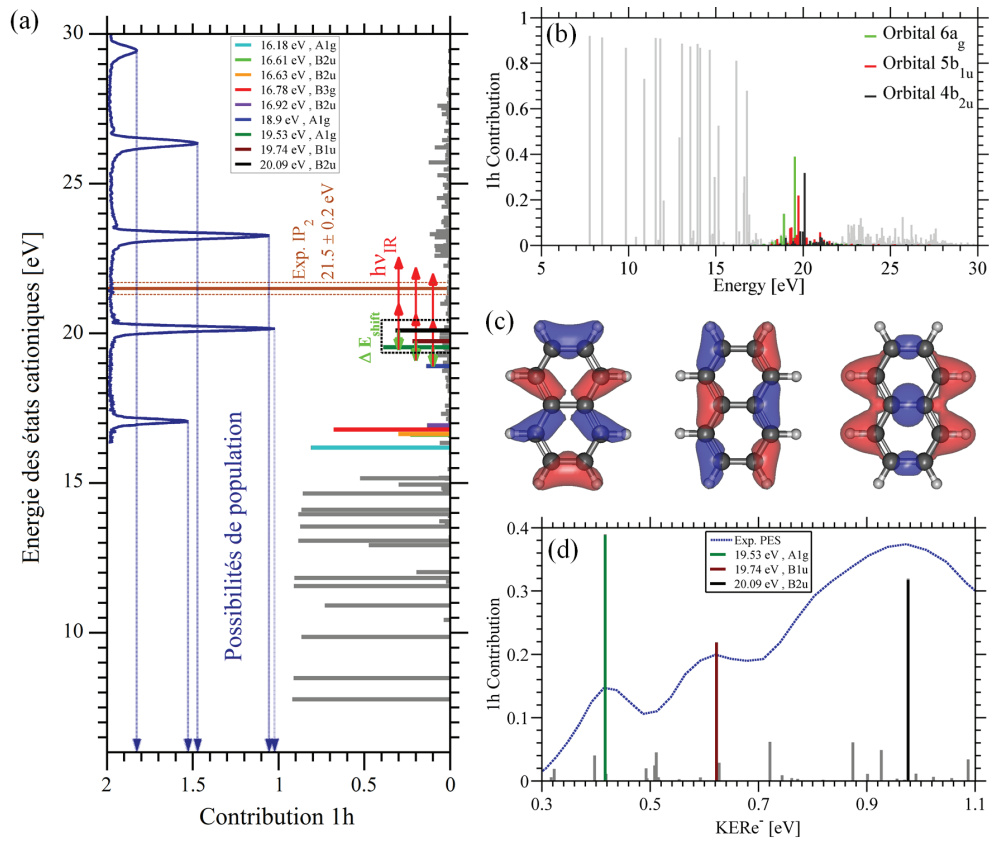


FIGURE 3.36 – (a) Spectre ADC(3) du naphthalène comparé à un spectre typique d’harmoniques afin de visualiser l’ensemble des états peuplés par l’UVX. Pour des harmoniques ≥ 13 , le groupe d’états à forte contribution 1h proche du seuil de double ionisation peut être peuplé. (b) Représentation de l’ensemble des pics satellites provenant du retrait soudain d’un électron des orbitales 6a_g (vert), 5b_{1u} (rouge), 4b_{2u} (noir) de type σ (c) respectivement. (d) Zoom sur les états cationiques localisés juste en dessous de IP_2 comparé au spectre de photoélectrons deux-couleurs expérimental (bleu) représenté en fonction de la KER_e^- .

L’expérience donnerait donc une durée de dépopulation de l’ordre de 20 fs pour l’état A1g à 19,53 eV, 40 fs pour l’état B1u à 19,74 eV et 55 fs pour l’état B2u à 20,09 eV. Le calcul des dépopulations de ces états avec MCTDH a été effectué dans la partie précédente (cf. 3.3.2.3 pour les détails) et

les résultats pour les trois états considérés sont rappelés dans la Fig. 3.37 qui montre des temps de dépopulation respectifs de l'ordre de 20 fs, 30 fs et 9 fs. Nous remarquons donc que les temps de vie expérimentaux et théoriques sont comparables pour les deux premiers états mais qu'ils divergent totalement pour l'état le plus haut en énergie. Cette comparaison est très intéressante car elle montre les limites de l'expérience et du modèle théorique utilisé et nous pouvons suggérer plusieurs voies conceptuelles permettant d'expliquer une telle différence.

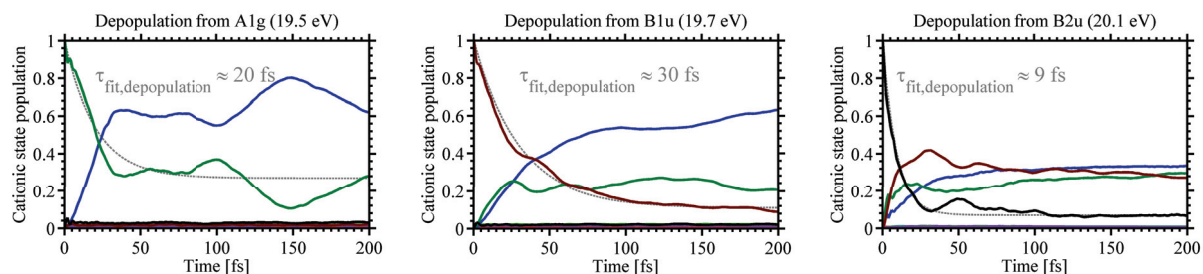


FIGURE 3.37 – Propagation d'un paquet d'onde électronique avec MCTDH en commençant avec une population de 1 dans trois états différents (A1g à 19.53 eV, B1u à 19.74 eV et B2u à 20.09 eV) en prenant en compte seulement les états mis en évidence de la Fig. 3.36.a.

Premièrement, si nous faisons totalement confiance au calcul et que nous considérons un processus de sonde à 2 photons IR, alors la mesure du signal deux-couleurs à une énergie cinétique donnée pourrait correspondre à la somme des contributions d'états espacés de 1,55 eV causant un mélange des processus UVX+1IR et UVX+2IR et ainsi l'ajustement d'une durée de vie correspondant à plusieurs processus de relaxation différents superposés. Par conséquent, il faudrait envisager des mesures avec une sonde UV (à 400 nm) pour écarter cette possibilité et s'assurer du comportement observé actuellement. Deuxièmement, si nous considérons uniquement le processus UVX+2IR dans une interprétation où seulement les états pointés sont doublement ionisés, la mesure montre que les états cationiques les plus proches du seuil de double-ionisation se relaxent plus lentement. Cela est contrintuitif car nous pourrions supposer, a priori, qu'un état excité énergétiquement plus haut devrait disposer de plus d'intersections coniques pour se dépeupler et posséderait donc un chemin de relaxation plus efficace. Cependant, cet effet « intuitif » ne semble pas être vérifié dans les HAP plus grands puisque nous avons mesuré une durée de vie augmentant avec la largeur du HAP considéré, autrement dit, une durée de vie augmentant avec la densité d'états cationiques. Cela montre qu'aucune loi ne se déduit simplement de la valeur de la densité d'états à une énergie de liaison donnée et que seule la topologie des couplages non-adiabatiques dicte la vitesse de dépopulation d'un état cationique. Théoriquement, nous pourrions donc envisager un calcul MCTDH prenant en compte tous les états de la zone considérée pour rendre compte de la véritable topologie de l'ensemble des intersections coniques et ainsi vérifier le comportement déclinant des différents états assignés. En effet, dans le calcul MCTDH actuel, seuls les états ayant une partie 1h importante ont été retenus (i.e. les 3 états assignés), et il est difficile de prédire la tournure de la dynamique de relaxation en considérant les états intermédiaires pour la propagation. Nous pouvons toutefois soupçonner des temps de relaxation du même ordre de grandeur qui pourraient être accompagnés de mécanismes permettant de ralentir le paquet d'ondes électronique autour d'un groupe d'états proches en énergie. Cette hypothèse est d'autant plus envisageable que la symétrie des états intermédiaires peut engendrer des cou-

plages non-adiabatiques beaucoup plus intenses que ceux calculés actuellement et ainsi changer fondamentalement le chemin de relaxation. Ce travail de description détaillée des intersections coniques est en cours de réalisation en collaboration avec A. Kuleff et V. Despré (Université de Heidelberg). Une étape complémentaire pour la compréhension du mécanisme serait d’extraire distinctement la distribution angulaire des photoélectrons lents. En fait, une analyse du paramètre β_2 de chacune des contributions a été effectuée mais les résultats de celle-ci n’apparaissent pas comme suffisamment concluants. En effet, β_2 semble rester confiné entre 0,6 et 0,8 pour les 3 contributions identifiées sans afficher non plus de variations spécifiques en fonction du délai pompe-sonde. Il est envisageable que la transition multiphotonique ainsi que le moyennage lié à la distribution spatiale des molécules dans la zone d’interaction floutent complètement la distribution angulaire qui pourrait, sinon, apporter une information déterminante concernant la symétrie des états excités.

Concernant la dissociation, pour le moment, ce processus est complexe à calculer de manière dynamique dans une grande molécule et elle n’est pas prise en compte dans un calcul de type MCTDH. Nous suggérons que le signal restant constant dans la carte TR-PES correspond à des canaux de dissociation proches du seuil de double ionisation. Cela nous permettrait ainsi d’étudier la proportion d’états cationiques peuplés proche du seuil menant à une fragmentation directe de la molécule en opposition avec une fragmentation liée à un comportement d’augmentation de l’énergie interne après relaxation. Cette idée se justifie par une comparaison des rapports $R_{m/d}$ avec ce qui se produit pour les dynamiques observées dans les fragments en TR-MS. La caractéristique la plus remarquable est qu’il n’y ait pas de dérive d’énergie cinétique apparente du signal. En effet, dans le cas du couplage d’un canal pré-dissociatif simplement chargé à un canal pré-dissociatif doublement chargé, nous pourrions notamment envisager qu’il se produise une explosion par répulsion coulombienne entraînant une modification de la KER_e en fonction de la coordonnée de fragmentation, i.e. en fonction du délai pompe-sonde. Le fait que nous n’observions pas cela signifie que l’effet de la répulsion coulombienne est négligeable sur ces échelles de temps et pour des molécules aussi grandes et rigides que le naphthalène. Par exemple, nous pouvons suggérer que les charges sont dispersées sur l’intégralité du squelette carboné conjugué, ce qui implique que la molécule ne fait pas l’expérience d’une répulsion coulombienne comme cela pourrait se produire dans le cas diatomique [Gagnon et al., 2007]. Bien entendu, une fois la molécule dissociée en deux fragments chargés suffisamment loin l’un de l’autre, le caractère répulsif opère et nous devrions être en mesure de le détecter si la différence de gradient d’énergie entre les canaux est suffisante. Ces spécificités seront à garder à l’esprit pour des études ultérieures et pourront être observées, par exemple, à travers le signal VMI d’ions.

Conclusions et perspectives concernant les photoélectrons lents Des mesures TR-VMI n’ont jamais été effectuées sur des molécules d’aussi grande taille et photo-excitées par UVX pour plusieurs raisons. Techniquement, l’expérience est un défi car elle nécessite un système laser extrêmement stable afin de comparer le signal absolu pour chaque pas de délai. De plus, la distribution de photoélectrons émis directement est hautement complexe pour un spectre UVX large. Néanmoins, nous avons réussi à dépasser ces difficultés et nous avons extrait un signal deux-couleurs à basse énergie cinétique qui a été assigné qualitativement à des états cationiques à forte nature multiélectronique. Leur dynamique ultra-rapide (dizaine de fs) nous donne des détails

quant à la vitesse de drainage de leur population initiale et il resterait à comprendre quels sont les ingrédients à prendre en compte dans la théorie pour conceptualiser le processus. Ensuite, l'ensemble des observations dans les ions et les photoélectrons indique que la dissociation est prédominante à longue échelle de temps (quelques centaines de fs) et que la proportion d'états pré-dissociatifs proche du seuil de double ionisation est étudiable en TR-VMI. Les HAP semblent donc être les molécules modèles adaptées à une cartographie complète de l'hypersurface de potentiel des états cationiques excités.

L'évolution naturelle de ce type d'étude est l'utilisation de méthodes de coïncidences ion-électron sur du naphthalène deutéré afin de totalement découpler les contributions entre les photoélectrons produits par le dication et les fragments permettant, par exemple, d'extraire le passage d'un régime pré-dissociatif à un régime d'explosion coulombienne. D'autre part, l'utilisation d'une énergie de sonde plus grande (type 266 nm) pourrait s'avérer très intéressante pour aller extraire des informations dynamiques des états moins excités (e.g. A1g à 16,18 eV ou B3g à 16,78 eV de la Fig. 3.36.a) et ainsi véritablement cartographier la zone multiélectronique du naphthalène. Toutefois, il est probable que la forte absorption de ces molécules dans l'UV conduise à une expérience différente de celle souhaitée (UV pompe – UVX sonde). Enfin, nous pourrions étudier des systèmes encore plus complexes tels que des HAP plus larges ou des fullerènes afin d'estimer quel est le degré de généralité des dynamiques observables via la mesure des photoélectrons et comment se comportent des molécules où les états sont regroupés en bande et pourraient montrer des effets collectifs surprenants. Ceci est en développement en collaboration avec C. Joblin (Université de Toulouse) et A. Tielens (Université de Leiden).

3.3.3.3 Dynamique à l'échelle attoseconde dans le naphthalène

Nous allons maintenant discuter du signal deux-couleurs de photoélectrons présent à plus haute énergie cinétique ($KER_{e^-} > 1,5$ eV). Nous avons réalisé une étude exhaustive de cette zone de la carte TR-PES à la fois sur l'échelle femtoseconde et sur l'échelle attoseconde avec une comparaison des mesures effectuées dans le naphthalène à celles réalisées sur l'argon. En particulier, nous avons dû améliorer notre système expérimental en implémentant la possibilité de passer d'un gaz au naphthalène et vice-versa de manière simple et rapide depuis l'extérieur de STAZ en contrôlant l'injection dans la buse du VMI (Fig. 3.30). Cette étape est nécessaire pour s'assurer une reproductibilité des conditions d'étude pour les mesures en série dans des cibles différentes (stabilité spatio-temporelle des faisceaux) qui ne seraient pas rigoureusement semblables si nous devions ouvrir le dispositif pour changer d'échantillon.

Partie corrélation croisée Sur l'échelle femtoseconde (Fig. 3.31), nous observons que la largeur temporelle FWHM du signal deux-couleurs est d'environ 45 fs et qu'il présente une structure répétée le long de l'axe d'énergie cinétique composée d'un maximum énergétiquement large suivi d'un minimum large avec une période de 3 eV. La durée extraite de l'ajustement par une gaussienne correspond bien à la corrélation croisée entre nos deux impulsions UVX et IR, qui est comparable à ce nous pouvons mesurer dans l'argon. Cette structure énergétique nous fait évidemment penser au processus RABBITT et nécessite d'être explicité dans le cas du naphthalène. Pour avoir une meilleure idée des contributions à ce signal, nous avons effectué une mesure où seulement deux harmoniques sont prédominantes dans le spectre HHG (HH13 et HH15) et nous

avons tracé sur la Fig. 3.38.a le spectre de photoélectrons mesuré en UVX, IR seul, UVX+IR au délai zéro et le signal deux-couleurs. Nous observons clairement que le spectre en UVX seul présente plusieurs maxima larges espacés d'environ 2,7 eV. Cette structure nous suggère que certains états cationiques sont plus peuplés que d'autres par un spectre d'harmoniques et que la somme de l'ensemble des contributions permet néanmoins de faire ressortir des pics espacés de 2,7 eV. De plus, nous remarquons que l'ajout de l'IR dépeuple prioritairement les endroits où le signal d'électrons est maximal tout en peuplant les zones où le signal est minimum en UVX seul. Le processus a donc toutes les caractéristiques d'une mesure RABBITT puisque l'IR dépeuple les états cationiques, apparaissant comme étant les plus peuplés dans le continuum, par une interférence constructive de deux chemins quantiques vers un « état sideband » via l'émission ou l'absorption de photon IR. Pour discerner quels sont les états qui participent le plus aux structures en UVX seul, et donc au signal deux-couleurs, nous avons construit un spectre de photoélectrons synthétique (Fig. 3.38.b) à partir de données expérimentales synchrotron (PES et section efficace de photo-absorption, Fig. 3.38.c-d) et de notre spectre d'harmoniques (Fig.3.38.d).

Premièrement, dans la Fig. 3.38.b nous remarquons un très bon accord entre le spectre de photoélectron mesuré en UVX seul et le spectre reconstruit, ce qui nous permet alors d'associer chaque maximum à une somme de contributions de différents états. Pour le spectre de photoélectrons expérimental synchrotron (issus de [Brundle et al., 1972]), nous pouvons simplifier les structures visibles par des groupes d'états (cf. Tableau 3.2) et nous constatons que ces groupes larges ($\Delta E \approx 0,5$ eV) sont répartis avec une séparation en énergie de l'ordre de 2,7 eV. Par conséquent, leur recouvrement est envisageable dans le spectre de photoélectrons du naphthalène produit par des impulsions UVX générées par HHG et nous avons reporté, dans le Tableau 3.3, la proportion des contributions de chaque groupe aux 5 maxima observables. Nous remarquons ainsi que les maxima du spectre correspondent généralement à la contribution majoritaire de un ou deux groupes d'états et donc que la déplétion observée lors de l'ajout d'IR est la conséquence de la dépopulation des photoélectrons, provenant de ces groupes d'états, par l'interférence de chemins de deux harmoniques consécutives. Par exemple, le maximum n°4 se dépeuple via l'interférence des chemins résultant de l'absorption et l'émission d'un photon IR et des HH13 et HH15 du groupe A (HH13) ou du groupe B (HH15). Les sidebandes apparaissent donc clairement sur l'échelle femtoseconde. Nous avons voulu savoir si la phase des photoélectrons émis est similaire, autrement dit existe-il une oscillation de la SB et pouvons-nous extraire une variation de la phase moléculaire de nos mesures.

Zoom temporel sur l'échelle attoseconde La mesure précédente (HH13 et HH15 dominante dans le spectre UVX) a été réalisée sur l'échelle attoseconde avec la précaution de vérifier la stabilité interférométrique pendant l'acquisition. La carte ainsi obtenue est présentée dans la figure 3.39.a où nous observons clairement des positions énergétiques pour lesquelles le signal de SB oscille avec le délai pompe-sonde. Nous avons soustrait une moyenne de la contribution UVX+IR, afin de n'extraire que la partie du signal deux-couleurs oscillante (carte de $\Delta S_{oscill.}$, Fig. 3.39.b). En particulier, le signal présent autour de 6,2 eV, 11,7 eV, 14,2 eV et 16,6 eV (cadres gris) oscille en opposition de phase avec celui autour de 7,8 eV, 10,2 eV, 12,9 eV et 15,5 eV (cadres verts). De plus, nous pouvons suggérer l'existence d'oscillations autour de 7 eV et 9 eV mais, soit la phase varie considérablement le long de la KER_{e-} , soit plusieurs signaux sont peut-être recou-

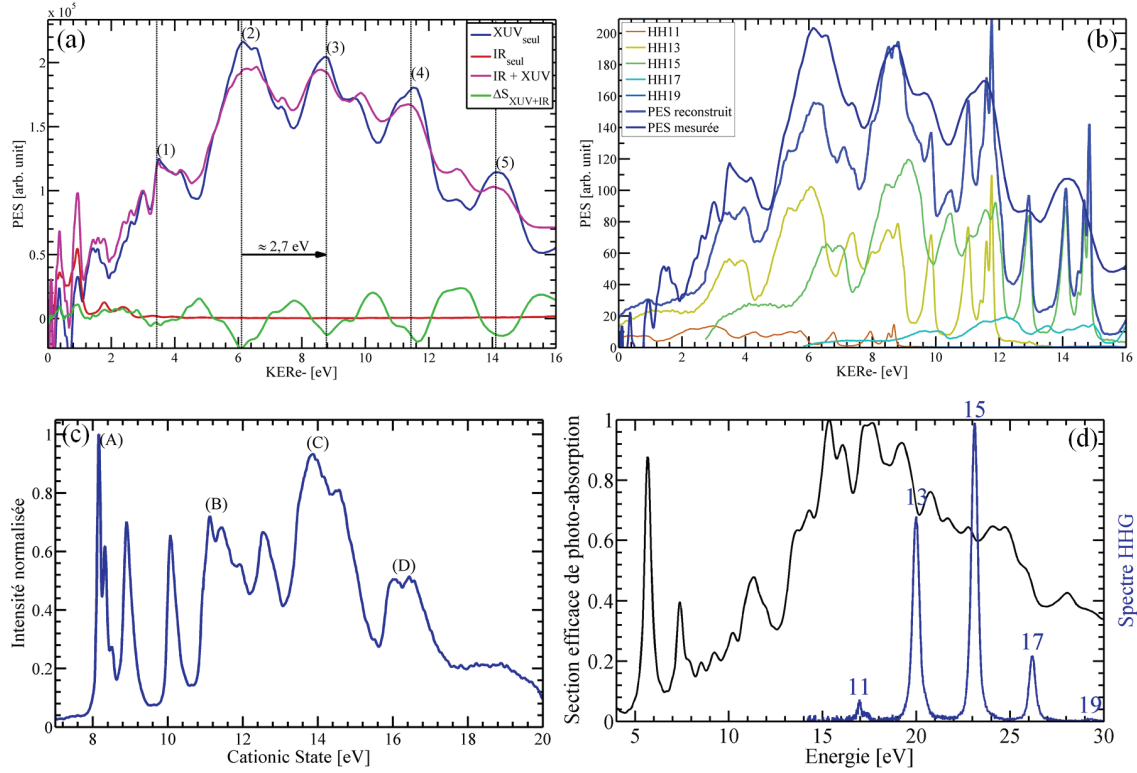


FIGURE 3.38 – (a) PES obtenu en UVX seul (bleu), en IR seul (rouge) en UVX+IR (magenta) et signal deux-couleurs (vert) au délai zéro. (b) PES reconstruit à partir de données expérimentales du (c) spectre de photoélectrons synchrotron (issu de [Brundle et al., 1972]), (d) de la section efficace de photo-absorption (courbe noire, issue de [Mallocci et al., 2007c]) et du spectre d’harmoniques mesuré (courbe bleue). Nous pouvons déterminer 5 maxima larges (désignés de (1) à (5) dans (a)) qui ressortent du spectre de photoélectrons expérimental et de celui reconstruit.

Tableau 3.2 – Simplification de la structure électronique du cation naphtalène en rassemblant les états par groupe.

Groupe d'états (Energie de liaison)	A ($8,5 \pm 0,5$ eV)		B ($11,3 \pm 0,5$ eV)			C ($14 \pm 0,6$ eV)					D ($16,3 \pm 0,5$ eV)		
Etat cationique (Type $OM_{initial}$)	$1a_u$ (π)	$2b_{3u}$ (π)	$1b_{1g}$ (π)	$9a_g$ (σ)	$6b_{3g}$ (σ)	$7b_{1u}$ (σ)	$6b_{2u}$ (σ)	$5b_{3g}$ (σ)	$8a_g$ ($\sigma=$)	$6b_{1u}$ (σ)	$7a_g$ (σ)	$5b_{2u}$ (σ)	$4b_{3g}$ (σ)
Energie Exp. [eV]	8,1	8,8	10,8	11,4	11,6	13,3	13,7	14	14,4	14, 4	15,8	16,5	16,5

Tableau 3.3 – Contributions majoritaires associées au PES mesuré avec les impulsions UVX produites par HHG avec deux harmoniques prédominantes.

Maximum [KER_{e-}]	(1) [3,6 eV]	(2) [6,2 eV]	(3) [8,8 eV]	(4) [11,5 eV]	(5) [14,2 eV]
% A	-	-	5 (HH11)	35 (HH13)	80 (HH15)
% B	-	5 (HH11)	35 (HH13)	50 (HH15)	15 (HH17)
% C	20 (HH11)	60 (HH13)	55 (HH15)	10 (HH17)	-
% D	60 (HH13)	30 (HH15)	-	-	-

verts (type B + SB), ce qui ne permet pas de conclure clairement concernant le comportement du signal deux-couleurs $\Delta S_{oscill.}$ dans ces zones énergétiques.

La transformée de Fourier de la carte $\Delta S_{oscill.}$ (Fig. 3.40.a) confirme nos observations et montre que les oscillations sont bien localisées à $2f_{IR} = 0,75fs^{-1}$ (soit une période de 1,33 fs). En sélectionnant uniquement cette région de la carte de fréquences (pointillés rouges de la Fig. 3.40.a), nous extrayons une amplitude que nous normalisons par la moyenne de celles aux autres fréquences :

$$A_{S/B}(0.75fs^{-1}) = \frac{A_{FFT}(0.75fs^{-1})}{\frac{1}{N-1} \sum_{f_i \neq 0.75fs^{-1}} A_{FFT}(f_i)} \quad (3.5)$$

afin de visualiser explicitement l'amplitude effective « Signal/Bruit » des bandes et des sidebandes (Fig. 3.40.b). De plus, la sélection précédente dans le domaine de Fourier, nous permet d'extraire les phases du signal oscillant à $2f_{IR}$. Ces dernières sont tracées dans la figure 3.40.c suivant un code couleur traduisant le rapport signal sur bruit (rouge foncé = bon, rose pâle = moyen) et suivant une fonction de seuil pour ne sélectionner que les phases ayant un sens physique. Nous observons alors correctement l'opposition de phase entre les bands et les sidebands et, de manière très intéressante, nous observons aussi une légère pente (ligne pointillée noire) dans la distribution des phases en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons. Cette pente peut être quantifiée par un coefficient de $\alpha = 40 \pm 20 \text{ mrad.eV}^{-1}$ ce qui représente $8,5 \pm 4,2 \text{ as.eV}^{-1}$ puisque nous suivons la phase extraite du domaine de Fourier à $2f_{IR}$. La carte 3.39.b reste néanmoins complexe à interpréter et nous avons tenté d'identifier les états y contribuant principalement dans le Tableau 3.4 en nous basant sur la forme énergétique de la $\Delta S_{oscill.}$. A la vue de cet assignement, la carte de $\Delta S_{oscill.}$ obtenue confirmerait le fait que les deux harmoniques HH13 et HH15 agissent principalement pour le signal d'interférence RABBITT dans ce cas précis. Une première simplification du problème reviendrait donc à supposer que tout signal oscillant provienne exclusivement de l'interférence de chemins quantiques entre les états cationiques peuplés par ces deux harmoniques et l'absorption ou l'émission d'un photon IR.

Afin d'explorer cette hypothèse, nous avons comparé les phases extraites des signaux $\Delta S_{oscill.}$ dans le naphthalène dans le cas où les impulsions UVX utilisées ont le même spectre HHG mais une variation de la phase spectrale différente (i.e. un attochirp différent). Pour changer la phase relative entre les harmoniques, nous avons joué sur les conditions de génération afin d'obtenir un spectre HHG similaire tout en essayant de n'avoir que deux harmoniques dominantes (HH15 et HH17, Fig. 3.41.a). Pour deux conditions, nous avons alors effectué des mesures RABBITT successives dans l'argon puis dans le naphthalène afin de comparer les variations de phase relatives. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 3.41. où nous montrons les cartes de $\Delta S_{oscill.}$ ainsi que les phases extraites dans l'argon associées aux mesures dans le naphthalène : le code couleur est identique pour des conditions HHG identiques (rouge ou bleu pour les conditions n°1 ou n°2). Nous remarquons que dans le cas de l'argon les phases retrouvées ont des variations relatives opposées (-60 mrad.eV^{-1} dans le cas n°1 et 120 mrad.eV^{-1} dans le cas n°2), impliquant ainsi une phase spectrale quadratique opposée, alors que dans le cas du naphthalène, la variation relative de la phase est similaire pour les conditions n°1 ou n°2. Cela démontre que la variation de phase liée aux harmoniques semble être négligeable dans les mesures sur le naphthalène lorsque le spectre UVX contient majoritairement deux harmoniques. De plus, nous pouvons quantifier cette

dernière dans le naphthalène à environ $20 \pm \text{mrad} \cdot \text{eV}^{-1}$ (soit $4,2 \pm 2,1 \text{ as} \cdot \text{eV}^{-1}$) ce qui reste du même ordre de grandeur que ce qui a été trouvé dans le cas d'un spectre d'harmoniques principalement composé de l'HH13 et de l'HH15.

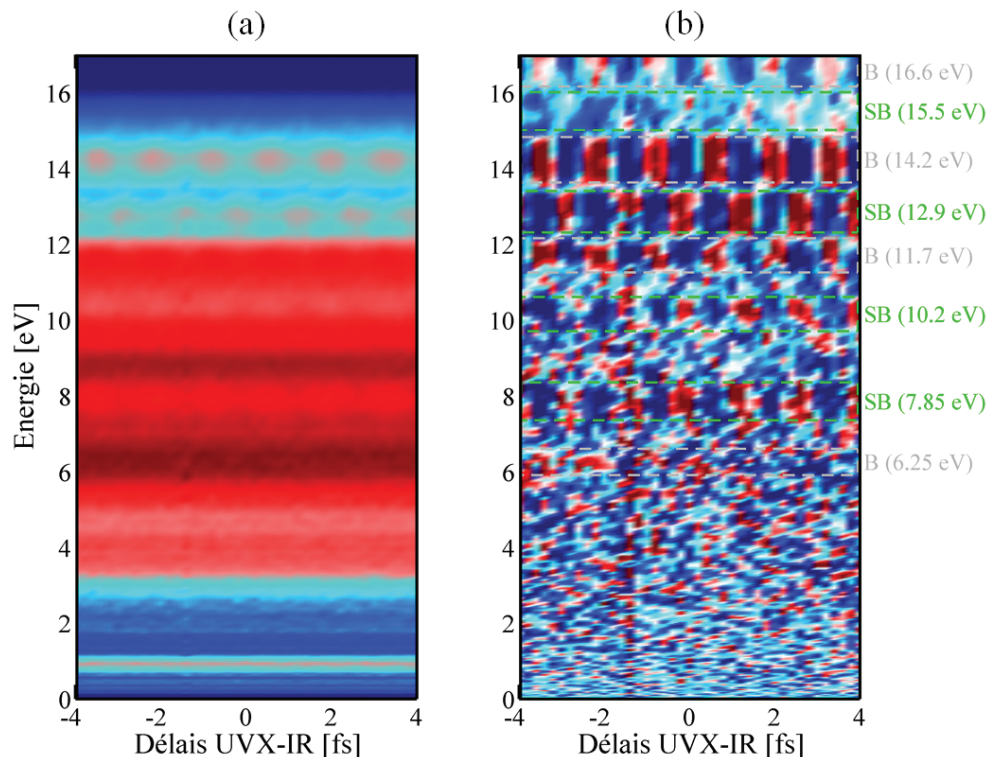


FIGURE 3.39 – (a) Carte du spectre de photoélectrons en fonction du délai pompe-UVX sonde-IR et (b) carte de $\Delta S_{\text{oscill.}}$ résultant de la soustraction du signal moyen UVX+IR permettant d'estimer les zones énergétiques qui oscillent en oppositions de phase : bands (B, gris) et sidebands (SB, vert).

Discussion autour du RABBITT dans le naphthalène La présence de signal oscillant à une période de 1,33 fs dans le signal de RABBITT naphthalène n'est pas un phénomène si simple à comprendre bien que nous aurions pu imaginer l'existence des sidebands induites par les conditions expérimentales permettant l'interférence entre deux harmoniques du spectre UVX et de deux photons IR pour un état cationique donné. La problématique provient principalement du fait que, pour le naphthalène où la densité d'états cationiques est un à deux ordres de grandeur au-dessus du cas atomique, de nombreuses contributions se recouvrent dans le PES étant donné que l'impulsion UVX est large énergétiquement. Ainsi, pour une énergie cinétique de photoélectrons et un délai UVX-IR donnés, il est possible de mesurer, au même endroit du spectre, des chemins quantiques constructifs ou destructifs pour des bands ou des sidebands. L'observation d'un signal oscillant a donc un rapport direct avec la probabilité de population relative entre les différents états cationiques qui est donnée par la force d'oscillateur des états cationiques, l'amplitude des différentes harmoniques et leur section efficace de photo-absorption dans le naphthalène. Par exemple, un état cationique initialement fortement peuplé par deux harmoniques est en mesure de produire un signal oscillant dominant le spectre de photoélectrons résolu en temps puisque initialement supérieur aux autres signaux deux-couleurs oscillant en opposition de phase

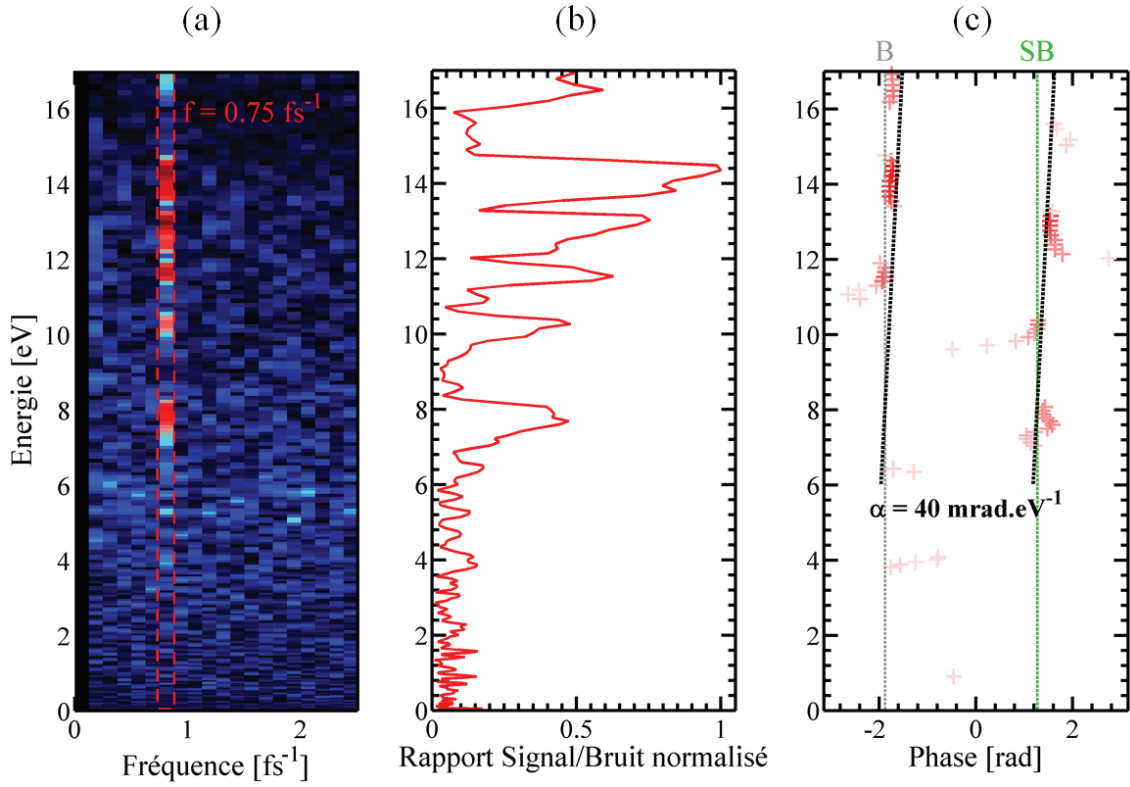


FIGURE 3.40 – (a) Transformée de Fourier de la carte de $\Delta S_{oscill.}$ (Fig. 3.39) où nous extrayons de la contribution à $0,75 \text{ fs}^{-1}$ (entre les pointillés rouges) (b) une amplitude normalisée par le bruit des autres fréquences et (c) une phase extraite pour chaque énergie cinétique de photoélectrons. Il apparaît une légère variation de la phase dans un même type de signal oscillant (bands ou sidebands)

Tableau 3.4 – Etats et harmoniques qui contribuent majoritairement au signal deux-couleurs oscillant. L'état $1b_{2g}$ est situé à $E_{cation} = 10 \text{ eV}$ (entre le groupe A et le groupe B dans le Fig. 3.38.c)

	$\sim 17 \text{ eV}$	$15,5 \text{ eV}$	$14,2 \text{ eV}$	$12,9 \text{ eV}$	$11,7 \text{ eV}$	$10,2 \text{ eV}$	$7,8 \text{ eV}$	$6,25 \text{ eV}$
B	A (HH17 $\pm h\nu_{IR}$)		A (HH15 $\pm h\nu_{IR}$)		A (HH13 $\pm h\nu_{IR}$)	$1b_{2g}$ (HH13 $\pm h\nu_{IR}$)		C (HH13 $\pm h\nu_{IR}$)
SB		A (HH17 + HH15)		A (HH15 + HH13)	$1b_{2g}$ (HH15 + HH13)	B (HH15 + HH13)	C (HH15 + HH13)	

à la même énergie cinétique. C'est pour cette raison que nous avons principalement étudié le RABBITT dans le naphthalène avec deux harmoniques dominantes dans le spectre UVX afin de simplifier la carte TR-PES deux-couleurs obtenue et extraire les bands et sidebands participant au signal oscillant (cf 3.4). Dans ce cas, un assignement des différents groupes d'états cationiques est possible et nous observons clairement que ceux qui permettent les oscillations les plus claires sont situés à haute KER_{e-} , i.e. au plus proche du seuil de simple ionisation (groupe A et B). En revanche, pour une faible KER_{e-} , i.e. des états cationiques plus proches du seuil de double ionisation, nous n'observons que très faiblement les interférences RABBITT, ce qui se traduit par un signal deux-couleurs « bruité » ou, autrement dit, plus complexe à interpréter car provenant de multiples contributions. A ce stade, il est nécessaire de rappeler la formulation de l'amplitude d'une sidebands (SB) dépendant du délai UVX-IR, Δt (cf. Chapitre 2.1.2.3 pour la justification) :

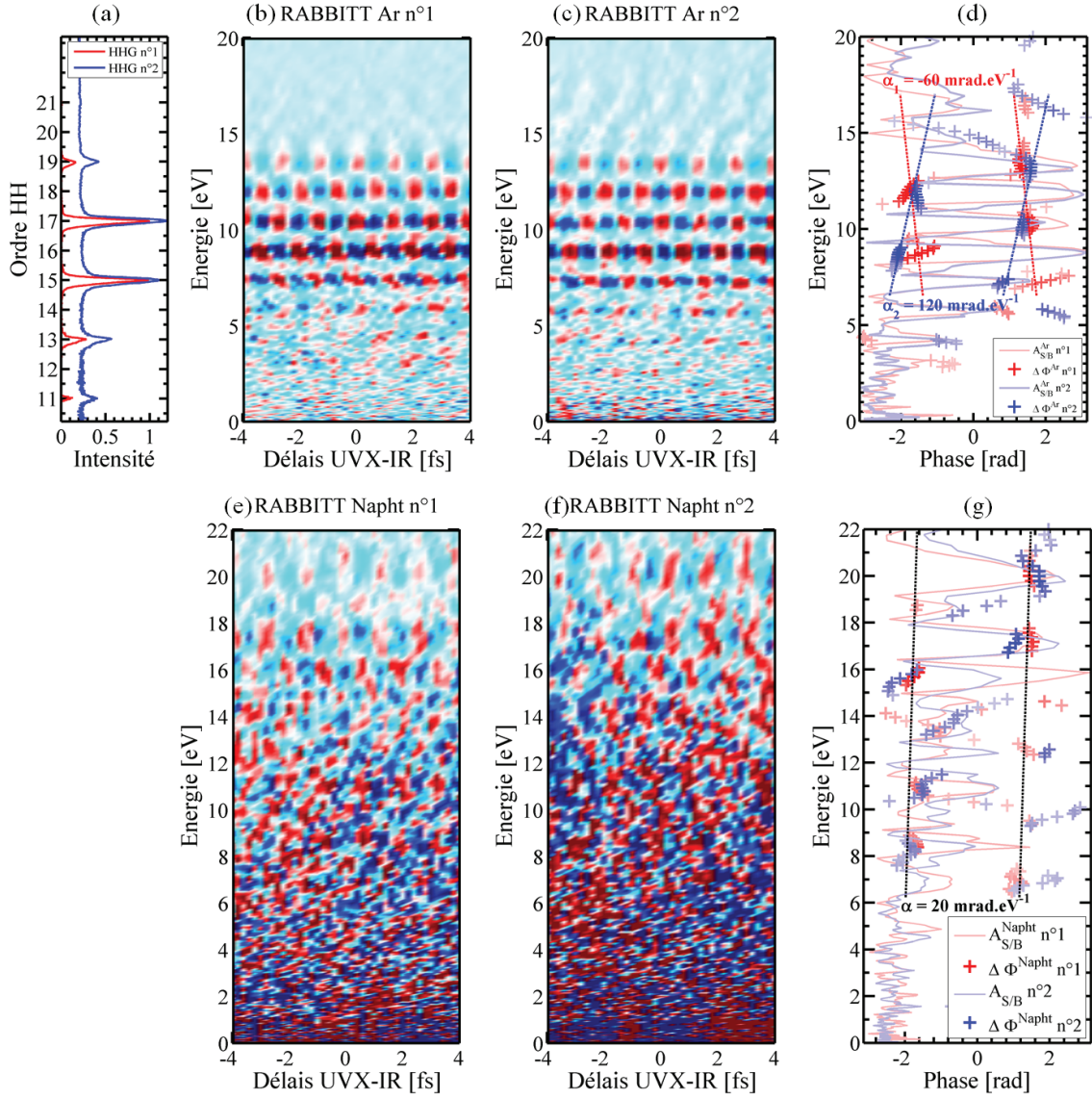


FIGURE 3.41 – (a) Spectres HHG utilisés pour la comparaison de deux mesures dans les conditions n°1 et n°2. (b,c) RABBITT dans l’Argon pour les conditions n°1 et n°2 et (d) phases associées au signal oscillant à $0,75 \text{ fs}^{-1}$ où le AS/B respectif a été tracé sur le fond en trait semi-transparent. La variation relative de la phase est opposée dans ces deux cas. (e,f) RABBITT dans le naphtalène pour les conditions n°1 et n°2 et (g) phases associées au signal oscillant à $0,75 \text{ fs}^{-1}$. On remarque que les amplitudes de la TF et la variation de la phase sont semblables pour les deux conditions.

$$S_{k+1}^{SB(i)} \propto \cos(2\omega_{IR}\Delta t - \Delta\phi_{k+1}^{HHs} - \delta\phi_{pot}^{\epsilon_{k+1}^{(i)}}) \quad (3.6)$$

où $\Delta\phi_{k+1}^{HHs} = \phi(\omega_{k+2}) - \phi(\omega_k)$ est la différence de phase entre les deux harmoniques (ω_{k+2} et ω_k) donnant naissance à la sidebands $k+1$ et $\delta\phi_{pot}^{\epsilon_{k+1}^{(i)}}$ est la phase liée au potentiel vu par le photoélectron à une énergie cinétique $\epsilon_{k+1}^{(i)} = \hbar\omega_{k+1} - E^{(i)}$ pour un état cationique d’énergie $E^{(i)}$. Dans l’hypothèse où nous pouvons simplifier le processus de photo-excitation UVX à une interaction avec seulement deux harmoniques, cela nous permet de nous affranchir de la variation de phase des harmoniques qui est la même constante pour les sidebands des différents états

cationiques. Ainsi, seule la variation de phase liée au potentiel moléculaire est extraite de l'analyse de la phase en fonction de l'énergie cinétique (Fig. 3.40.c ou 3.40.g). En première approximation, nous avons ajusté la variation de ces phases par une droite dont la pente α est de quelques dizaines de mrad.eV^{-1} ce qui correspond à quelques as.eV^{-1} . Cela signifie que pour deux états cationiques espacés d'une énergie $\Delta E = E^{(a)} - E^{(b)}$, la différence de délai de photoionisation entre ces deux états, causée exclusivement par le potentiel moléculaire, est donnée par $\Delta\tau_{a-b}^{\epsilon_{k+1}} = \alpha\Delta E$ et correspond à :

$$\Delta\tau_{a-b}^{\epsilon_{k+1}} = \frac{\delta\phi_{pot}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} - \delta\phi_{pot}^{\epsilon_{k+1}^{(b)}}}{2\omega} \quad (3.7)$$

Par exemple, si nous prenons les groupes d'états A et B espacés de 2,8 eV, il y aurait donc un délai de photoionisation entre ceux-ci d'environ 24 as pour la SB14 (Fig. 3.40) et 12 as pour la SB16 (Fig. 3.41). Les délais trouvés ici semblent raisonnables par rapport à ce qui a été observé dans le cas atomique du néon (≈ 20 as [Schultze et al., 2010]) ou de l'argon (entre 40 as et 110 as [Klunder et al., 2011]). De plus, il est possible d'explicitier en détail à quoi correspond ce délai dans le cas atomique en décomposant la phase liée au potentiel suivant plusieurs termes [Dahlström et al., 2012] :

$$\delta\phi_{pot}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} = \delta\phi_{Wig.}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} + \delta\phi_{cc}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \delta\phi_{Wig.}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} = \phi_{Wig.}(E^{(a)}, \omega_{k+2}) - \phi_{Wig.}(E^{(a)}, \omega_k) \\ \delta\phi_{cc}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} = \phi_{cc}(\omega_{k+2} - \omega_{IR}) - \phi_{cc}(\omega_k + \omega_{IR}) \end{cases} \quad (3.8)$$

et où :

- $\phi_{Wig.}(E^{(i)}, \Omega)$ est la phase acquise par le photoélectron en lien avec un état cationique d'énergie $E^{(i)}$ résultant de l'interaction de la molécule neutre avec un photon d'énergie $\hbar\Omega$. Cette phase correspond à l'effet du potentiel lors de la photoionisation et, au sens strict, sa dérivée par rapport à l'énergie cinétique définit le délai de Wigner. En particulier, ce délai peut être calculé exactement dans le cas de l'hydrogène mais son calcul se complexifie rapidement dans le cas d'un potentiel moléculaire, non purement coulombien et où les corrélations électroniques interviennent. Dans le cas d'une expérience RABBITT, nous n'avons accès qu'à la différence entre les phases acquises avec les harmoniques ω_k et ω_{k+2} pour un état cationique donné et donc, en première approximation, $\delta\tau_{Wig.}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}} = \frac{\delta\phi_{Wig.}^{\epsilon_{k+1}^{(a)}}}{2\omega_{IR}}$.
- $\phi_{cc}(\Omega, \omega)$ est la phase correspondant à la transition dans le continuum d'un état peuplé par un photon d'énergie $\hbar\Omega$ vers un autre état du continuum grâce au photon d'énergie $\hbar\omega$ (le signe de ω représentant l'absorption ou l'émission d'un photon). Cette phase est intrinsèquement liée au processus de sonde expérimental utilisé dans la mesure RABBITT bien que la présence d'un potentiel soit nécessaire pour autoriser la transition continuum-continuum. On peut ainsi faire l'hypothèse que cette phase est la même pour tous les systèmes étudiés car l'interaction se produit à longue distance du potentiel et, première approximation, il suffirait de considérer un potentiel coulombien de charge Z ($= 1$ pour un cation, etc.). Ainsi, la dérivée de cette phase par rapport à l'énergie cinétique définit un délai universel qui pourrait être soustrait à celui trouvé expérimentalement pour quantifier le délai de Wigner effectif associé à la molécule.

Rappelons tout de même que, dans notre expérience, nous n'avons accès qu'à la variation des délais présentés ci-dessus entre les états cationiques puisqu'il n'existe pas une « phase de référence universelle » qui permettrait de remonter à la valeur absolue de ces phases. De plus, pour un système moléculaire étendu, il est aussi nécessaire de prendre en compte la réaction collective des électrons pour des énergies de photo-excitation spécifique, comme il a été démontré dans le cas de la résonance de plasmon géante du C_{60} située à une énergie de l'ordre de 20 eV [Barillot et al., 2015]. Cette résonance provient de la réponse collective des électrons à un champ électrique oscillant extérieur modifiant instantanément le potentiel moléculaire, ce qui induit ainsi une variation du délai de photoionisation supplémentaire. A priori, cette variation est intrinsèquement liée à l'énergie de photo-excitation ce qui signifie que pour une mesure RABBITT à deux harmoniques majoritaires, nous ne devrions pas y être sensible. Cependant, nous ne savons pas comment cette résonance collective affecte les états cationiques et donc le délai de Wigner. En revanche, il est certain qu'elle devrait jouer un rôle dans tous les HAP puisqu'ils possèdent tous ce type résonance large (≈ 5 eV) autour de l'énergie de photon de 16-17 eV et qui est visible à travers une mesure de la section efficace de photo-absorption. Une étude théorique menée en collaboration avec Fernando Martin (Université de Madrid) est notamment en cours afin d'extraire la contribution des différentes phases intervenant dans le processus de photoionisation de ces molécules complexes.

Conclusion et perspectives A travers les mesures TR-PES UVX-pompe IR-sonde, nous avons montré, dans le naphthalène, l'existence de sidebands à l'échelle femtoseconde et d'interférence de chemins quantiques à l'échelle attoseconde. Ces mesures sont les premières de la sorte sur une molécule aussi complexe et nous avons particulièrement étudié les signaux RABBITT avec deux harmoniques prépondérantes. Cela nous a permis de démontrer qu'il existe une variation du délai de photoionisation entre les différents états du naphthalène que nous avons ajusté, en première approximation, par une droite de pente égale à quelques as.eV⁻¹. Cette variation de délai contient plusieurs contributions liées directement au potentiel moléculaire, aux transitions continuum-continuum ou encore à la résonance plasmon et nous comptons pouvoir être en mesure d'attribuer un poids à chacune de celles-ci à travers les développements théoriques à venir. De plus, nous développons une technique d'analyse des mesures permettant de décorrélérer au mieux la variation de la phase entre chaque état moléculaire et chaque harmonique, lorsque nous utilisons un spectre UVX plus large, qui pourrait servir lors de la comparaison avec la théorie. Nous avons développé cette méthode numérique car nous savons que la variation de la phase extraite des mesures RABBITT sur le naphthalène peut rapidement se complexifier pour un spectre HHG contenant plus d'harmoniques qui feraient intervenir la contribution de multiples états cationiques à une même énergie du spectre. D'autre part, nous sommes en train de réaliser des mesures avec un schéma RABBITT original consistant à l'utilisation d'impulsions UV à la place de l'IR. Cela devrait favoriser les interférences de chemins quantiques encodant la phase directement dans le signal oscillant au niveau des états cationiques (bands) et permettant probablement la simplification du signal deux-couleurs par la disparition des sidebands. Nous souhaiterions aussi étudier des systèmes plus complexes tels que le C_{60} , bien que l'expérience ne soit pas aisée à réaliser, comparativement au naphthalène, mais des études théoriques ont déjà commencé à explorer l'ionisation UVX de cette molécule. L'amélioration des systèmes expérimentaux et la conception de nouvelles

techniques de type RABBITT sont, à mon sens, la voie d'exploration prioritaire pour déterminer avec précisions les variations de délais de photoïonisation de l'ordre de quelques dizaines d'attosecondes et aussi afin de comprendre plus en détail l'expression du potentiel moléculaire.

3.4 Bilan des études réalisées

Les molécules carbonées étudiées ici (HAP et C_{60}) apparaissent comme des systèmes modèles pour l'exploration des processus liés à la photoïonisation UVX. En effet, la conjugaison des liaisons carbone leur procure une stabilité énergétique intrinsèque. Ceci leur permet d'avoir un état de charge élevé qui devrait normalement entraîner, par exemple dans une molécule biologique de masse équivalente, une dissociation par explosion coulombienne. Ces molécules carbonées possèdent notamment une capacité de photo-absorption importante et un potentiel d'ionisation ou de double ionisation relativement bas. De plus, leur symétrie permet d'avoir une description théorique de ces propriétés. Néanmoins, ces molécules montrent plusieurs niveaux de complexité en fonction du régime de photoïonisation.

Le régime multi-photonique statique permet de sonder les premières orbitales moléculaires et continue de servir de benchmark pour la vérification de modèles théoriques. Cette première étape a confirmé l'existence d'états excités intéressants (SAMOs) présents lors de l'ionisation multi-photonique. Cet aspect nécessiterait certainement des études plus approfondies notamment en dynamique. Dans cette thèse, ce régime nous a aussi permis de tester le bon fonctionnement de nos dispositifs et d'appréhender les conditions expérimentales nécessaires pour la spectroscopie pompe-sonde.

La complexité d'une expérience pompe-UVX sonde-IR réside dans la stabilisation de tous les paramètres lasers et de la source de molécules puisque, de manière générale, le signal mesuré ne peut pas être re-normalisé. Nous avons réussi à dépasser ces limitations en augmentant progressivement la complexité de la mesure envisagée : de l'acquisition des ions aux électrons puis de l'échelle de temps ps/fs à l'attoseconde. En outre, ces étapes sont aussi extrêmement importantes pour la compréhension multi-échelles des mécanismes sondés (Fig. 3.42).

Grâce à la mesure des spectres de masse résolus en temps, nous avons pu déterminer que les états proches du seuil de double ionisation des HAP ionisés par l'UVX se relaxent grâce aux couplages non-adiabatiques en quelques dizaines de femtosecondes. Ce résultat est appuyé par des calculs *ab-initio* sur le naphthalène qui montrent que l'excitation UVX crée une multitude d'états cationiques provenant de la corrélation électronique. De plus, la propagation d'un paquet d'ondes électronique à travers l'hypersurface démontre que certains états du cation peuvent se dépeupler en quelques femtosecondes et d'autres peuvent agir comme des « états-entonnoirs » piégeant ainsi la dynamique. Bien entendu, le calcul prenant en compte tous les états électroniques (dissociatifs ou non) et tous les couplages non-adiabatiques n'est pas encore réalisable et la clé de cette dynamique ultrarapide réside avant tout dans la topologie des intersections coniques de l'hypersurface. Actuellement, il s'agit donc plus d'essayer d'extraire un maximum d'information des résultats expérimentaux. Ces derniers nous indiquent notamment que des canaux de fragmentation sont efficacement couplés à des états cationiques relaxés après environ 150 fs. Cela suggère que la propagation d'un paquet d'ondes électronique devrait mener à la population de zone de l'hypersurface qui ressemblerait à des courbes pré-dissociatives. Ainsi, nos

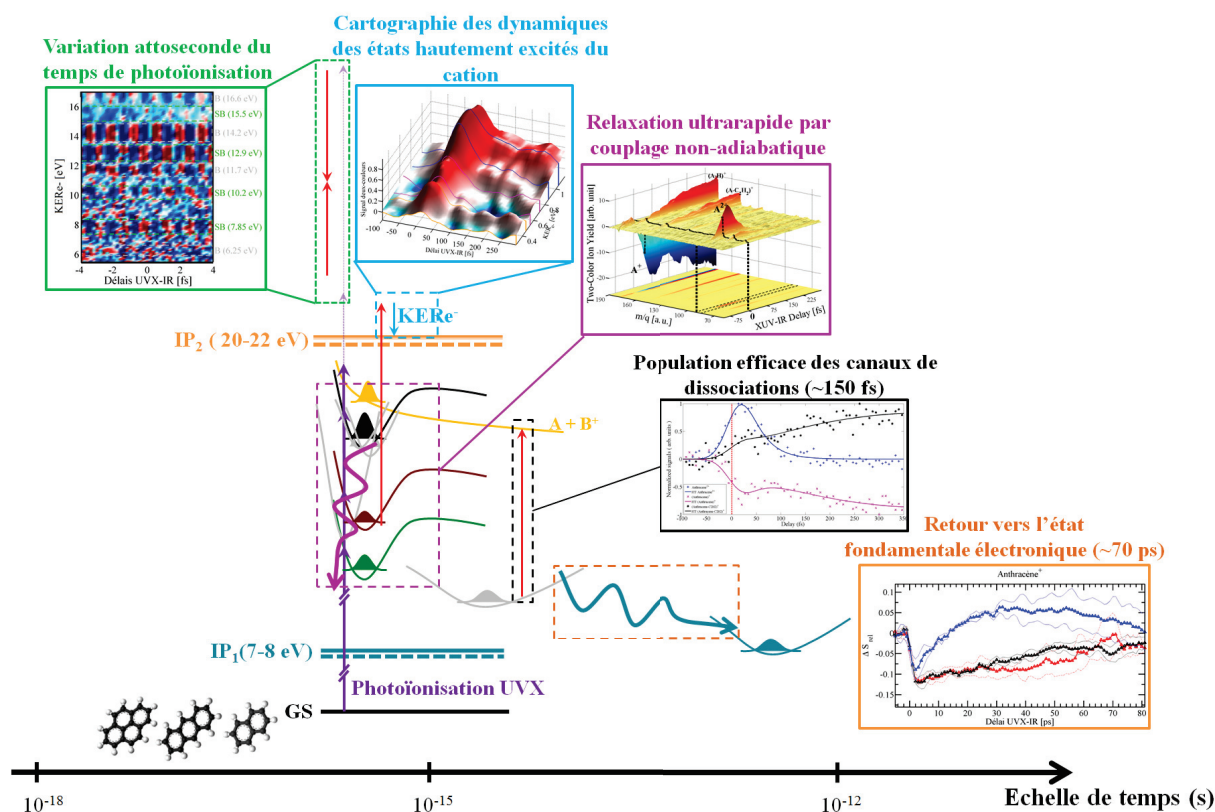


FIGURE 3.42 – Schéma-bilan multi échelles des processus déclenchés par l’UVX et sondés par l’IR avec deux types d’observables (ions, électrons) dans un système complexe (HAP).

mesures expérimentales permettraient de conforter de nouveaux modèles théoriques en vue de décrire la dispersion des paquets d’ondes électronique à travers l’hypersurface jusqu’à des zones dissociatives. Nous sommes aussi convaincus que notre approche peut contribuer au domaine de l’astrochimie puisque les HAP sont de sérieux candidats pour la résolution du mystère des BIDs. La mesure de durées de vie d’états cationiques semble donc s’inscrire naturellement dans une démarche de compréhension des mécanismes d’excitation-relaxation se produisant dans le MIS. Ensuite, nous avons résolu en temps et en angle la distribution des vecteurs vitesse de photo-électrons provenant du cation naphthalène hautement excité dans le but de compléter les travaux précédents. Grâce aux spectres d’énergie cinétique d’électrons lents résolus en temps, nous avons déterminé la nature des états et des chemins de dissociation excités par l’UVX et sondés par l’IR. En outre, cette expérience démontre la possibilité de l’extension des techniques utilisées en femtochimie à des régimes d’excitations multiélectroniques de molécules complexes. Cette preuve de principe ouvre la voie à de nombreuses études qui permettraient, à terme, de cartographier les hypersurfaces de potentiel situées en-dessous du seuil de double ionisation. Ici aussi, cette approche pourrait servir de référence aux méthodes théoriques, la simulation de cet intervalle d’excitations restant délicate et peu prédictive.

Finalement, nous avons étudié la réponse des photoélectrons du naphthalène à l’échelle attoseconde en pompe-UVX sonde-IR. Ce type de mesures RABBITT est extrêmement répandu dans le domaine de l’attoseconde sur des cibles atomiques afin de mesurer la phase des différentes

harmoniques qui composent un train d'impulsions attosecondes. C'est la première fois qu'une mesure RABBITT est effectuée dans une molécule aussi complexe que le naphthalène grâce à une stabilisation active de la ligne à retard. La comparaison de ces mesures avec un spectre RABBIT obtenu dans l'argon nous a permis d'extraire des variations du temps de photoionisation entre états cationiques. Ces mesures prometteuses permettraient d'appréhender l'effet du potentiel du naphthalène lors de la photoionisation UVX. Elles démontrent aussi qu'une extension à des espèces encore plus grandes est possible afin d'extraire de nouvelles informations fondamentales liées à la zone d'excitation UVX encore peu connue pour ces molécules complexes.

La physique de la photo-excitation multiélectronique UVX dans les molécules modèles carbonés tel que les HAP n'en est qu'à ses débuts et de nombreuses interrogations sur le rôle des états corrélés (de type 2h1p) restent à explorer. Ils seraient notamment à la base de la prédiction de dynamiques ultrarapides purement électroniques appelées « hole migration ». Ce mécanisme est intrinsèque à la définition de l'état multiélectronique et se distingue de la superposition cohérente d'états électroniques qui entraîne aussi des battements de la fonction d'onde électronique dus à l'excitation de plusieurs états en même temps. Notre groupe a notamment montré que la migration de trou corrélé pouvait survivre à la dynamique nucléaire dans le benzène avec une période d'oscillation de 1 fs [Despré et al., 2015] et il serait donc envisageable d'aller la sonder afin de mieux jauger l'influence des corrélations électroniques. Pour obtenir la résolution temporelle suffisante, deux impulsions attosecondes isolées seront nécessaires, et notre groupe est sur la bonne voie puisqu'il est en train d'améliorer la chaîne laser amplifiée en la rendant CEP-stabilisée. Une fois couplée à notre dispositif de fibre creuse suivie d'une porte de polarisation, la génération d'impulsions attosecondes uniques sera envisageable. En ce qui concerne la détection, le développement de la « covariance mapping » est aussi une voie d'amélioration du dispositif expérimental. En effet, elle permettrait d'isoler plus efficacement les contributions des photoélectrons provenant de simple ou de double ionisation et plus généralement de lier les énergies cinétiques des photoélectrons aux fragments spécifiques. Cette amélioration est nécessaire pour l'étude des mécanismes ultra-rapides liés à la dissociation. Enfin, pour pouvoir étudier des effets toujours plus fins ou des systèmes toujours plus complexes, plusieurs voies sont à considérer. Pour augmenter la densité de molécule, il s'agit de passer sur des jets liquides ou des cibles solides mais ces nouvelles sources posent aussi de nouvelles problématiques liées à la physique spécifique des cibles de matière condensée. Le groupe a notamment développé une collaboration sur ce point concernant des études résolues en temps dans les nanotubes de carbone. D'autre part, une augmentation de complexité des espèces étudiées en phase gazeuse permettrait d'initier des dynamiques spécifiques à celles-ci. Ces aspects pourront prochainement être étudiés grâce au couplage de la ligne UVX-IR avec une source électrospray qui permettra de mettre en phase gazeuse des espèces moléculaires exotiques : ions, anions et polyanions.

Bibliographie

- [Averbukh and Cederbaum, 2006] Averbukh, V. and Cederbaum, L. S. (2006). Interatomic electronic decay in endohedral fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :053401.
- [Averbukh et al., 2012] Averbukh, V., Cederbaum, L. S., Demekhin, P. V., Scheit, P. C., Chiang, Y.-C., Gokhberg, K., Kopelk, S., Kryzhevoi, N. V., Kuleff, A. I., Sisourat, N., and Stoychev., S. D. (2012). Interatomic electronic decay processes in clusters. *Chapitre de livre de Dynamical Processes In Atomic And Molecular Physics*.
- [Barillot et al., 2015] Barillot, T., Cauchy, C., Hervieux, P.-A., Gisselbrecht, M., Canton, S. E., Johnsson, P., Laksman, J., Mansson, E. P., Dahlström, J. M., Magrakvelidze, M., Dixit, G., Madjet, M. E., Chakraborty, H. S., Suraud, E., Dinh, P. M., Wopperer, P., Hansen, K., Loriot, V., Bordas, C., Sorensen, S., and Lépine, F. (2015). Angular asymmetry and attosecond time delay from the giant plasmon resonance in C₆₀ photoionization. *Phys. Rev. A*, 91 :033413.
- [Bauschlicher et al., 2010] Bauschlicher, C. W., Jr., Boersma, C., Ricca, A., Mattioda, A. L., Cami, J., Peeters, E., de Armas, F. S., Saborido, G. P., Hudgins, D. M., and Allamandola., L. J. (2010). The NASA ames polycyclic aromatic hydrocarbon infrared spectroscopic database : the computed spectra. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 189 :341.
- [Bauschlicher et al., 2008] Bauschlicher, C. W., Jr., Peeters, E., and Allamandola., L. J. (2008). The infrared spectra of very large, compact, highly symmetric, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *The Astrophysical Journal*, 678 :316–327.
- [Belshaw et al., 2012] Belshaw, L., Calegari, F., Duffy, M. J., Trabattoni, A., Poletto, M. N., and Greenwood., J. B. (2012). Observation of ultrafast charge migration in an amino acid. *J. Chem. Phys. Lett.*, 3 :3751–3754.
- [Berné and Tielens., 2012] Berné, O. and Tielens., A. G. G. M. (2012). Formation of buckminsterfullerene (C₆₀) in interstellar space. *PNAS*, 109 :401–406.
- [Blanchet et al., 2001] Blanchet, V., Zgierski, M. Z., and Stolow., A. (2001). Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. I. Complementary ionization correlations. *J. Chem. Phys.*, 114 :1194.
- [Boudaïffa et al., 2000] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A., and Sanche., L. (2000). Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287 :1658.
- [Boyle et al., 2005] Boyle, M., Laarmann, T., K.Hoffmann, M.Hedén, Campbell, E., C.P.Schulz, and Hertel, I. (2005). Excitation dynamics of Rydberg states in C₆₀. *Eur. Phys. J. D.*, 36 :339–351.
- [Brundle et al., 1972] Brundle, C. R., Robin, M. B., and Kuebler., N. A. (1972). Perfluoro effect in photoelectron spectroscopy. II . Aromatic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 94 :1466–1475.
- [Calegari et al., 2014] Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., Camillis, S. D., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F., and Nisoli., M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346 :336–339.

- [Campbell et al., 2000] Campbell, E. E. B., Hansen, K., Hoffmann, K., Korn, G., Tchapyguine, M., Wittmann, M., and Hertel, I. (2000). From above threshold ionization to statistical electron emission : The laser pulse-duration dependence of C_{60} photoelectron spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2128.
- [Campbell et al., 2015] Campbell, E. K., M.Holz, Gerlich, D., and Maier., J. P. (2015). Laboratory confirmation of C_{60}^+ as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature*, 523 :322–323.
- [Cauchy, 2011] Cauchy, C. (2011). Mécanismes de relaxation de fullerènes photoexcités de l’IR lointain à l’extrême UV – Etude par imagerie de vitesse. *Thèse de doctorat*.
- [Cederbaum et al., 1980] Cederbaum, L. S., Domcke, W., Schirmer, J., and von Niessen., W. (1980). Many-body effects in valence and core photoionization of molecules. *Physica Scripta*, 21 :481–491.
- [Chuvilin et al., 2010] Chuvilin, A., Kaiser, U., Bichoutskaia, E., Besley, N. A., and Khlobystov., A. N. (2010). Direct transformation of graphene to fullerene. *Nature Chemistry*, 2 :450–453.
- [Clemett et al., 1993] Clemett, S. J., Maechling, C. R., Zare, R. N., Swan, P. D., and Walker., R. M. (1993). Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science*, 262 :721–725.
- [Climen et al., 2007] Climen, B., Concina, B., Lebeault, M.-A., Lépine, F., Baguenard, B., and Bordas., C. (2007). Ion-imaging study of C_{60} fragmentation. *Chem. Phys. Lett.*, 437 :17–22.
- [Concina et al., 2015] Concina, B., Lépine, F., and Bordas., C. (2015). Delayed electron emission from fullerene dianions : Evidence for a thermal tunneling detachment. *Phys. Rev. A.*, 92 :023410.
- [Dahlström et al., 2012] Dahlström, J. M., L’Huillier, A., and Maquet., A. (2012). Introduction to attosecond delays in photoionization. *J. Phys. B.*, 45 :183001.
- [Deleuze., 2002] Deleuze., M. S. (2002). Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. II. Azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene, triphenylene, and perylene. *J. Chem. Phys.*, 116 :7012.
- [Deleuze et al., 2001] Deleuze, M. S., Trofimov, A. B., and Cederbaum., L. S. (2001). Valence one-electron and shake-up ionization bands of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 115 :5859.
- [Despré., 2015] Despré., V. (2015). Dynamique électronique à l’échelle attoseconde et femtoseconde en physique moléculaire : une approche ab-initio. *Thèse de Doctorat*.
- [Despré et al., 2015] Despré, V., Marciniak, A., Lorient, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., and Kuleff., A. I. (2015). Attosecond hole migration in benzene molecules surviving nuclear motion. *J. Chem. Phys. Lett.*, 6 :426–431.
- [DeVries et al., 1992] DeVries, J., Steger, H., Kamke, B., Menzel, C., Weisser, B., Kamke, W., and Hertel, I. (1992). Single-photon ionization of c_{60}^- and c_{70}^- fullerene with synchrotron radiation : determination of the ionization potential of c_{60} . *Chem. Phys. Lett.*, 188 :159–162.
- [Domcke and Yarkony., 2012] Domcke, W. and Yarkony. (2012). Role of conical intersections in molecular spectroscopy and photoinduced chemical dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 63 :325–352.

- [Drescher et al., 2002] Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Uiberacker, M., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., and Krausz, F. (2002). Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. *Nature*, 419 :803–807.
- [Gagnon et al., 2007] Gagnon, E., Ranitovic, P., Tong, X.-M., Cocke, C. L., Murnane, M. M., Kapteyn, H. C., and Sandhu, A. S. (2007). Soft X-ray-driven femtosecond molecular dynamics. *Science*, 317 :1374.
- [Galbraith et al., 2016] Galbraith, M. C. E., Smeenk, C., Marciniak, A., Despré, V., J. Mikosch, Zhavoronkov, N., Vrakking, M. J. J., Kornilov, O., and Lépine, F. (2016). XUV induced reactions in benzene on sub-10 fs timescale : non-adiabatic relaxation and proton migration. *Article en préparation*.
- [Gitzinger et al., 2012] Gitzinger, G., Corrales, M. E., Lorient, V., de Nalda, R., and Banares, L. (2012). A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH₃I. II. The 2₀¹ and 3₀¹ vibronic levels. *J. Chem Phys.*, 136 :074303.
- [Goto and Hansen., 2011a] Goto, M. and Hansen., K. (2011a). Competitive ionization processes of anthracene excited with a femtosecond pulse in the multi-photon ionization regime. *J. Chem. Phys.*, 135 :214310.
- [Goto and Hansen., 2011b] Goto, M. and Hansen., K. (2011b). Ionization of naphthalene via the Rydberg states using a femtosecond 775 nm pulse. *Chem. Phys. Lett.*, 522 :23–27.
- [Hahn et al., 1988] Hahn, J. H., Zenobi, R., Bada, J. L., and Zare, R. N. (1988). Application of two-step laser mass spectrometry to cosmogeochemistry : Direct analysis of meteorites. *Science*, 239 :1523–1525.
- [Hankin et al., 2001] Hankin, S. M., Villeneuve, D. M., Corkum, P. B., and Rayner, D. M. (2001). Intense-field laser ionization rates in atoms and molecules. *Phys. Rev. A.*, 64 :013405.
- [Hansen et al., 2003] Hansen, K., Hoffmann, K., and Campbell, E. E. B. (2003). Thermal electron emission from the hot electronic subsystem of vibrationally cold C₆₀. *J. Chem. Phys.*, 119 :2513.
- [Hennig et al., 2005] Hennig, H., Breidbach, J., and Cederbaum, L. S. (2005). Electron correlation as the driving force for charge transfer : Charge migration following ionization in n-methyl acetamide. *J. Phys. Chem. A.*, 109 :410.
- [Hertel et al., 2005] Hertel, I. V., Laarmann, T., and Schulz, C. P. (2005). Ultrafast excitation, ionization, and fragmentation of C₆₀. *Adv. In Atomic, Molecular and Optical Physics.*, 50 :219–286.
- [Holm et al., 2011] Holm, A. I. S., Johansson, H. A. B., Cederquist, H., and Zettergren, H. (2011). Dissociation and multiple ionization energies for fixe polycyclic aromatic hydrocarbons molecules. *J. Chem. Phys.*, 134 :044301.
- [Hummer et al., 2004] Hummer, K., Puschnig, P., and Ambrosch-Draxl, C. (2004). Lowest optical excitations in molecular crystals : Bound excitons versus free electron-hole pairs in anthracene. *Phys Rev. Lett.*, 92 :147402.
- [Jochims et al., 1993] Jochims, H. W., Rasekh, H., Rühl, E., Baumgärtel, H., and Leach, S. (1993). Deuterium isotope effects in the photofragmentation of naphthalene monocations. *J. Phys. Chem.*, 97 :1312–1317.

- [Johansson et al., 2012] Johansson, J. O., Henderson, G. G., Remacle, F., and Campbell, E. B. (2012). Angular-resolved photoelectron spectroscopy of superatom orbitals of fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :173401.
- [Jr., 1989] Jr., T. H. D. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90 :1007.
- [Kan et al., 2004] Kan, Y., Wang, L., Duan, L., Hu, Y., Wu, G., and Qiu, Y. (2004). Highly-efficient blue electroluminescence based on two emitter isomers. *App. Phys. Lett.*, 84 :1513.
- [Kjellberg et al., 2010] Kjellberg, M., Bulgakov, A. V., Goto, M., Johansson, O., and Hansen, K. (2010). Femtosecond electron spectroscopy of coronene, benzo[GHI]perylene, and anthracene. *J. Chem. Phys.*, 133 :074308.
- [Klaauk et al., 2002] Klaauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., and Weber, W. (2002). High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors. *J. App. Phys.*, 92 :5259.
- [Kl nder et al., 2011] Kl nder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Gu not, D., Johnsson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Ta ieb, R., and L’Huillier, A. (2011). Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :143002.
- [K ppel et al., 1984] K ppel, H., Domcke, W., and Cederbaum, L. S. (1984). Multi-mode molecular dynamics beyond the born-oppenheimer approximation. *Adv. Chem. Phys.*, 57 :59.
- [Kroto et al., 1985] Kroto, H. W., Heath, J. R., O’Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. (1985). C₆₀. Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :162.
- [La and Swenberg., 1996] La, D. K. and Swenberg., J. A. (1996). DNA adducts : biological markers of exposure and potential applications to risk assessment. *Mutation Research*, 365 :129–146.
- [Lee et al., 1973] Lee, L. C., Carlson, R. W., Judge, D. L., and Ogawa., M. (1973). The absorption cross sections of N₂, O₂, CO, NO, CO₂, N₂O, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₄H₁₀ from 180 to 700 Å. *J. Quant Spectrosc. Transfer.*, 13 :1023–1031.
- [Leger and d’Hendecourt., 1985] Leger, A. and d’Hendecourt., L. (1985). Are polycyclic aromatic hydrocarbons the carriers of the diffuse interstellar bands in the visible? *A&A.*, 146 :81–85.
- [Leger and Puget., 1984] Leger, A. and Puget., J. L. (1984). Identification of the "unidentified" IR emission features of interstellar dust? *A&A.*, 137 :L5–L8.
- [Lépine., 2003] Lépine., F. (2003). Imagerie de photoélectrons, sonde de la dynamique : des atomes ... aux agr gats. *Thèse de doctorat*.
- [Lépine et al., 2014] Lépine, F., Ivanov, M. Y., and Vrakking, M. J. J. (2014). Attosecond molecular dynamics : fact or fiction? *Nature Photonics.*, 8 :195.
- [Mallocci et al., 2011] Mallocci, G., Cappellini, G., Mulas, G., and Mattoni., A. (2011). Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons : A systematic (time-dependent) density functional theory study. *Chem. Phys.*, 384 :19–27.
- [Mallocci et al., 2004] Mallocci, G., G.Mulas, and Joblin., C. (2004). Electronic absorption spectra of PAHs up to vacuum UV : towards a detailed model of interstellar PAH photophysics. *A&A.*, 426 :105–117.

- [Mallocci et al., 2007a] Mallocci, G., Joblin, C., and Mulas., G. (2007a). On-line database of the spectral properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem. Phys.*, 340 :43–58.
- [Mallocci et al., 2007b] Mallocci, G., Joblin, C., and Mulas., G. (2007b). Theoretical evaluation of PAH dication properties. *A&A*, 462 :627–635.
- [Mallocci et al., 2007c] Mallocci, G., Mulas, G., Cappellini, G., and Joblin., C. (2007c). Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states -1, 0, +1, and +2. *Chem. Phys.*, 332 :353–359.
- [Marciniak et al., 2015] Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M., Klei, J., Yang, C.-H., Smeenk, C., Loriot, V., Reddy, S. N., Tielens, A., Mahapatra, S., Kuleff, A., Vrakking, M., and Lépine, F. (2015). XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nat. Commun*, 6 :7909.
- [Neto et al., 2009] Neto, A. H. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim., A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :110–155.
- [Neumark, 2001] Neumark, D. M. (2001). Time-resolved photoelectron spectroscopy of molecules and clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 52 :255–277.
- [Persson et al., 2001] Persson, P., Lunell, S., Szöke, A., Ziaja, B., and Hajdu., J. (2001). Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins. *Protein Science*, 10 :2480–2484.
- [Petrushenko., 2015] Petrushenko., I. K. (2015). DFT study on adiabatic and vertical ionization potentials of graphene sheets. *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 262513 :7.
- [Pope et al., 1993] Pope, C. J., Marr, J. A., and Howard., J. B. (1993). Chemistry of fullerenes (C₆₀) and (C₇₀) formation in flames. *J. Phys. Chem.*, 97 :11001–11013.
- [Reddy et al., 2010] Reddy, V. S., Ghanta, S., and Mahapatra, S. (2010). First principles quantum dynamical investigation provides evidence for the role of polycyclic aromatic hydrocarbon radical cations in interstellar physics. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :111102.
- [Ruiterkamp et al., 2005] Ruiterkamp, R., Cox, N. L. J., Spaans, M., Kaper, L., Foing, B. H., Salama, F., and Ehrenfreund., P. (2005). PAH charge state distribution and DIB carriers : Implications from the line of sight toward HD147889. *A&A*, 432 :515–529.
- [Sansone et al., 2010] Sansone, G., Kelkensberg, F., Pérez-Torres, J. F., Morales, F., Kling, M. F., Siu, W., Ghafur, O., Johnsson, P., Swoboda, M., Benedetti, E., Ferrari, F., Lépine, F., Sanz-Vicario, J. L., Zherebtsov, S., Znakovskaya, I., L’Huillier, A., Ivanov, M. Y., Nisoli, M., Martin, F., and Vrakking., M. J. J. (2010). Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature* ., 465 :763.
- [Satzger et al., 2006] Satzger, H., Townsend, D., Zgierski, M. Z., Patchkovskii, S., Ullrich, S., and Stolow., A. (2006). Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases : Adenine. *PNAS*, 27 :10196–10201.
- [Schirmer et al., 1998] Schirmer, J., Trofimov, A. B., and Stelter., G. (1998). A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator. *J. Chem. Phys.*, 109 :4734.

- [Schultze et al., 2010] Schultze, M., Fieß, M., Karpowicz, N., Gagnon, J., Korbman, M., Hofstetter, M., Neppl, S., Cavalieri, A. L., Komninos, Y., Mercouris, T., Nicolaides, C. A., Pazourek, R., Nagele, S., Feist, J., Burgdörfer, J., Azzeer, A. M., Ernstorfer, R., Kienberger, R., Kleinberg, U., Goulielmakis, E., Krausz, F., and Yakovlev, V. S. (2010). Delay in photoemission. *Science*, 328 :1658.
- [Shchatsinin., 2009] Shchatsinin., I. (2009). Free clusters and free molecules in strong, shaped laser fields. *Thèse de doctorat*.
- [Shchatsinin et al., 2006] Shchatsinin, I., Laarmann, T., Stibenz, G., Steinmeyer, G., Stalmashonak, A., Zhavoronkov, N., Schulz, C. P., and Hertel, I. V. (2006). (C₆₀) in intense short pulse laser fields down to 9 fs : Excitation on time scales below e - e and e -phonon coupling. *J. Chem. Phys.*, 125 :194320.
- [Shiyanovskaya and Singer., 2003] Shiyanovskaya, I. and Singer., K. D. (2003). Charge transport in hexagonal columnar liquid crystals self-organized from supramolecular cylinders based on acene-functionalized dendrons. *Phys. Rev. B*, 67 :035204.
- [Steger et al., 1992] Steger, H., de Vries, J., Kamke, B., Kamke, W., and Drewello, T. (1992). Direct double ionization of c₆₀ and c₇₀ fullerenes using synchrotron radiation. *Chem. Phys. Lett.*, 194 :452.
- [Stolow., 2003] Stolow., A. (2003). Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54 :89–119.
- [Suzuki., 2012] Suzuki., T. (2012). Time-resolved photoelectron spectroscopy of non-adiabatic electronic dynamics in gas and liquid phases. *International Reviews in Physical Chemistry.*, 31 :2 :265–318.
- [Tielens., 2013] Tielens., A. G. G. M. (2013). The molecular universe. *Rev. Mod. Phys.*, 85 :1021.
- [Timmers et al., 2012] Timmers, H., Shivaram, N., and Sandhu., A. (2012). Ultrafast dynamics of neutral superexcited oxygen : A direct measurement of the competition between autoionization and predissociation. *Phys. Rev Lett.*, 109 :173001.
- [Wopperer et al., 2015] Wopperer, P., Gao, C. Z., Barillot, T., Cauchy, C., Marciniak, A., Despré, V., Lorient, V., Celep, G., Bordas, C., Lépine, F., Dinh, P. M., Suraud, E., and Reinhard., P.-G. (2015). Progress towards a realistic theoretical description of (C₆₀) photoelectron-momentum imaging experiments using time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 91 :042514.
- [Yoo et al., 2004] Yoo, S., Domercq, B., and Kippelen., B. (2004). Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C₆₀ heterojunctions. *App. Phys. Lett.*, 85 :5427.
- [Zewail., 2000] Zewail., A. H. (2000). Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 :2586–2631.
- [Zhen et al., 2015] Zhen, J., Castellanos, P., Paardekooper, D. M., Ligterink, N., Linnartz, H., Nahon, L., Joblin, C., and Tielens., A. G. G. M. (2015). Laboratory photo-chemistry of PAHs : Ionization versus fragmentation. *Astrophys. J. Lett.*, 804 :L7.
- [Zhou et al., 2012] Zhou, X., Ranitovic, P., Hogle, C., Eland, J. H. D., Kapteyn, H. C., and Murnane., M. M. (2012). Probing and controlling non-born–oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions. *Nat. Phys.*, 8 :232–237.

Chap. 4

Dynamique induite par une photo-excitation de molécules d'intérêts biologiques

Sommaire

Introduction	127
4.1 Considérations générales	127
4.1.1 Propriétés fondamentales des biomolécules étudiées	127
4.1.2 Spectroscopie statique ou dynamique des biomolécules	129
4.1.2.1 Régime photonique de basse énergie	129
4.1.2.2 Régime photonique de haute énergie	131
4.2 Empreinte de Rydberg dans les biomolécules	133
4.2.1 Mise en évidence expérimentale des empreintes Rydberg	133
4.2.1.1 Protocole	133
4.2.1.2 Résultats	134
4.2.2 Identification théorique de l'empreinte Rydberg moléculaire	136
4.2.2.1 Méthode d'assignement des états	137
4.2.2.2 Description des états de Rydberg assignés	137
4.2.2.3 Défaut quantique pour l'empreinte Rydberg biomoléculaire	137
4.2.3 Discussion et perspectives de l'étude	139
4.2.3.1 Mécanisme de population de l'empreinte Rydberg	139
4.2.3.2 Nouvelle observable théorique et perspectives de l'étude	140
4.3 Motif de fragmentation résolu en temps dans la caféine photo-excitée par UVX : une signature de la relocalisation ultrarapide de la charge	141
4.3.1 Introduction de la problématique de localisation de la charge dans les radicaux	142
4.3.2 Mise en relief de la problématique par différentes méthodes de fragmentation de la caféine cationique	143

4.3.2.1	Dissociation induite par collision	143
4.3.2.2	Fragmentation photo-induite du radical Caf ⁺	145
	Régime d'absorption non-linéaire	145
	Régime d'excitation à un photon UVX	146
4.3.2.3	Fragmentation déclenchée adiabatiquement ou verticalement	147
4.3.3	Spectrométrie de masse résolue en temps en pompe-sonde UVX-IR dans la caféine	148
4.3.3.1	Dispositif et protocole expérimental	148
4.3.3.2	Dynamiques de relaxation ultrarapide	148
	Résultat global et analyse	148
	Etudes paramétriques du processus	149
4.3.4	Interprétation avec apport théorique	152
4.3.4.1	Représentation du cation après photo-excitation UVX – Orbitales de Dyson	152
4.3.4.2	Dynamique de relaxation	153
4.3.5	Discussion autour du contrôle de la charge dans un radical	155
4.3.6	Conclusions et perspectives	156
	Bilan sur la photo-excitation de molécules biologiques	157
	Bibliographie	159

Introduction

Le vivant est composé de macromolécules (protéines, ADN, polysaccharides) qui ont des fonctions précises au sein des organismes. Grâce aux études transdisciplinaires passées, notamment influencées par l'avancée des techniques, la compréhension des mécanismes physicochimiques du vivant a connu un nouvel essor au cours de ces dernières décennies. Celles-ci ont permis, par exemple, de révéler la structure en double hélice de l'ADN en 1953 grâce à la diffraction de rayon X [Watson and Crick., 1953]. Aujourd'hui nous sommes convaincus que les fonctionnalités de ces macromolécules sont activées à travers des transferts d'énergie ou de charges mettant en jeu des états excités de ces systèmes complexes. Cependant la compréhension de ces processus au niveau quantique dans des macromolécules n'en est qu'à ses débuts à cause de leur complexité (plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes différents) et de leur véritable environnement (température ambiante, solvant) [Collini et al., 2010, Fleming et al., 2011]. Une circonstance avantageuse présentée par ces macro-systèmes moléculaires réside dans le fait qu'ils sont composés de nombreuses sous-unités de taille allant de quelques atomes à quelques dizaines d'atomes. Cela permet d'explorer indépendamment les propriétés de ces blocs élémentaires afin d'effectuer une approche ascendante du problème complexe qu'est le vivant. Cette approche est notamment utilisée pour la compréhension des processus photo-induits dans le vivant. L'idée est de comprendre comment est transférée et « transformée » l'énergie apportée par un photon dans une molécule déterminée, afin de comprendre son rôle au sein du processus global. Dans ce contexte, la phase gazeuse apparaît comme un outil efficace permettant d'isoler des biomolécules sans aucune autre interaction afin d'étudier leur comportement après une photo-excitation. Les propriétés quantiques de ces biomolécules élémentaires peuvent ainsi être étudiées indépendamment dans le but de reconstruire bloc après bloc celles des macromolécules. Je détaillerai, dans une première partie, les caractéristiques des biomolécules étudiées dans cette thèse, les motivations des régimes de photo-excitation utilisés et les limitations intrinsèques sur le plan expérimental et théorique de ces systèmes plus complexes du point de vue structurel que les HAPs. Ensuite, je présenterai la réponse en régime multiphotonique infra-rouge de bases azotées à travers les spectres de photoélectrons qui mettent en avant l'empreinte Rydberg dans le processus de photoïonisation. Enfin, j'exposerai une étude concernant l'évolution de radicaux hautement excités de la molécule de caféine vue à travers le processus de fragmentation. La problématique de cette partie sera mise en avant en comparant différents moyens de dissocier la molécule. Puis, la résolution temporelle des chemins de fragmentation induits par photoïonisation UVX permettra de révéler l'existence d'une relocalisation ultrarapide de la charge positive sur le squelette du radical.

4.1 Considérations générales

4.1.1 Propriétés fondamentales des biomolécules étudiées

Les biomolécules sont principalement issues de la combinaison d'atomes de quatre éléments : carbone, hydrogène, azote et oxygène (Fig. 4.1). Remarquons tout de suite une différence fondamentale avec les HAPs : l'ajout d'azote ou d'oxygène à la composition du squelette moléculaire va permettre aux biomolécules d'avoir des électrons dans des orbitales non-liantes localisées au niveau de ces atomes. Ceci est à l'origine des liaisons hydrogène intermoléculaires permettant, par

exemple, aux bases azotées de s'assembler deux à deux pour assurer la structure en double hélice de l'ADN (Fig. 4.1.f). Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'étude en phase gazeuse des biomolécules d'uracile, de thymine, de cytosine et de caféine. Les trois premières appartiennent à la famille des bases azotées pyrimidiques qui composent l'ADN ou l'ARN et la caféine est une purine (respectivement 1 et 2 cycles). Un point crucial lorsque l'on veut produire une biomolécule en phase gazeuse est de savoir sous quelle conformation elle se trouve pour une comparaison expérience/théorie pertinente. La problématique n'est pas si simple étant donné que, a priori, il existe 13 tautomères pour l'uracile, 13 tautomères¹ et conformères associés (rotation du méthyl) pour la thymine, 5 tautomères pour la cytosine et 8 conformères pour la caféine (rotation des trois méthyls). Seulement récemment des études théoriques et expérimentales poussées ont pu déterminer les structures les plus stables de ces biomolécules. D'après ces travaux, nous pouvons affirmer que l'uracile n'est présent que sous sa forme canonique [Rejnek et al., 2005], la thymine n'est présente que sous la forme de ses différents conformères [Plekan et al., 2008, Rejnek et al., 2005], la cytosine est présente majoritairement sous sa forme émol ($\sim 60\%$), puis kéto ($\sim 25\%$) et enfin imino ($\sim 15\%$) ([Feyer et al., 2009b, Kostko et al., 2010, Trygubenko et al., 2002], cf. Fig. 4.1.c-e pour les 3 formes) et la caféine possède six conformères véritablement plus stables [Egawa et al., 2006, Singh., 2014]. La température de sublimation des échantillons va influencer la population initiale des conformères puisque, par exemple, l'énergie nécessaire à la rotation d'un groupe méthyl dans la caféine est de l'ordre de 0.05 eV [Singh., 2014]. Si l'apport d'énergie interne par chauffage est trop important, celui-ci peut se répartir sur les vibrations jusqu'à atteindre un état dissociatif dégradant alors la molécule. Cependant, ce phénomène reste à relativiser puisque, par exemple, pour la cytosine, une augmentation de 150 K au-delà de la température pour laquelle la molécule se sublime efficacement en ultravide, permet à l'échantillon de rester à plus de 50% dans sa forme initiale [Kostko et al., 2010]. En effet, ces molécules possèdent suffisamment de degrés de liberté vibrationnels pour ne pas se briser lors de leur mise en phase gazeuse.

Dans un premier temps, nous allons introduire les structures électroniques de ces biomolécules afin d'avoir les concepts suffisants pour traiter les processus de photo-excitation que nous présenterons dans les parties 4.2 et 4.3. Elles ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales (UVX synchrotron [Jochims et al., 2005, Schwell et al., 2006, Trofimov et al., 2006]) et théoriques (DFT [Bravaya et al., 2010, Roca-Sanjuán et al., 2006], « many-body Green's function » [Trofimov et al., 2006]) aussi sophistiquées que possible. Le tableau 4.1 résume les potentiels d'ionisation verticaux expérimentaux et théoriques retrouvés pour ces molécules et un tableau présent en Annexes détaille leurs structures électroniques (Tableau 5.1). Notons que l'uracile, la thymine et la cytosine ont des niveaux électroniques cationiques semblables autant en termes d'énergie que pour le type des orbitales (π , σ) ce qui se comprend par leur squelette moléculaire très similaire (Fig. 4.1). En particulier, les orbitales de l'uracile et de la thymine sont quasiment identiques et leurs orbitales σ sont localisées au niveau des atomes d'oxygène et correspondent aux électrons non liants de la molécule. La cytosine est un cas intéressant car sa première orbitale σ est localisée sur l'oxygène uniquement en forme kéto [Bravaya et al., 2010] alors qu'en forme émol (i.e. forme la plus stable) sa première orbitale σ est avant tout localisée sur les atomes d'azote liés simplement et doublement aux deux atomes de carbone environnant. Cela suggère que les transitions possibles

1. Isomères de la molécule qui sont induits, pour la plupart, par la migration d'un proton s'accompagnant de la délocalisation d'une double liaison.

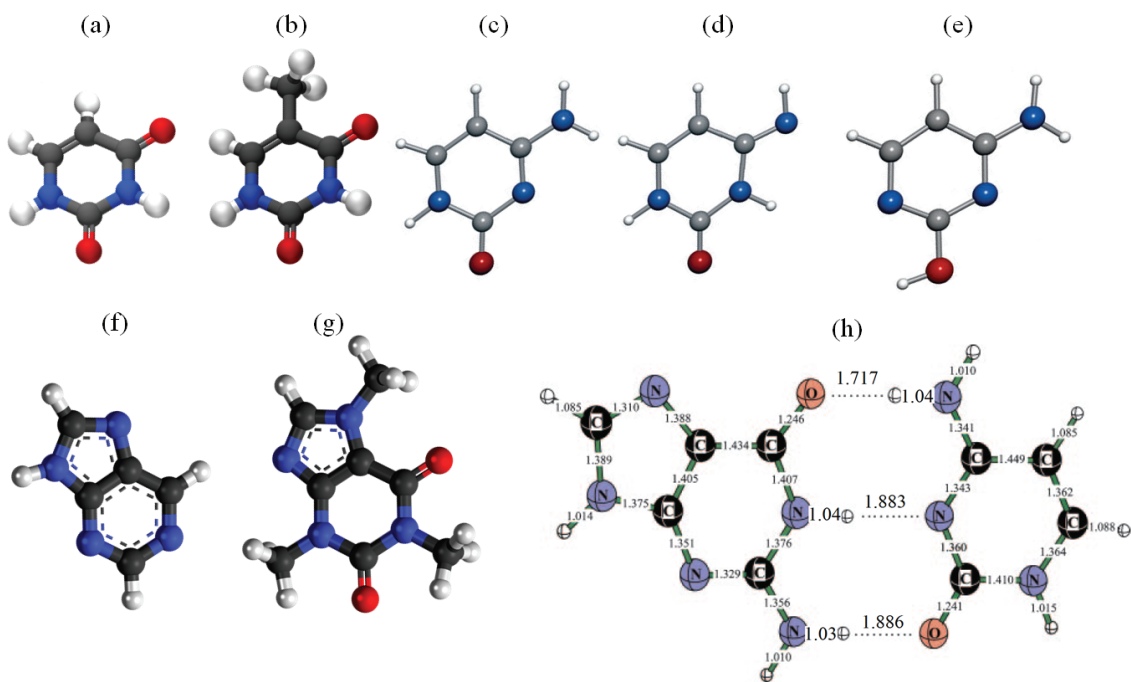


FIGURE 4.1 – (a) Uracile ($C_4H_4N_2O_2$), (b) thymine ($C_5H_6N_2O_2$), (c-e) cytosine en forme kéto, énol et imino ($C_4H_5N_3O$) ; figures adaptées de [Alonso et al., 2013], (f) purine ($C_5H_4N_4$), (g) caféine ($C_8H_{10}N_4O_2$) et (h) les liaisons hydrogène engagées entre guanine et cytosine (figure adaptée de [Bera and Schaefer., 2005]).

différeront avec la conformation initiale de la molécule de cytosine. La caféine est un cas un peu plus complexe et la littérature ne présente pas beaucoup de comparaisons théoriques ou expérimentales. En effet, la prédiction théorique du potentiel d'ionisation, faite par Farrokhpour *et al.* [Farrokhpour and Fathi., 2011], devrait être décalée de 1,1 eV pour s'ajuster aux mesures expérimentales. Il reste néanmoins que la première orbitale σ est aussi localisée sur les atomes d'oxygène, ce qui démontre une certaine constance dans la complexité croissante des biomolécules. Plus globalement, l'énergie d'ionisation de ces systèmes est inférieure à 10 eV ce qui permet de les étudier aisément en régime multi-photonique (7 photons IR à 800 nm). Enfin, nous pouvons souligner que seules des théories post Hartree-Fock prenant en compte la corrélation électronique à des niveaux élevés, telle que ADC(3), CCSD(T) ou CASSCF, s'approchent au mieux des énergies des états cationiques mesurables expérimentalement. Ainsi, les biomolécules sont des systèmes à N-corps quantiques pour lesquels la corrélation doit être bien représentée, généralement non-symétriques et indispensables au vivant, d'où un fort engouement à les étudier.

4.1.2 Spectroscopie statique ou dynamique des biomolécules

4.1.2.1 Régime photonique de basse énergie

Sur Terre, les mécanismes du vivant déclenchés par la lumière sont communément attendus pour des photons de basse énergie allant jusqu'à des longueurs d'onde ultraviolettes (UV) puisque celles inférieures à ~ 280 nm sont absorbées par la couche d'ozone ou d'autres molécules telles que O_2 , N_2 ou H_2O ($\lambda < \sim 200$ nm). Néanmoins, la gamme de longueurs d'onde restante permet de photo-exciter des biomolécules qui, après différents mécanismes de conversion ou de

Tableau 4.1 – Structures électroniques des premiers états cationiques et orbitales des biomolécules étudiées donnant les énergies verticales d’ionisation (EIV) expérimentales et théoriques.

^(a) [Fulfer et al., 2015]

^(b) [Trofimov et al., 2006]

^(c) [Feyer et al., 2009a]

^(d) [Roca-Sanjuán et al., 2006], PT2, CASPT2(IPEA)//CASSCF/ANO-L 431/21

^(e) [Bravaya et al., 2010], EOM-IP-CCSD/cc-pVTZ//RI-MP2/cc-pVTZ

^(f) [Farrokhpour and Fathi., 2011] SAC-CI-SD-R / D95+(d,p) et orbitales calculées avec HF/D95+(d,p)

	Uracile (m/z = 112)		Thymine (m/z = 126)		Cytosine énoI (m/z = 111)		Caféine (m/z = 194)	
EIV (eV)	Exp. ^(a)	Th. ^(d)	Exp. ^(b)	Th. ^(e)	Exp. ^(a,b)	Th. ^(e)	Exp. ^(c)	Th. ^(f)
D ₀	9,3-9,4	9,42 (π)	9,19	9,13 (π)	8,9	8,86 (π)	8,25	7,11 (π)

transfert, activent des fonctionnalités biologiques précises. Par exemple, la photosynthèse est véritablement fascinante sur ce point puisqu’elle transforme l’énergie photonique en énergie chimique grâce à l’intervention de zones « antennes », peuplées de chromophores qui absorbent efficacement la lumière solaire, et d’une machinerie moléculaire complexe, qui transfère l’exciton jusqu’au centre réactionnel où l’énergie est convertie (Fig. 4.2.a). Les études de ce processus nécessaire à la vie sur Terre ont examiné le comportement de biomolécules photo-excitées de manière cohérente et ont révélé des échelles de temps de transfert d’énergie ultrarapide (fs, ps) [Cheng and Fleming., 2009, Herek et al., 2002, Jia et al., 1995]. Ce type de processus, dans lequel les effets quantiques peuvent avoir un rôle direct sur le mécanisme macroscopique du vivant, est regroupé sous le terme « biologie quantique » et est un domaine transdisciplinaire émergent. Récemment, il a aussi été démontré que, contrairement à ce que l’on pourrait imaginer, ces systèmes de grande taille préservent la cohérence de l’excitation initiale à travers le couplage vibronique et celle-ci joue un rôle crucial dans l’efficacité totale de conversion énergétique du processus de photosynthèse [Chin et al., 2013, O’Reilly and Olaya-Castro., 2014, Romero et al., 2014]. Plus généralement, les travaux concernant les dynamiques induites lors de la photo-excitation de biomolécules ont été amorcées par l’émergence de la femtochimie (cf. 1.2.2.3 et 3.3.3.1 pour une introduction plus détaillée) dont l’objectif est de suivre l’évolution, en temps réel, des premiers états excités électroniques. Dans le cas des biomolécules, les couplages non-adiabatiques interviennent dans les processus de relaxation de ces états et permettent de déclencher la fonctionnalité moléculaire comme pour le célèbre exemple du « photoswitch » cis/trans du rétinol intervenant dans la vision [Hahn and Stock., 2002, Wang et al., 1994] (Fig. 4.2.b). En outre, les intersections coniques entre états excités sont aussi à la base de la photo-stabilité des bases azotées soumises à des rayonnements UV plus énergétiques [Barbatti et al., 2010, Satzger et al., 2006]. En effet, elles ont la propriété de dissiper rapidement l’énergie électronique en énergie vibrationnelle tout en permettant à la biomolécule de retourner dans son état fondamental après l’excitation. Nous comprenons donc que les niveaux énergétiques excités par des photons de faible énergie peuvent avoir des évolutions multiples et que leur caractérisation est nécessaire à la prédiction théorique de leur dynamique sous-jacente. Nous aborderons cet aspect dans la partie concernant l’empreinte Rydberg des biomolécules étudiées (cf. Partie 4.2).

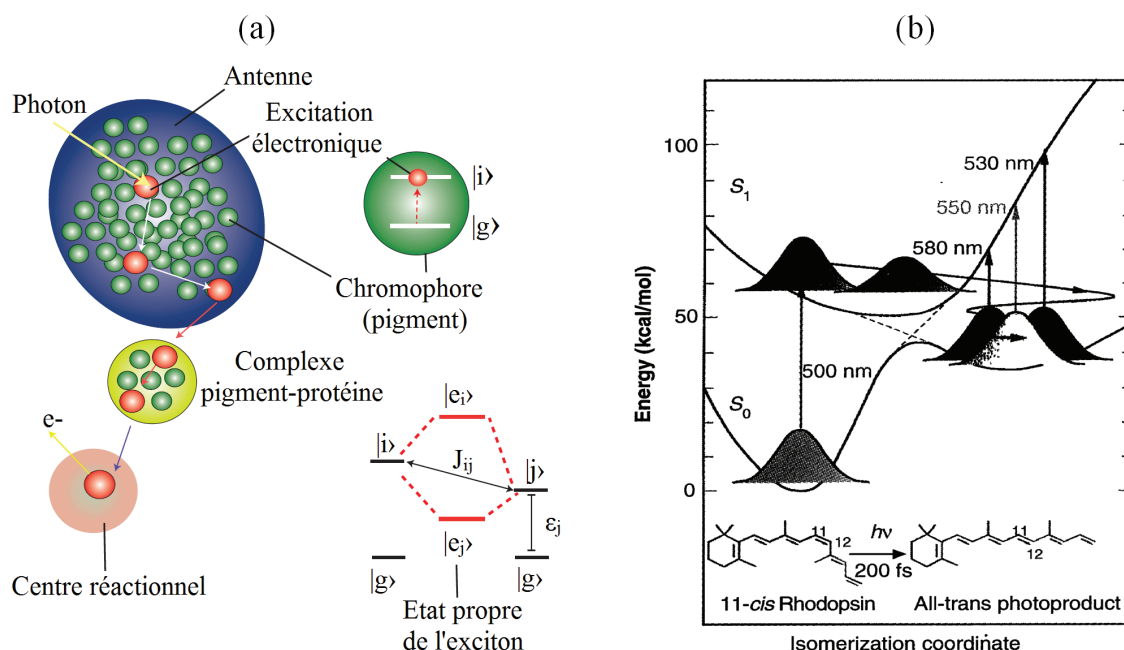


FIGURE 4.2 – (a) Illustration des mécanismes d’excitation, de transfert de charge et de conservation de la cohérence au sein du processus de photosynthèse, figure adaptée de [Chin et al., 2013]. (b) « Photoswitch » du rétinale en 200 fs grâce à une intersection conique, figure issue de [Wang et al., 1994].

4.1.2.2 Régime photonique de haute énergie

La compréhension des interactions entre des photons de hautes énergies (UVX, rayon X) et des biomolécules est également liée à la compréhension de l’origine de ces molécules sur Terre. En effet, une des hypothèses fortes de l’abiogenèse repose sur les démonstrations de production de biomolécules dans les conditions des milieux interstellaires et leur possibilité d’avoir été transférées sur Terre par des météorites [Bera et al., 2010, Callahan et al., 2011]. Plusieurs questions se posent alors naturellement : comment ces acides aminés ou ces bases azotées ont-ils survécu dans le milieu interstellaire, en d’autres termes, quel est l’impact des dommages radiatifs ? Plus fondamentalement, quel est le comportement des biomolécules après une interaction avec un rayonnement de haute énergie ? Cette problématique représente un enjeu sociétal énorme puisque, par exemple, les rayonnements à haute énergie sont utilisés en médecine pour la radiothérapie ou dans l’industrie pour la réalisation de diagnostics. Sur le plan purement scientifique, les études des dommages radiatifs permettent de mieux comprendre le processus d’ionisation et les mécanismes induits. Par exemple, une ionisation de valence interne peut exciter un second électron lent, dont la capacité à briser des liaisons de l’ADN a été démontrée [Boudaïffa et al., 2000], alors que l’ionisation de cœur déclenche des processus de relaxation Auger, qui sont génotoxiques dans le cas de la thymidine [Itälä et al., 2013]. Plus généralement, après une photoionisation, la dynamique subséquente de la charge positive est un problème extrêmement intéressant à étudier et ayant des origines diverses comme le montrent les travaux précurseurs de Weinkauf (Fig. 4.3.a) ou Cederbaum/Kuleff (Fig. 4.3.b). Dans le premier cas, on parlera de transfert de charge qui correspond, par exemple, dans un polypeptide, au mouvement de la charge créée sur un chromophore vers l’autre extrémité de la chaîne en quelques dizaines de femtosecondes

4.2 Empreinte de Rydberg dans les biomolécules

Dans cette partie, je vais présenter l'étude de l'empreinte des états de Rydberg des molécules d'uracile (U), de thymine (T), de cytosine (Cy) et de caféine (Caf) à travers les spectres de photoélectrons produits par une excitation non-linéaire femtoseconde IR. Dans ce régime d'excitation, les molécules absorbent plusieurs photons, généralement de manière non-résonnante, jusqu'à être ionisées. On considère que les premières orbitales sont majoritairement mises en jeu dans le processus d'ATI tant que l'intensité laser reste suffisamment faible. Pour un atome, il est possible de simuler cela assez précisément par des théories de type SFA + SAE, mais, pour les biomolécules considérées, nous verrons que des théories plus sophistiquées sont nécessaires à la représentation correcte du potentiel moléculaire et donc de l'énergie des orbitales excitées. En particulier, les mesures des spectres d'électrons nous donnent accès aux énergies de ces orbitales mais révèlent aussi des états invariants avec le potentiel pondéromoteur. Nous associons ces contributions à des états de Rydberg peuplés pendant l'excitation. L'empreinte Rydberg moléculaire correspond à une série d'états électroniques excités de la molécule neutre dont le recouvrement avec la fonction d'onde électronique de l'état fondamental est faible. Classiquement, on comprend que de tels états puissent survivre longtemps (ps, ns) car l'électron excité dans ce type d'orbitale fait l'expérience d'un potentiel moyen le rendant moins sensible aux mouvements nucléaires locaux du potentiel moléculaire. Néanmoins les caractéristiques de ces états (énergie, symétrie) sont intrinsèquement liées à la molécule considérée. Cette problématique a particulièrement été abordée par le groupe de P. Weber dans les hydrocarbures [Kuthirummal and Weber., 2003] ou les fluorophénols [Gosselin and Weber., 2005] suggérant d'utiliser l'empreinte Rydberg comme une sonde de la structure moléculaire.

Premièrement, nous détaillerons l'approche expérimentale qui nous a permis de révéler la contribution forte de seulement quelques états de Rydberg dans les biomolécules étudiées. Ensuite, nous présenterons une comparaison des résultats expérimentaux à une étude TDDFT ce qui nous a permis d'identifier convenablement des états de type Rydberg moléculaires. Enfin, nous discuterons de l'implication de l'empreinte Rydberg dans la compréhension de la structure moléculaire et des perspectives de cette étude grâce au développement d'une observable théorique comparable aux distributions de photoélectrons VMI.

4.2.1 Mise en évidence expérimentale des empreintes Rydberg

4.2.1.1 Protocole

Le dispositif expérimental permet de mesurer, à l'aide d'un VMI, la distribution de vitesses de photoélectrons résolue en angle résultant de l'interaction d'impulsions femtosecondes IR ($\tau = 25$ fs, $\lambda_0 = 800$ nm et $\Delta\lambda = 60$ nm) avec les biomolécules en phase gazeuse (détail du montage, Chapitre 3.2.2). Les échantillons en poudre de U, T, Cy et Caf (pureté > 99% - Sigma Aldrich) sont mis en phase gazeuse par un four à des températures respectives de 250 °C, 220 °C, 300 °C et 200 °C. Comme introduit préalablement, nous devons nous assurer que le chauffage ne dégrade pas particulièrement nos échantillons, c'est pour cela que nous avons effectué deux contrôles différents. Le premier est une analyse par spectrométrie de masse des résidus contenus dans le four, après évaporation, en les produisant en phase gazeuse à l'aide d'une source électrospray qui

permet, après protonation en phase liquide, de mettre en phase gazeuse les cations ainsi créés. Cette procédure nous donne des informations sur la dégradation des échantillons par le chauffage. En particulier, nous avons pu vérifier que l'uracile, la thymine et la caféine n'ont pas été dégradés par le processus de chauffage, en revanche, la cytosine présente des dégradations qui peuvent probablement être liées à son isomérisation déclenchée par un apport d'énergie interne. Le deuxième contrôle est la mesure des spectres de masse à intensité laser fixe en augmentant graduellement la température du four. Ces spectres ont montré que la composition du jet moléculaire reste inchangée entre la température minimale pour laquelle la molécule commence à s'évaporer et celle véritablement utilisée (quelques dizaines de degrés supplémentaires) pendant l'acquisition de la distribution de photoélectrons VMI. Cela conforte l'idée d'un maintien de l'intégrité des échantillons pendant l'étape de mise en phase gazeuse par le four. En outre, nous avons réalisé les mesures des spectres de masse de ces biomolécules en régime d'ionisation multiphotonique en fonction des paramètres laser d'intensité et de durée d'impulsion². Celles-ci montrent aussi que la fragmentation n'est pas causée par la mise en phase gazeuse mais plutôt par l'utilisation d'impulsions décompressées qui permettent l'augmentation de l'énergie vibrationnelle et ainsi la dissociation. En particulier, la fragmentation de ces biomolécules est surtout caractérisée par la perte de CO, HNC, OC-NH-CO³ ou apparenté pour la caféine. De plus, elle nécessite un apport d'énergie interne d'environ 1,6 eV [Jochims et al., 2005, Schwell et al., 2006] ce qui implique que la fragmentation ne se produit qu'après l'ionisation plus l'absorption d'un photon supplémentaire. Ces étapes de contrôle prouvent que les photoélectrons que nous avons détectés avec un VMI proviennent de l'ionisation des biomolécules intactes et non des fragments. Puisque notre étude consiste à mesurer les spectres d'énergie cinétique de photoélectrons en fonction de l'intensité laser, nous avons amélioré le dispositif expérimental en implémentant un contrôle de celle-ci grâce à l'ajout d'une lame $\lambda/2$ et d'un polariseur en transmission qui permettent de conserver les propriétés spatiales du faisceau laser constantes tout en affinant l'énergie par impulsion. Notre intervalle d'étude est $I_{Laser} = [5.10^{12} - 3.10^{13}] \text{ W.cm}^{-2}$ (jusqu'au 7^{ème} ordre ATI) et chaque image VMI correspond à une accumulation des photoélectrons sur 8.10^6 à 3.10^5 tirs laser en fonction de l'intensité utilisée (Fig. 4.4.a-c-gauche). Après symétrisation et inversion, nous observons sommairement une structure qui n'évolue pas avec l'intensité laser (flèche orange sur la Fig. 4.4.a-c-droite). L'intégration angulaire et la calibration de l'énergie nous permet de remonter au spectre de photoélectrons (Fig. 4.4.d) et ainsi nous obtenons une carte de l'énergie cinétique des photoélectrons en fonction de l'intensité laser (Fig. 4.4.e) dont chaque spectre a été normalisé par rapport à l'intensité du signal de l'état invariant énergétiquement situé à environ 0,9 eV.

4.2.1.2 Résultats

Le protocole précédent a été répété pour les quatre molécules étudiées et nous a permis d'obtenir les cartes présentées dans la figure 4.5. Nous pouvons observer que les structures ATI larges ($\sim 400 \text{ meV}$) se déplacent vers les basses énergies cinétiques (KER_e) avec l'intensité laser. Ce comportement connu peut être ajusté par $KER_i^n(I_{LASER}) = (m + n)h\nu - (IP_i + U_p(I_{LASER}))$,

2. Etude extensive présentée dans [Barillot., 2013] pour l'uracile, la thymine et la cytosine et l'étude du spectre de masse de la caféine en fonction de l'intensité laser est présentée dans la Partie 4.3.2.2

3. Groupe carbonyle très électronégatif sensible à la perte d'un électron engagé dans une liaison de ces biomolécules

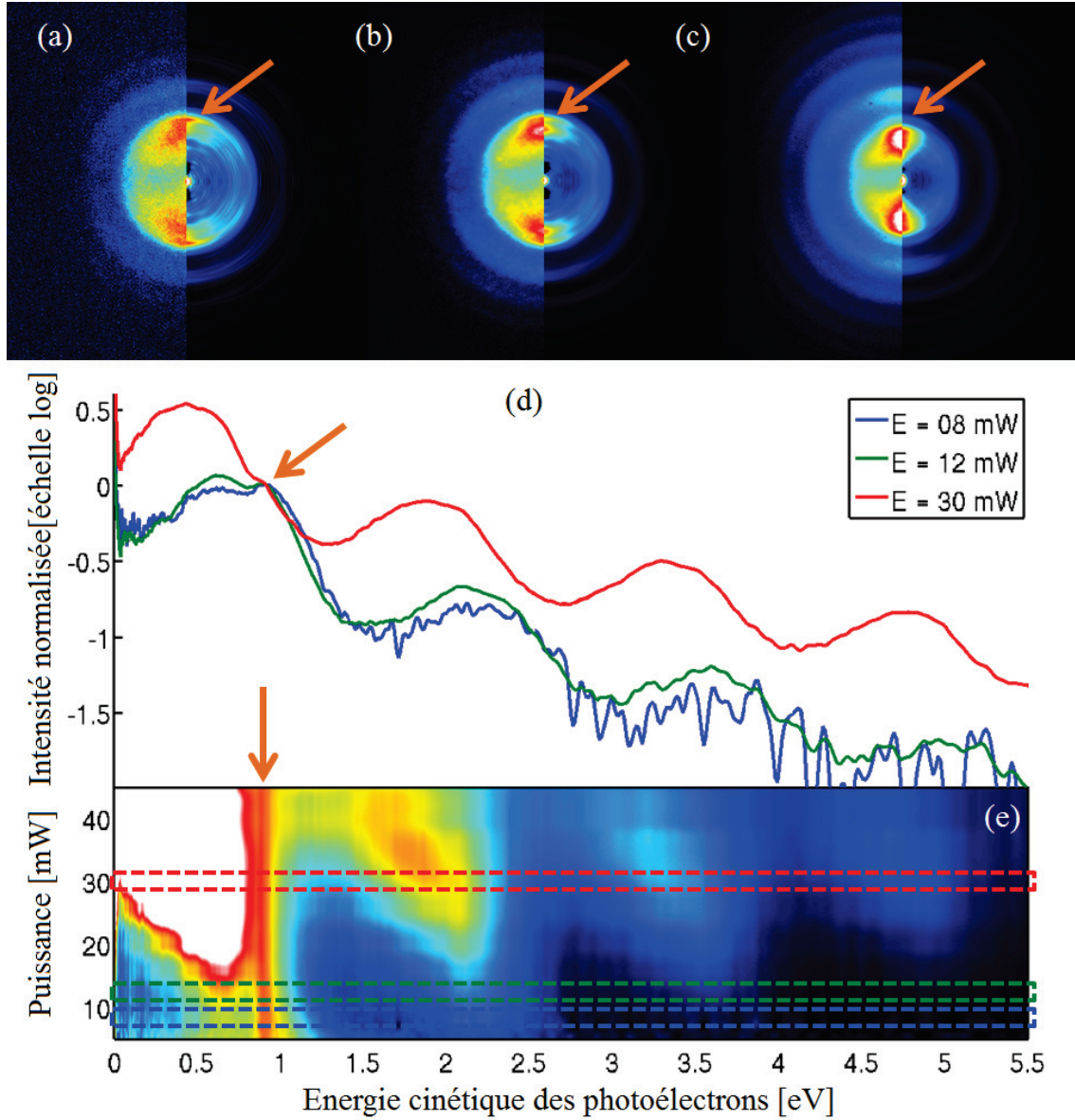


FIGURE 4.4 – Distribution de photoélectrons de la caféine brutes (gauche) et inversées (droite) pour des puissances laser de (a) 8 mW, (b) 12 mW et (c) 30 mW. (d) Spectres de photoélectrons correspondant normalisés par rapport à la contribution invariante avec l'intensité laser (indiquée par une flèche orange). (e) Carte de l'énergie cinétique de photoélectron en fonction de l'intensité laser.

où m est le nombre minimum de photons à absorber pour ioniser l'orbitale i ayant un potentiel d'ionisation IP_i , dans le cas d'une transition à 1 photon, auquel vient s'ajouter le potentiel pondéromoteur $U_p(I_{LASER})$, et n représente l'ordre ATI. En sachant que $U_p \approx 9,34 \cdot 10^{-20} \times (\lambda[\text{nm}])^2 \times I_{LASER}[\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]$, la pente de ces structures nous permet d'auto-calibrer l'intensité laser avec précision à partir de la puissance mesurée, ce qui n'est pas toujours évident à faire à cause du manque d'information sur le waist du faisceau au point de focalisation. De plus, comme nous l'avons déjà noté avant dans la caféine, nous remarquons plusieurs structures fines (~ 100 meV de largeur) qui ne dérivent pas en énergie cinétique avec l'intensité laser. Elles sont identifiées par un trait orange dans la figure 4.5 et sont localisées à des énergies de 0,37 eV, 0,63 eV, 0,93 eV

et 1,15 eV pour l'uracile, 0,32 eV, 0,6 eV et 0,92 eV pour la thymine, 0,63 eV et 0,93 eV pour la cytosine et 0,9 eV pour la caféine. Ces états sont insensibles à un changement de l'énergie pondératrice, cela signifie qu'ils sont faiblement perturbés par le champ laser au moment de leur ionisation. Autrement dit, ils sont proches du continuum et, à la vue de leur finesse énergétique, nous pouvons raisonnablement supposer qu'ils sont ionisés avec un seul photon IR ($\Delta\lambda = 60$ nm, $\lambda_0 = 800$ nm $\Leftrightarrow \Delta E \approx 0,12$ eV). De plus, ils sont, a priori, peuplés et ionisés par la même impulsion qui ne dure que 25 fs. Cela implique un processus de population multi-photonique et une durée de vie suffisamment longue. Les caractéristiques observées permettent d'attribuer ces états à l'empreinte Rydberg des biomolécules en analogie avec ce qui a été décrit précédemment par le groupe de P. Weber.

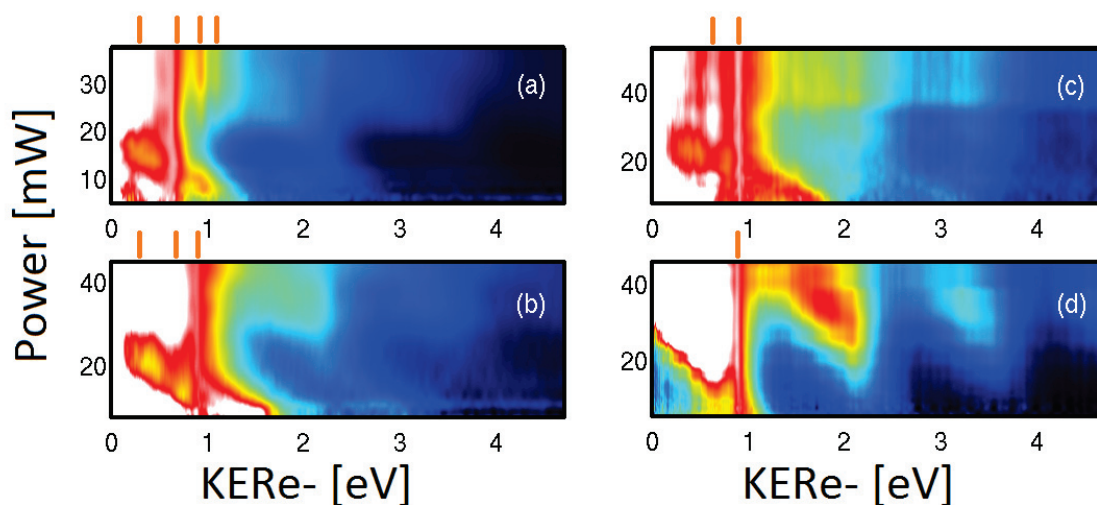


FIGURE 4.5 – Carte des énergies cinétiques de photoélectrons (KERE-) en fonction de l'intensité laser pour (a) l'uracile, (b) la thymine, (c) la cytosine et (d) la caféine. Les contributions ATI évoluent avec l'intensité laser et sont indiquées par des lignes pointillées noires. Les contributions de l'empreinte Rydberg moléculaire sont indiquées par un trait orange.

4.2.2 Identification théorique de l'empreinte Rydberg moléculaire

Pour assigner les états de Rydberg mesurés, nous avons réalisé le calcul des états virtuels en utilisant la TDDFT avec la fonctionnelle d'échange-corrélation corrigée à longue distance wb97XD [Chai and Head-Gordon., 2008] et la base 6-311++G** [Krishnan et al., 1980] qui sont toutes les deux adaptées aux états délocalisés⁴. De plus, étant donné la taille des molécules étudiées, nous avons établi un critère permettant de différencier les états électroniques virtuels localisés, tels que les états à transfert de charge, de ceux de type Rydberg. Ce critère permet de rendre compte de la localisation spatiale de l'état virtuel et du pourcentage de la nature des orbitales, de cœur, de valence ou de Rydberg, qui le composent. Ce travail a fait l'objet d'une partie de la thèse de Victor Despré où le détail des choix et des calculs effectués est présenté [Despré., 2015] et ici je ne me focaliserai que sur le résultat de cette étude en lien avec l'expérience présentée précédemment.

4. Ces simulations ont été effectuées grâce au logiciel GAUSSIAN09 [Frisch. and coworkers, 2013] et les orbitales et les états ont été tracés avec GABEDIT [Allouche., 2011].

4.2.2.1 Méthode d'assignement des états

Pour chaque molécule, nous avons calculé leur potentiel d'ionisation et les 100 premiers états excités comprenant la détermination de leur énergie, des contributions des orbitales réelles et virtuelles dans la transition et un critère déterminant si ils possèdent une forte nature Rydberg. Pour assigner les états, nous avons cherché ceux dont l'énergie cinétique théorique à 1 photon IR ($KER_{e-i,th} = E_{i,th} + 1,55 - IP_{th}$) se rapproche au mieux de la mesure expérimentale ($KER_{e-i,exp}$). Puisqu'il subsiste toujours une imprécision sur les valeurs mesurées (quelques dizaines de meV) et que les valeurs théoriques sont plutôt à considérer en relatif qu'en absolu, nous avons croisé l'assignement des états avec la vérification que les différences d'énergie entre les états retenus correspondent à celles observées expérimentalement ($\Delta KER_{e-ij,th} = KER_{e-i,th} - KER_{e-j,th} \approx \Delta KER_{e-ij,exp}$ pour chaque état i ou j détecté). Dans le Tableau 4.2, nous présentons la différence de densité électronique correspondant à la transition entre l'état fondamental de la molécule et l'état excité : $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$ pour les états assignés (un exemple d'orbitales initiales et finales pour chaque molécule est donné dans le Tableau 5.2 présenté en Annexes). $\Delta\rho(r)$ est tracée de sorte à faire ressortir les zones où la densité a augmenté (bleue) par rapport aux endroits où elle a diminué (rouge) et nous avons aussi indiqué le nombre quantique principal $[n]$ correspondant à l'état assigné.

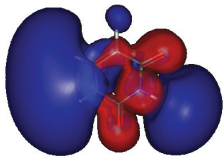
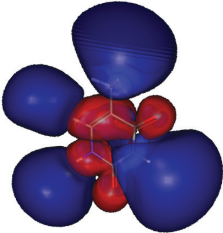
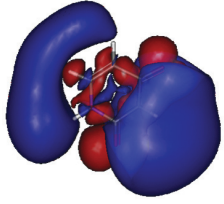
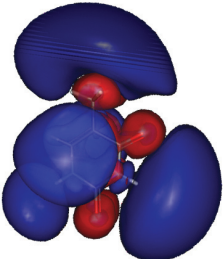
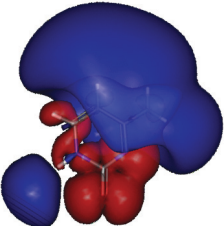
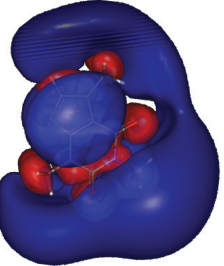
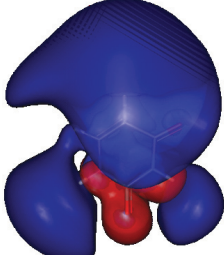
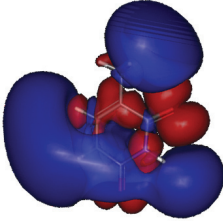
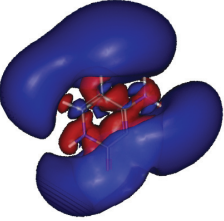
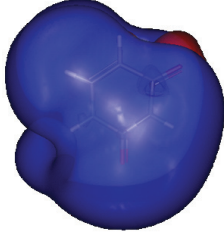
4.2.2.2 Description des états de Rydberg assignés

Les résultats de cette étude théorique nous ont permis d'identifier que, de manière générale, les orbitales initiales engagées dans la transition correspondent aux électrons non-liants des biomolécules (p_x ou p_y de l'oxygène et p_y de l'azote) et ceux de la double liaison C=C alors que les orbitales majoritaires finales ont la particularité d'être localisées au niveau des atomes d'hydrogène (très visible pour les états à KER = 0,6 eV). L'état final conserve ce caractère, ce qui est appuyé par le fait que $\Delta\rho(r)$ a fortement augmenté autour des H et, par exemple, dans la caféine pour KER = 0,6 eV, nous observons cet effet de manière amplifiée dû à l'ajout de groupes méthyl. Ce comportement est très intéressant car il a l'air d'être généralisé pour toutes les biomolécules et plus particulièrement pour des n faibles où les états ne sont pas encore trop délocalisés hors du plan de la molécule. Ainsi on pourrait utiliser cet aspect pour rendre compte du placement des hydrogènes ou des méthyls dans le cas de formes tautomériques complexes. C'est notamment une question que l'on peut soulever pour la cytosine. Le calcul a été effectué pour la forme kéto et il serait intéressant d'avoir les résultats des calculs pour les autres formes (énol et imino) afin de comparer l'énergie des états trouvés et la forme de $\Delta\rho(r)$. Dans ce cas, l'empreinte Rydberg serait donc une sonde locale de la conformation moléculaire.

4.2.2.3 Défaut quantique pour l'empreinte Rydberg biomoléculaire

Dans le cas simple de l'atome d'hydrogène, on définit l'énergie des états de Rydberg par $E_B = -\frac{Ry}{n^2}$ où Ry est la constante de Rydberg (13,6 eV) et n le nombre quantique principal. Pour des atomes plus lourds, il convient d'utiliser l'approximation $E_B = -\frac{Ry}{(n^*)^2}$ avec $n^* = n - \delta$, où δ correspond au défaut quantique pouvant être extrait empiriquement et permettant de prévoir la suite d'une série considérée. Dans ce cas, on interprète le défaut quantique comme l'écrantage des autres électrons par rapport à l'état considéré, modifiant ainsi le potentiel Coulombien. Notons que

Tableau 4.2 – Comparaison des différences de densité électronique, $\Delta\rho_{[i]}(r)$, entre le fondamental et les états assignés aux différentes contributions expérimentales où $[i]$ représente un nombre quantique principal possible pour la transition considérée.

Molécule	Uracile	Thymine	Cytosine	Caféine
$\Delta\rho_{[4]}(r)$ $KER_{exp} \approx$ $[0,3eV - 0,4eV]$			X	X
$\Delta\rho_{[4]}(r)$ $KER_{exp} \approx$ $[0,6eV - 0,7eV]$				
$\Delta\rho_{[5]}(r)$ $KER_{exp} \approx$ $0,9eV$				X
$\Delta\rho_{[6]}(r)$ $KER_{exp} \approx$ $1,1eV$		X	X	X

l'écrantage est effectif surtout pour les états de bas moment angulaire qui ont la possibilité de pénétrer le cœur ionique et ressentent alors une charge variant de $+1$ jusqu'à $+Z$. Pour les états de grand moment angulaire, la localisation de l'électron de Rydberg est loin du cœur et donc ils ne ressentent globalement qu'une charge de $+1$ sans véritablement être écrantés par les électrons plus profonds. Pour une molécule, la complexité du potentiel, « vu » par un état de type Rydberg, augmente avec la taille du système et l'extraction d'un δ de la mesure devient plus difficile à interpréter puisqu'il encode la structure moléculaire dont « l'écrantage »⁵ est non-trivial à représenter. Avec l'assignement des états précédents, nous avons pu définir δ associé à un nombre n . Premièrement, nous remarquons que, pour les états reportés, n est compris entre 4

5. Ici l'écrantage dépendrait donc du « moment angulaire » de l'état de Rydberg moléculaire qui est loin d'être une caractéristique triviale à estimer. Cependant nous pouvons supposer que pour des grandes valeurs de n , δ devrait certainement tendre vers une valeur asymptotique pour une série donnée.

et 6 ce qui correspond généralement à des états de Rydberg avec une extension spatiale limitée et cela coïncide avec la forme de $\Delta\rho(r)$. Concernant les δ calculés, ils semblent indiquer la possibilité d’une série dans l’uracile et la thymine. Pour l’uracile, les états 1, 3 et 4 possèdent un n respectif de 4, 5 et 6, un δ évoluant raisonnablement entre 0,7 et 0,4. De plus, nous pouvons remarquer qu’ils ont une distribution de $\Delta\rho(r)$ qui ressemble à une orbitale de type p (états 1 et 2) et plus dispersée autour de la molécule pour les états 3 et 4 (orbitale de type s). Pour la thymine, les états 2 et 3 possèdent un n respectif de 4 et 5, un δ de l’ordre de 0,6. De plus il semble que $\Delta\rho(r)$ prend la forme d’une orbitale de type d pour les états 1, 2 et 3. Cette description reste « subjective » dans le sens où seulement la forme des orbitales est observée, mais en la couplant avec la valeur de δ , il serait peut-être envisageable d’effectuer une classification des états excités de type Rydberg dans les biomolécules.

4.2.3 Discussion et perspectives de l’étude

4.2.3.1 Mécanisme de population de l’empreinte Rydberg

Nous avons mesuré les spectres d’énergie cinétique de photoélectrons de quatre biomolécules en régime non-linéaire et certaines contributions se sont révélées insensibles à la variation d’énergie pondéromotrice provenant donc de l’ionisation d’états proches du continuum. A l’aide de la TDDFT, nous avons assigné ces états et montré qu’ils sont de type Rydberg. De plus, la différence de densité électronique calculée montre que ces états sont spatialement localisés autour des atomes d’hydrogène et une classification en série semble possible pour l’uracile et la thymine. La cytosine est un cas plus complexe car les conformères auraient, a priori, des signatures énergétiques différentes. Il n’en reste pas moins intéressant car il donnerait une confirmation de la sensibilité des états à la structure moléculaire. Le mécanisme de population de ces états n’a pas été résolu en temps mais nous savons qu’ils sont peuplés et ionisés pendant la durée de l’impulsion laser utilisée (25 fs). Il serait surprenant que l’excitation multiphotonique soit résonante avec tous les états mis en évidence expérimentalement. Ainsi, nous pouvons supposer qu’ils se peuplent de manière indirecte par couplages vibroniques avec des états électroniques voisins qui seraient excités dans un état vibrationnel par 5 ou 6 photons IR. Tel qu’il a été démontré dans le chapitre précédent (cf. 3.3.2), les couplages non-adiabatiques peuvent intervenir sur des échelles de temps suffisamment rapide (quelques fs) et la topologie des intersections coniques contrôle la rapidité de transition de population d’un état à l’autre. Dans notre cas, les états de Rydberg assignés sont localisés à proximité des atomes d’hydrogène. Il est donc possible que l’activation des vibrations impliquant des élongations des liaisons N-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 10\text{ fs}$) ou C-H ($\sim 3000\text{ cm}^{-1} \Leftrightarrow 11\text{ fs}$) permette de transférer très rapidement la densité électronique vers les états assignés. Ce scénario nécessiterait néanmoins un calcul de propagation de paquet d’onde électronique à travers l’hypersurface de potentiel (type MCTDH) des quatre biomolécules pour affirmer qu’un transfert ultrarapide de population existe.

Expérimentalement, nous pourrions réduire la durée d’impulsion jusqu’à quelques femtosecondes pour vérifier si des contributions au spectre d’énergie cinétique disparaissent. Cette approche a été utilisée récemment par le groupe de T. Weinacht [Lunden et al., 2013, Sandor et al., 2014, Sandor et al., 2016] dans CH_2BrI et semble donner des résultats prometteurs. En effet, ils semblent démontrer que des couplages vibroniques, selon un mode spécifique de la molécule, permettent

de faire transiter le paquet d’ondes électronique entre deux états de Rydberg en une dizaine de femtosecondes. D’autre part, leurs résultats semblent aussi appuyer le fait que la population initiale du premier état s’est effectuée par résonance induite par le champ laser. Ainsi, l’impulsion serait à la base de la population de certains états principaux et la topologie des hypersurfaces de potentiel permettrait, ou non, de peupler d’autres états de Rydberg. Une autre possibilité expérimentale serait d’effectuer de la spectroscopie pompe-sonde avec des impulsions ultracourtes dont l’énergie de la pompe serait de l’ordre de 7 à 9 eV et celle de la sonde de quelques eV. Cela permettrait d’étudier (i) les états peuplés initialement, en changeant l’énergie de l’impulsion pompe, (ii) la durée du transfert de population de ces derniers vers les états de Rydberg, (iii) la durée des temps de vies des états de Rydberg ainsi formée, (iv) le moment angulaire de l’empreinte Rydberg, en sondant avec une impulsion polarisée circulairement et (v) les déformations du squelette ionique (e.g. les mouvements des atomes d’hydrogène) à travers un éventuel déplacement des empreintes Rydberg en fonction du délai pompe-sonde. Cette approche a été utilisée par le groupe de P.M. Weber [Cardoza et al., 2008] dans des petits systèmes où les états de Rydberg peuvent être définis sans ambiguïté. Cependant, la représentation de l’empreinte Rydberg de grandes molécules reste complexe mais contient une richesse d’information sur les états excités de la matière. Cette empreinte étant complexe à simplifier du point de vue expérimental (plusieurs contributions quasiment recouvertes dans le spectre de photoélectrons), il serait donc intéressant de pouvoir calculer directement l’observable expérimentale afin d’extraire du spectre théorique les contributions des différents états de Rydberg. Nous avons donc cherché à représenter, de manière *ab initio*, le spectre de photoélectrons de l’uracile en régime non-linéaire.

4.2.3.2 Nouvelle observable théorique et perspectives de l’étude

Dans le but de comparer entièrement la mesure expérimentale à la simulation numérique, Umberto de Giovannini (San Sebastian) a développé, en collaboration avec notre équipe, une méthode permettant de simuler le spectre de photoélectrons résolu en angle pour la molécule d’uracile en interaction avec un champ laser intense. La méthode est basée sur la TDDFT en espace réel ce qui permet de délimiter la zone où le calcul TDDFT est effectué de celle où la propagation est libre. Ces calculs sont très chronophages parce que (i) ils nécessitent de considérer plusieurs orientations de la molécule, par rapport au champ laser, afin de simuler les conditions de production en phase gazeuse (l’alignement moléculaire étant peu efficace pour ces biomolécules) et (ii) le volume (« boîte » du calcul) à considérer est plus grand car les états de Rydberg peuvent être étendus sur plusieurs Angström. Les résultats des simulations sont présentés dans la figure 4.6 et sont très prometteurs. Ils montrent une bonne concordance avec l’image expérimentale au niveau de la position énergétique des contributions principales au spectre ATI et leur distribution angulaire suivant l’axe de polarisation (Fig. 4.6.a). La simulation numérique prend correctement en compte le décalage pondéromoteur (Fig. 4.6.b) mais il semble que l’intégralité des structures électroniques est déplacée. Ce point signifie que, pour le moment, cette méthode n’est pas encore capable de reproduire les états de Rydberg de l’uracile. En outre, cela viendrait appuyer l’hypothèse d’un transfert de population vers les états de Rydberg par couplages vibroniques puisque ces derniers ne sont pas pris en compte dans cette méthode TDDFT. Cet aspect serait difficile à mettre en place de manière quantique et une première étape serait de traiter la dynamique nucléaire classiquement (e.g. cf. 4.3.4.2) afin de confirmer l’effet des vibrations rapides sur la population des états de

Rydberg. De nombreuses perspectives sont ainsi imaginables. Par exemple, à travers l’empreinte de Rydberg contenue dans la distribution de photoélectrons simulée, il serait envisageable de visualiser les transferts de charges et de protons intervenant lors du processus de tautomérisation. En outre, la HHG pourrait aussi bénéficier de ces études car, les états de Rydberg étant délocalisés, ils pourraient autoriser plus simplement la troisième étape du processus HHG : la recombinaison. En effet, dans une vision semi-classique, l’électron éjecté dans le continuum peut être accéléré au-delà du cut-off, mais, dans le cas atomique, il ne peut pas se recombinaison car sa trajectoire passe trop loin du cœur ionique. Avec des états de Rydberg moléculaires, l’électron pourrait être « capté » plus efficacement loin du cœur ionique tout en ayant une énergie cinétique plus importante. Récemment, une étude des spectres d’harmoniques émis à partir de plumes d’ablation d’uracile ou de thymine a été réalisée par le groupe de Jonathan Marangos [Hutchison et al., 2013] et ces travaux montrent que la génération d’harmoniques dans des biomolécules reste encore très complexe dans la mesure où les dynamiques nucléaires peuvent rentrer en jeu dans le processus. Enfin, les états de Rydberg des biomolécules nécessiteraient très probablement d’être étudiés plus systématiquement afin de voir s’il existe des ressemblances (symétrie, formes, etc.) en fonction des biomolécules étudiées. Cela permettrait de dresser une certaine catégorisation de ces états dans le but de saisir les effets du potentiel moléculaire à moyenne distance et donc comprendre le rôle de tels états excités dans les mécanismes du vivant [Lépine et al., 2016].

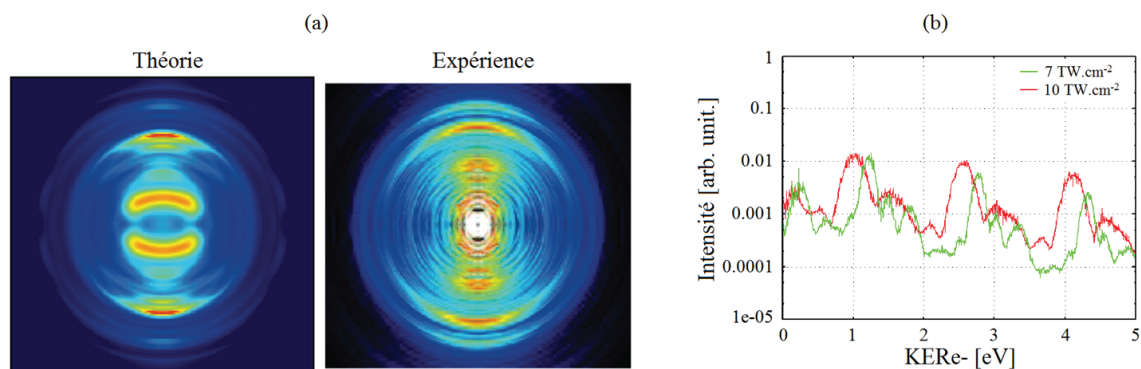


FIGURE 4.6 – (a) Distribution de vitesse des photoélectrons résolue en angle théorique (gauche) et expérimentale (droite) de l’uracile pour $I_{IR} = 7 \text{ TW.cm}^{-2}$. (b) Comparaison de deux spectres théoriques pour des intensités lasers de 7 TW.cm^{-2} (vert) et 10 TW.cm^{-2} (rouge). Le décalage pondéromoteur semble s’appliquer à l’ensemble des structures .

4.3 Motif de fragmentation résolu en temps dans la caféine photo-excitée par UVX : une signature de la relocalisation ultrarapide de la charge

Cette partie retranscrit une étude faite en collaboration avec Politecnico Milano, sur la ligne de faisceaux UVX attosecondes de Giuseppe Sansone, et le groupe de Françoise Remacle (Université de Liège). Elle s’inscrit dans un projet collaboratif que j’ai été chargé de conduire avec la plus grande autonomie possible. C’est dans cette optique que j’ai développé (avril 2013) et testé (juillet 2013) intégralement le dispositif STAZ afin qu’il soit opérationnel pour la campagne de mesures

(octobre à décembre 2013). Lors de celle-ci, nous avons pu confirmer, d’une part, les résultats obtenus sur le naphthalène (Chapitre 3.3.2) tout en allant explorer des échelles de temps plus courtes. D’autre part, nous avons cherché à explorer les dynamiques induites par UVX dans les biomolécules d’uracile, de guanine, de glycine et de caféine. Les mesures dans l’uracile, la guanine et la glycine restent préliminaires et je les présenterai dans les perspectives. En revanche, la molécule de caféine s’est révélée être un système d’étude intéressant où les dynamiques observables dans les rendements d’ions nous donnent des informations sur l’évolution ultrarapide de l’espèce radicalaire excitée. Ce type d’étude n’a pas de point de comparaison sur le plan théorique et seulement les travaux expérimentaux de Belshaw *et al.* [Belshaw et al., 2012] ou Calegari *et al.* [Calegari et al., 2014] traitent d’une molécule biologique aussi complexe (la phénylalanine). Nous avons alors revisité notre approche en comparant différentes manières de fragmenter la molécule de caféine afin de mieux appréhender le rôle de la localisation de la charge positive induite par une ionisation UVX.

4.3.1 Introduction de la problématique de localisation de la charge dans les radicaux

La localisation des charges dans une molécule est un ingrédient clé qui détermine sa réactivité, sa structure et ses propriétés physicochimiques fondamentales. Les espèces radicalaires sont des modèles typiques pour lesquels la localisation de la charge détermine le chemin réactionnel le plus probable et augmente ainsi l’efficacité de la réaction. En biologie, les radicaux libres tels que les dérivés réactifs de l’oxygène, accélèrent le processus de vieillissement à travers l’oxydation des protéines et donc les dommages aux tissus. Les radicaux sont aussi responsables du processus de combustion où ils agissent comme des états transitoires (e.g. comme O_2 dans l’état singlet $^1\Delta_g$) à la réaction en chaîne exoénergétique. On comprend que leur présence dans le milieu interstellaire [Thaddeus et al., 1985] est primordiale à la formation de nouvelles espèces complexes menant éventuellement à l’apparition de biomolécules. Plus récemment, les radicaux ont été utilisés pour induire des fragmentations sélectives sur des peptides permettant une nouvelle méthodologie de séquençage (Free Radical Initiated Peptide Sequencing [Hodyss et al., 2005]). D’un point de vue fondamental, les dynamiques ultrarapides des radicaux excités sont peu connues alors que ce sont des espèces formées aisément par n’importe quel rayonnement ionisant. L’évolution de la localisation des charges du radical détermine sa réactivité en temps réel sous-jacente à sa formation. C’est dans ce contexte que l’utilisation d’impulsions UVX synthétisées par HHG fournit le moyen d’étudier les dynamiques subséquentes à l’ionisation énergétique sur des échelles de temps ultra-courtes. L’ionisation de biomolécules entraîne aussi généralement la formation de fragments qui sont alors caractéristiques de l’évolution du radical excité. Nous avons étudié ces phénomènes sur la caféine qui est une purine, notamment connue pour ses propriétés de stimulant psychotrope, mais aussi parce qu’elle ne possède aucun tautomère, grâce à des contraintes stériques, contrairement à d’autres bases de l’ADN (cf. Fig. 4.1 et Partie 4.1.1). Notre démarche consiste à comparer différentes méthodes de fragmentation (collision ou excès d’énergie électronique interne) de la caféine cationique (Caf^+) ionisée par voie chimique (formation d’un complexe chargé en phase liquide) ou photonique (UVX ou MPI IR) afin de faire ressortir le rôle de la charge au sein du processus de dissociation. Ensuite, nous montrons, à l’aide de la spectroscopie de masse résolue

en temps dans un schéma UVX-pompe IR-sonde, que la caféine possède un état transitoire dans lequel le radical excité peut être manipulé. Notre interprétation du motif de fragmentation résolu en temps est que l'ionisation produit une charge positive totalement délocalisée sur le squelette moléculaire qui, grâce aux couplages non-adiabatiques, se relocalise progressivement à un endroit spécifique de la biomolécule. Nous illustrons ce mécanisme en nous appuyant sur deux calculs basés sur des théories de chimie quantique sophistiquées capables de traiter l'ionisation ou la densité électronique couplée au mouvement nucléaire de la caféine. Ces résultats démontrent que les impulsions UVX pourraient être utilisées pour contrôler la réactivité et influencer de manière cohérente les chemins réactionnels d'espèces photo-excités.

4.3.2 Mise en relief de la problématique par différentes méthodes de fragmentation de la caféine cationique

4.3.2.1 Dissociation induite par collision

Pour mettre en avant le rôle de la localisation de la charge d'un radical dans le processus de fragmentation, nous avons excité, grâce à un dispositif de dissociation induite par collision (CID pour « Collision Induced Dissociation »), le radical Caf^+ préparé chimiquement et observé son motif de fragmentation. La préparation du radical consiste à mélanger la caféine (poudre, pureté > 99%, Sigma-Aldrich) et du $\text{Cu(II)TerPy}(\text{ClO}_4)_2$ dans de l'eau et du méthanol, en proportions égales, afin de former le complexe $[\text{Cu(II)TerPy-Caf}]^{2+}$ (Fig. 4.7.a). La solution est ensuite vaporisée par une source électrospray et les ions sont conduits dans un spectromètre de masse contenant un piège à ion tridimensionnel (LCQ Classic Thermo Finnigan) permettant de les trier en phase gazeuse. Le complexe $[\text{Cu(II)TerPy-Caf}]^{2+}$ est isolé et fragmenté, par collision avec un tampon de gaz d'hélium ($\sim 10^{-4}$ mbar), afin de produire le radical caféine, qui est par la suite isolé (Fig. 4.7.b). Enfin, l'étape de CID sur la Caf^+ est effectuée en utilisant 27% de l'énergie de collision normalisée, un qz de 0,25 (paramètre de la forme du potentiel de l'équation de Matthieu, [Major et al., 2005]) et un temps d'activation de 100 ms⁶. La figure 4.7.c montre quels ions résultent de ce processus et nous observons que le chemin principal de fragmentation correspond la perte d'un hydrogène ($m/z = 193$, fragment noté F193). Ce fragment est isolé et soumis à une autre étape de CID qui produit majoritairement les fragments à $m/z = 120$ (F120), $m/z = 122$ (F122) et $m/z = 149$ (F149) (Fig. 4.7.d). Il est important de souligner que ces fragments n'apparaissent pas (F120, F122 et F149) ou très peu (F193) lors d'une fragmentation induite par ionisation UVX ou multiphotonique IR (cf. Partie suivante 4.3.2.2 et Fig. 4.8 ou 4.9). Ce motif de fragmentation observable en CID semble donc être la conséquence directe de la préparation du radical par voie chimique. En admettant que la formation du complexe est sélective, due à des considérations d'encombrement stérique des autres sites de la Caf, alors la localisation de la charge positive sur la Caf^+ est déterminée après le détachement du cation $[\text{Cu(II)TerPy}]^+$. Cela place la charge positive aux alentours de l'atome de carbone C[8] qui affaiblit ainsi la liaison C[8]-H. L'étape de CID augmente adiabatiquement l'énergie interne en chauffant les degrés de liberté nucléaires du radical par collision et provoque une dissociation statistique qui détache les fragments énergétiquement favorables. Dans notre cas, nous pouvons supposer que la perte

6. Temps de collision avec les atomes d'hélium dans le piège avant la détection des fragments

d'un atome d'hydrogène est interprétable comme une signature de la localisation spécifique de la charge sur le squelette moléculaire induisant ainsi la rupture des liaisons environnantes.

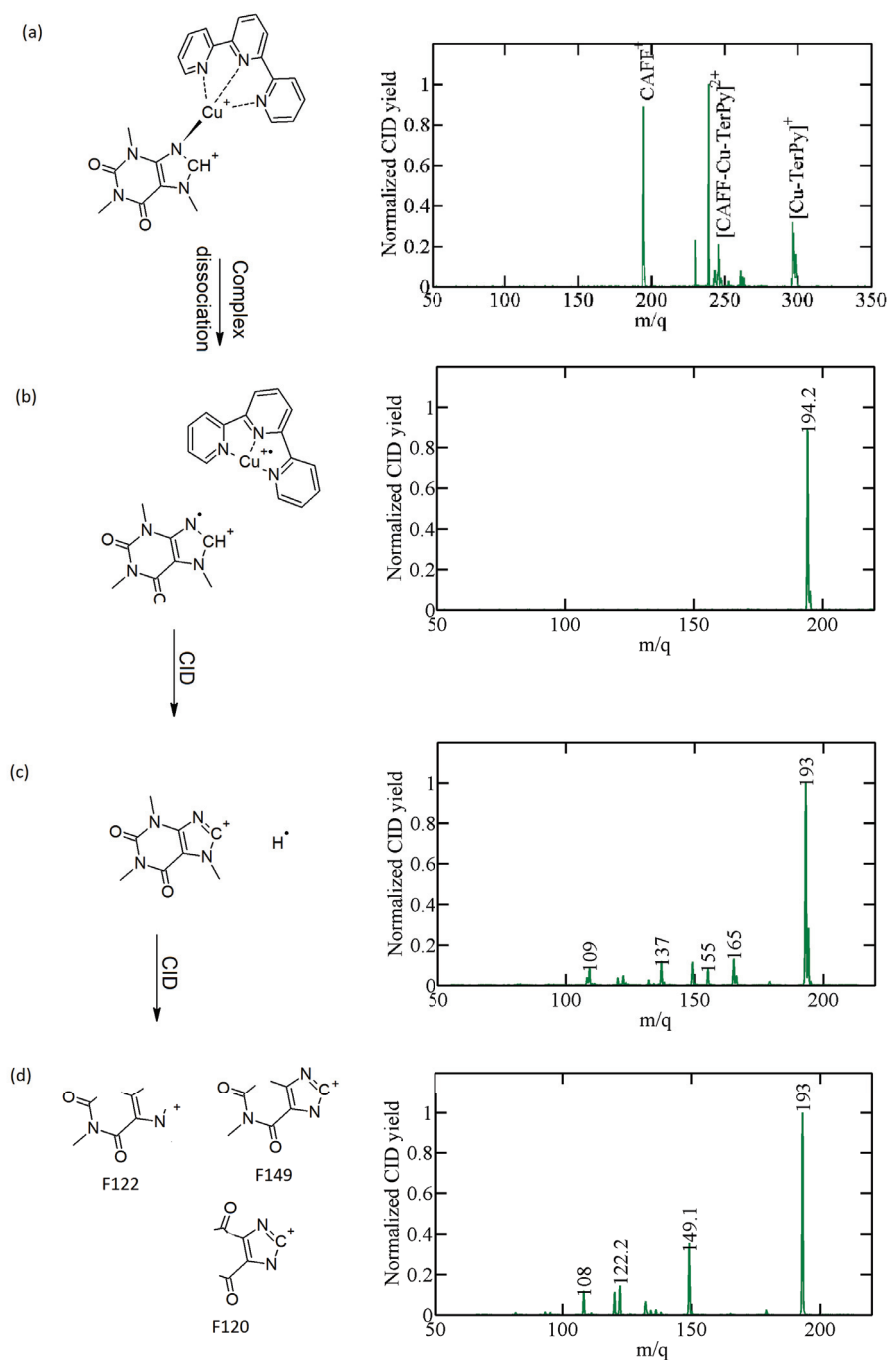


FIGURE 4.7 – (a-gauche) Forme la plus probable du complexe $[\text{Cu}(\text{II})\text{TerPy-Caf}]^{2+}$, à la vue des contraintes stériques imposées par les groupes méthyl, et (a-droite) spectre de masse après fragmentation du complexe dans le piège 3D. (b) Isolation du radical Caf^+ et spectre de masse associé. (c) Etape de CID sur la Caf^+ dont le spectre montre principalement la perte d'un hydrogène ($m/z=193$). (d) Etape de CID supplémentaire sur F122 dont le spectre montre la formation de fragments majoritaires inattendus (F120, F122 et F149).

4.3.2.2 Fragmentation photo-induite du radical Caf⁺

La photoionisation d'une espèce neutre est un autre moyen de préparer un radical cationique. Si l'énergie absorbée dépasse suffisamment le seuil d'ionisation, alors l'excès d'énergie interne dans le cation permet de peupler des canaux de dissociation soit pendant l'étape d'excitation soit lors de la relaxation. De tels surplus d'énergie interne peuvent être atteints lors d'une ionisation multiphotonique IR (MPI) ou avec un photon VUV-UVX. Dans ces deux cas de figure, nous avons étudié les spectres de fragmentation de la caféine en fonction de l'excès d'énergie interne grâce à un dispositif expérimental permettant de faire interagir les impulsions lasers considérées avec un jet de Caf neutre mis en phase gazeuse à l'aide d'un four. La mesure du spectre de masse résultant de l'ionisation est effectuée par un VMI en configuration temps de vol d'ions.

Régime d'absorption non-linéaire En régime multiphotonique, une molécule absorbe plusieurs photons de manière non-résonnante et lorsque $nh\nu > IP + U_p$ la molécule est ionisée. Pour les biomolécules telles que la caféine, des états dissociatifs sont atteints par une augmentation de l'énergie interne de quelques électronvolts supplémentaires par rapport aux états cationiques [Schwell et al., 2006, Dawley et al., 2014]. Par exemple, dans la purine, le fragment correspondant à la perte de HCN du cycle pyrimidique, qui équivaldrait à la perte de OCNMe dans le cas de la caféine, apparaît avec un excès de 3,25 eV d'énergie interne, soit plus de 2 photons IR. Nous avons mesuré les spectres de masse de la molécule en fonction de l'intensité laser afin d'observer le comportement dissociatif du radical Caf⁺ pour lequel de l'énergie interne est ajoutée progressivement (dispositif expérimental de la Partie 4.2). La figure 4.8.a montre le spectre de masse de la caféine pour l'intensité laser maximale (60 mW) et nous observons que les fragments principaux sont, dans l'ordre, CH₃⁺ (m/z = 15), H⁺, CO⁺ (m/z = 28), F67 (m/z = 67), F82 (m/z = 82) et F109 (m/z = 109). La figure 4.8.b montre le rendement de ces fragments normalisé par celui de la Caf⁺ en fonction de l'intensité laser. Cela permet d'extraire le rapport de non-linéarité (n) entre la production de Caf⁺ et les autres fragments, en admettant que : $S_{frag} = I_{IR}^{n+m}$, où $m = 6$ pour ioniser la Caf étant donné que son potentiel d'ionisation est voisin de 8,25 eV. Ainsi, nous obtenons $n \approx 1$ pour les fragments larges (F67, F82, F109), $n \approx 2$ pour CO⁺, $n \approx 3$ pour CH₃⁺ et $n \approx 5$ pour H⁺. Cela signifie que les courbes de dissociation des fragments de grandes tailles sont atteignables avec peu d'énergie interne supplémentaire alors que pour éjecter les groupes méthyl ou les atomes d'hydrogène il faut une non-linéarité importante (9 ou 11 en tout). Notons aussi que la charge positive reste sur le fragment qui se détache de la Caf⁺, ce qui peut être visualisé comme si l'impulsion IR servait de « ciseau » à l'échelle moléculaire. De plus, la figure 4.8.c montre le rendement des différents canaux ($T_{ion,i}$) en fonction de l'intensité laser, ce qui correspond à la normalisation par la somme des signaux d'ions détectés : $T_{ion,i} = \frac{S_{ion,i}}{\sum_{ion \in Caf} S_{ion,i}}$. Nous observons que (i) le taux de population du canal Caf⁺ diminue progressivement avec l'intensité laser, (ii) les taux de population des fragments de grandes tailles saturent rapidement autour de P = 30, 40 et 50 mW respectivement pour F109, F82 et F67, (iii) les canaux de CH₃⁺ et CO⁺ commencent à saturer pour 60 mW et (iv) seul des canaux menant à H⁺ restent « libres » d'être peuplés avec une intensité encore plus élevée. Ce comportement est représentatif d'une distribution stratifiée des courbes dissociatives menant, de bas en haut sur une échelle d'énergie, à des fragments de plus en plus petits.

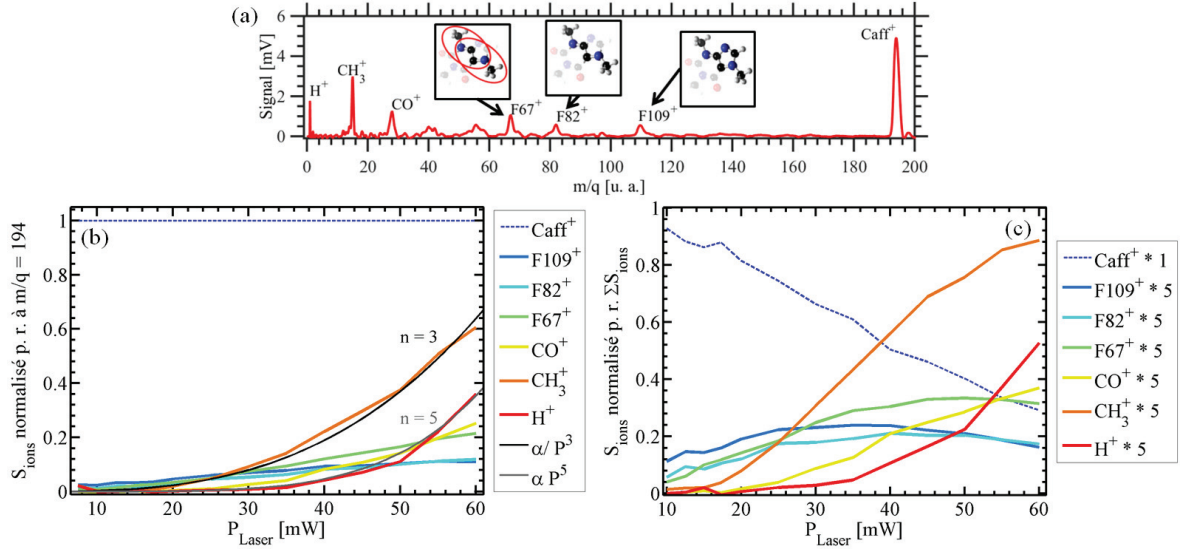


FIGURE 4.8 – (a) Spectre de masse de la caféine pour $P_{IR} = 60$ mW. Évolution du signal des différents ions principaux en fonction de l'intensité laser en re-normalisant (b) par rapport au signal d'ion parent et (c) par rapport à la somme des ions produits.

Régime d'excitation à un photon UVX Nous avons utilisé des impulsions UVX produites par HHG afin de déterminer le motif de fragmentation résultant d'une excitation suffisamment énergétique pour ioniser et dissocier le radical suite à l'absorption d'un seul photon. L'énergie centrale pour une HHG dans le xénon (resp. krypton) est de l'ordre de 25 eV (resp. 31 eV). La figure 4.9.a montre un spectre typique du rendement des différents ions détectés pour une interaction avec des impulsions UVX générées dans Xe (bleu) ou dans Kr (rouge). Dans les deux cas de figure, nous observons que la Caff⁺, et les fragments F109, F82 et F67 sont les espèces ioniques majoritaires et ces rapports de branchement semblent bien suivre la tendance décrite dans [Feyer et al., 2009a]. Cela signifie que la charge positive se localise préférentiellement sur les fragments de grandes tailles asymptotiquement, i.e. à longue échelle de temps après l'ionisation. En comparaison avec le régime non-linéaire, nous observons les mêmes fragments mais avec des rapports d'intensités différents. Par exemple, le signal de CH₃⁺ est beaucoup moins intense dans le cas d'une ionisation UVX qu'en MPI IR. Ce comportement est intéressant car l'énergie moyenne des photons UVX (25 eV dans le Xe) est supérieure de 8 eV à une énergie équivalente à 11 photons IR (17,05 eV) qui correspond à la non-linéarité suffisante pour produire H⁺. Nous pourrions donc nous attendre à peupler plus efficacement les courbes de dissociations menant aux petits fragments en injectant une énergie plus importante. Nous pouvons supposer que ce comportement inattendu est donc lié à la dynamique de localisation de la charge suivant l'ionisation UVX puisque la vision énergétique/statistique n'est, a priori, pas envisageable. Dans le cas de l'IR, surtout les orbitales de valence externes vont pouvoir être ionisées (HOMO, HOMO-1) alors que l'ionisation UVX est en mesure de coupler des états de valence interne avec des états cationiques à fort comportement multiélectronique. La localisation moyenne de la charge positive initiale est intrinsèquement liée au processus d'ionisation et son évolution semble induire une population différente des canaux de fragmentation. En outre, nous constatons qu'en augmentant l'énergie de photon UVX (HHG dans le Kr) le taux de petits fragments ($m/z < 60$) augmente jusqu'à atteindre

un facteur 4 pour le CH_3^+ (Fig. 4.9.b) tout en dépeuplant les canaux menant aux fragments de grandes tailles. Contrairement à la remarque précédente, ce comportement s'inscrit plutôt dans une logique d'ouverture de canaux de fragmentation en lien avec une augmentation de l'énergie interne.

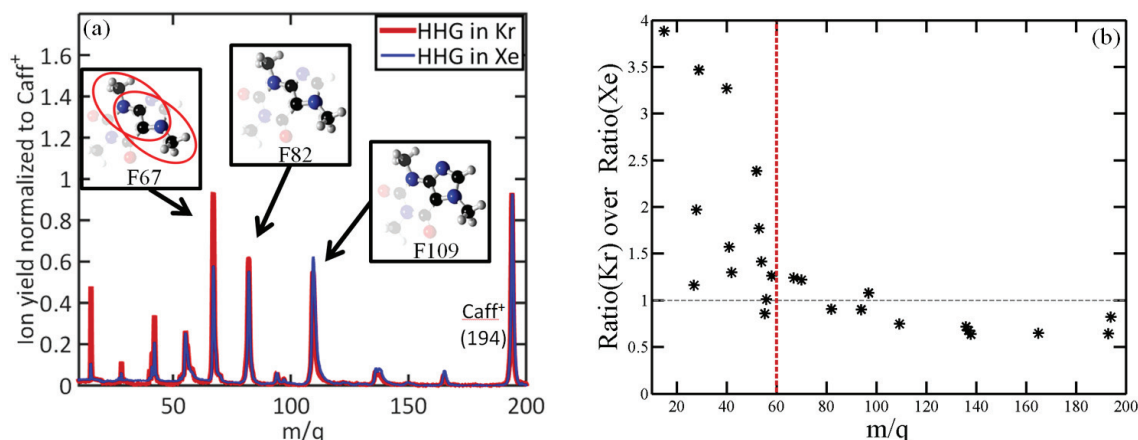


FIGURE 4.9 – (a) $S_{ion,i}$ pour une HHG dans Xe (bleu) et dans Kr (rouge) normalisé par rapport à l'ion parent. (b) Rapport des taux de rendements HHG(Kr)/HHG(Xe) pour chaque fragment considéré. En dessous de $m/z = 60$ ce rapport est supérieur à 1 et atteint 4 dans le cas du CH_3^+ .

La fragmentation induite par UVX est donc caractérisée par une charge positive majoritairement localisée sur un côté de la molécule de caféine mais elle est aussi sensible à l'excès d'énergie interne. Notons que, pour cette famille de biomolécules, le seuil de double ionisation est situé autour de 23 eV mais le dication n'est observable que sous forme de trace [van der Burgt et al., 2015]. Autrement dit, ici, les photons UVX utilisés dépassent ce seuil et induisent des chemins de fragmentation complexes révélateurs du processus d'ionisation et donc de la localisation initiale de la charge.

4.3.2.3 Fragmentation déclenchée adiabatiquement ou verticalement

Notre approche nous a permis d'étudier la fragmentation du radical Caf^+ induite par excitation adiabatique (CID) ou verticale (MPI IR/UVX). Dans le premier cas, de l'énergie est injectée progressivement dans les degrés de liberté nucléaire du cation Caf^+ préparé par voie chimique. Les fragments produits par CID correspondent ainsi aux endroits où, statistiquement, les liaisons cassent « facilement », autrement dit, où les liaisons sont les plus faibles. D'après la mesure en CID, la dissociation majoritaire correspond la perte d'un hydrogène situé à côté de la zone où la charge positive a été préparée initialement. Dans le deuxième cas, l'impulsion laser fournit instantanément suffisamment d'énergie électronique pour ioniser et fragmenter la molécule. En fonction des états ionisés (valence externe ou interne), le surplus d'énergie électronique est transféré aux noyaux et la fragmentation résulte des états dissociatifs peuplés pendant l'ionisation ou la relaxation. De manière surprenante, les canaux menant au fragment F193 sont faiblement peuplés pour les deux types d'ionisation verticale alors qu'en CID cette contribution est dominante. De plus, les fragments résultant d'une seconde étape de CID sur F193 (soit les fragments F120, F122 et F149), n'existent pas lorsque le radical est photo-préparé. L'expérience de CID, réalisée sur un

radical préparé chimiquement, suggère donc que l'ionisation initiale et le mouvement de la charge positive sur le squelette pourrait avoir un rôle non-trivial pour la fragmentation subséquente. En d'autre terme, la Caf^+ photo-préparée suivra des chemins de fragmentation dirigés par l'excès d'énergie et le positionnement en temps réel de la charge. Pour avoir une meilleure idée du rôle de la lacune introduite lors d'une ionisation UVX, nous avons examiné l'évolution du motif de fragmentation sur des échelles de temps femtosecondes à l'aide d'un schéma de type UVX-pompe IR-sonde.

4.3.3 Spectrométrie de masse résolue en temps en pompe-sonde UVX-IR dans la caféine

Pour résoudre les dynamiques sous-jacentes à la photoionisation UVX, nous avons mesuré le rendement des ions émis lors de l'interaction de la caféine en phase gazeuse avec des impulsions UVX et des impulsions IR retardées temporellement.

4.3.3.1 Dispositif et protocole expérimental

L'expérience a été réalisée sur la ligne de lumière SERAPIDE qui débute par un laser femtoseconde amplifié délivrant des impulsions de 25 fs dans l'IR ($\lambda_0 = 800$ nm) avec une énergie de 2 mJ à un taux de répétition de 10 kHz. Les impulsions sont ensuite post-compressées dans une fibre creuse (1 mJ, 6 fs en sortie) puis entrent dans un interféromètre sous ultravide ($P \approx 10^{-7}$ mbar). Le faisceau est partagé en deux par un miroir troué et 90% de l'énergie est envoyée vers la chambre HHG et le reste va dans le bras IR sur lequel est installée une ligne à retard contrôlée par des piézo-moteurs. L'impulsion UVX produite par HHG est filtrée (filtre Al, Sn ou In de 200 nm d'épaisseur) et recombinaison avec l'impulsion IR, grâce à un miroir troué, puis elles sont toutes les deux focalisées à l'intérieur du VMI de STAZ. Nous avons pu estimer une durée de corrélation croisée entre les deux impulsions de l'ordre de 20 fs et le délai zéro est estimé par technique interférométrique en retirant le filtre du bras UVX. Nous avons donc mesuré le rendement d'ions produits en fonction du délai pompe-sonde grâce au VMI en configuration temps de vol et, à chaque pas de délai (3 fs), le spectre de masse enregistré correspond à une moyenne sur au minimum 200 000 tirs laser et un scan aller-retour sur un intervalle de -80 fs à 200 fs (Fig. 4.10). Nous nous intéresserons au signal deux-couleurs, $\Delta S(t)$ qui correspond au signal total, $S_{UVX+IR}(t)$, auquel le signal en UVX seul, S_{UVX} , et IR seul, S_{IR} , a été soustrait : $\Delta S(t) = S_{UVX+IR}(t) - (S_{UVX} + S_{IR})$.

4.3.3.2 Dynamiques de relaxation ultrarapide

Résultat global et analyse Une carte tridimensionnelle du rendement d'ions deux-couleurs en fonction du délai pompe sonde est présentée dans la figure 4.11. Nous observons clairement que certains fragments montrent une évolution transitoire ultrarapide. En particulier, nous pouvons distinguer deux types de dynamique : une population transitoire, principalement présente dans les petit fragments tels que CH_3^+ ($m/z = 15$), CO^+ (28), H_3CN^+ (29), NCN^+ (40), NCHN^+ (41), et une dépopulation transitoire, majoritairement observable dans les plus gros fragments tels que $(\text{Caf-NCH}_3)^+$ (F165, $m/z = 165$), $\text{C}_5\text{N}_3\text{H}_7^+$ (F109) and $\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_3^+$ (F82). Afin d'extraire la durée de vie de ces dynamiques, nous avons ajusté les mesures par le modèle suivant :

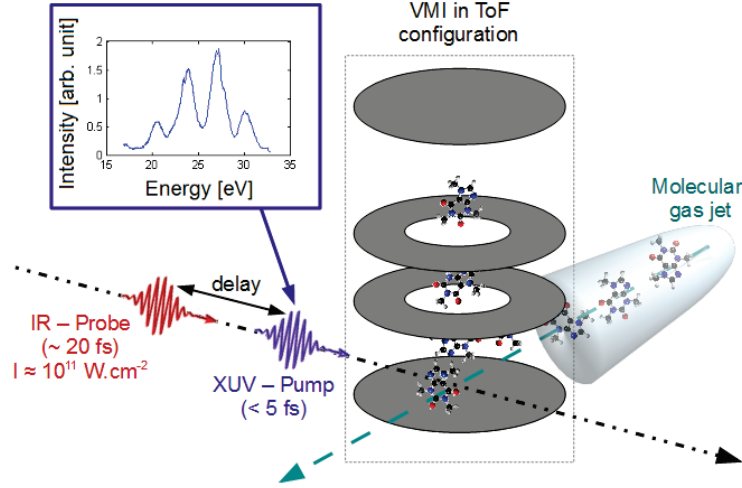


FIGURE 4.10 – Schéma du dispositif pompe-sonde utilisé pour notre étude. Le rendement des ions produits est mesuré en fonction du délai pompe-sonde. Le graphe intérieur montre un spectre UVX typique généré par HHG dans le xénon.

$$S_{ajust}(t) = Gauss(t, \tau_{\chi_{co}}) \otimes (A_{relax} \times f_{relax}(t, t_0, \tau_{relax}) + A_{marche}) \times Heaviside(t - t_0) \quad (4.1)$$

où les paramètres d'ajustement libres sont A_{relax} , t_0 , τ_{relax} , et $\tau_{\chi_{co}}$. *Gauss* représente la gaussienne de corrélation croisée entre les deux impulsions avec une durée FWHM de $\tau_{\chi_{co}}$. *frelax* représente la fonction de déclin exponentiel dont la durée de vie est définie par τ_{relax} . La fonction Heaviside correspond à une délimitation temporelle, lorsque $t > t_0$ (recouvrement temporel maximal des impulsions) pour la fonction *frelax* et à la marche de signal (A_{marche}), représentant le comportement asymptotique. Cette procédure d'ajustement semble bien adaptée aux dynamiques mesurées (cf. Fig. 4.11, Fig.4.12 et Fig.4.13) et nous permet d'extraire des durées de déclin de l'ordre de $\tau_{relax,1} = 39 \pm 4$ fs pour les petits fragments (CH_3^+ , etc.) et $\tau_{relax,1} = 28 \pm 16$ fs pour les gros fragments ($(Caf-NCH_3)^+$ et F109) avec des paramètres de durées de corrélation croisée et de délai zéro quasi-identiques. Notons que la barre d'erreur pour les gros fragments est plus importante car ces fragments sont produits de manière importante en UVX seul et donc le rendement est plus affecté par les fluctuations du flux de photons UVX. Néanmoins, nous pouvons considérer que ces deux types de dynamiques sont liés et devraient avoir une durée équivalente. Cela signifie que la relaxation ultrarapide observée est retranscrite par une modification simultanée de la population de tous les canaux de fragmentation. Elle est déclenchée par la photoionisation UVX, qui peuple des états cationiques, et se traduit par une meilleure efficacité de production des petits fragments de la caféine, grâce à la sonde IR, au détriment du rendement des fragments plus larges, pendant une fenêtre temporelle d'environ 40 fs.

Etudes paramétriques du processus Nous avons examiné les effets de l'intensité IR et de l'énergie moyenne des photons UVX sur le processus observé afin d'avoir une meilleure idée des conditions de cette dynamique de relaxation ultrarapide. Pour les deux études paramétriques réalisées, nous affichons le taux de rendement ionique à deux-couleurs défini par $\Delta S_{Norm}(t) =$

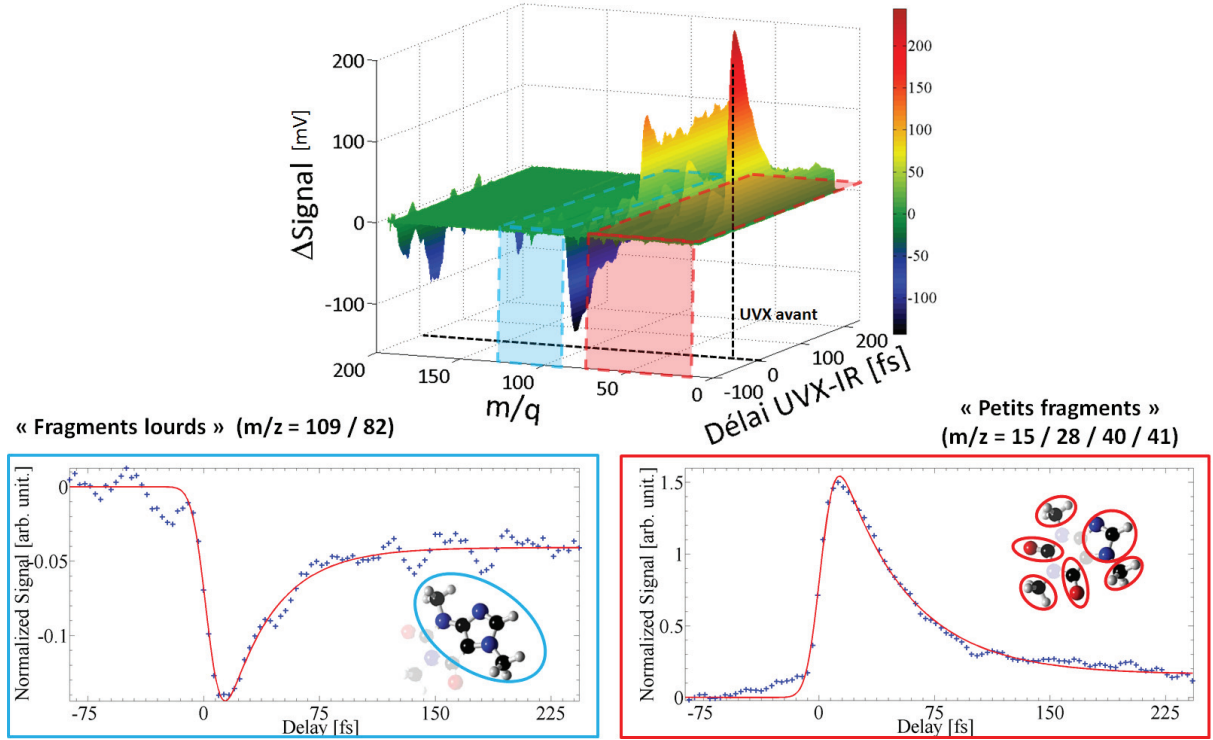


FIGURE 4.11 – Carte tridimensionnelle représentative de l'évolution du signal deux-couleurs pour tous les ions détectés en fonction du délai pompe-sonde. Les gros fragments montrent une dépopulation instantanée suivie d'une dynamique de repopulation opposées à ce qui est observable pour les petits fragments. Les durées de déclin sont extraites des courbes d'ajustement (rouge) données par le modèle (Eq. 4.1).

$\frac{\Delta S(t)}{S_{UVX}+S_{IR}}$. De plus, par souci de clarté, nous ne montrons que les mesures et les courbes d'ajustement de CH_3^+ , mais les informations extraites sont similaires avec les autres fragments.

La première étude concerne la dépendance en intensité IR. Tel qu'il est montré dans la figure 4.12, en augmentant l'intensité IR, l'effet deux-couleurs est amélioré mais la durée de vie du déclin reste inchangée. Autrement dit, le rapport signal sur bruit est meilleur lorsque le flux de photon IR est augmenté mais nous n'observons pas un effet multi-photonique qui pourrait changer significativement l'échelle de temps de relaxation. Cela signifie que l'impulsion IR ne fait que projeter les états cationiques, initialement peuplés et en cours d'évolution, sur des états dissociatifs, plus hauts énergétiquement, sans en modifier la dynamique ou sonder d'autres états qui changeraient les temps observés. De plus, en comparant la valeur absolue de la somme des signaux deux-couleurs positifs ($S_+(t_0) = \sum \Delta S_{i, \text{pop}}(t_0)$), correspondant aux dynamiques de population transitoire, avec celles négatives ($S_-(t_0) = \sum \Delta S_{i, \text{depop}}(t_0)$), correspondant aux dynamiques de dépopulation transitoire, nous pouvons montrer que, en moyenne, $S_+(t_0) > 2 \times S_-(t_0)$. Cela signifie que le nombre de charges positives est doublé lors du processus de sonde, et donc que l'impulsion IR fait passer le seuil de double ionisation aux états cationiques peuplés initialement par l'UVX.

La deuxième étude concerne la dépendance en énergie de photon UVX. En changeant le gaz de génération HHG du xénon au krypton, l'énergie centrale du spectre d'harmoniques UVX est déplacée de 25 à 31 eV ce qui permet d'ioniser des états électroniques plus profonds et augmente

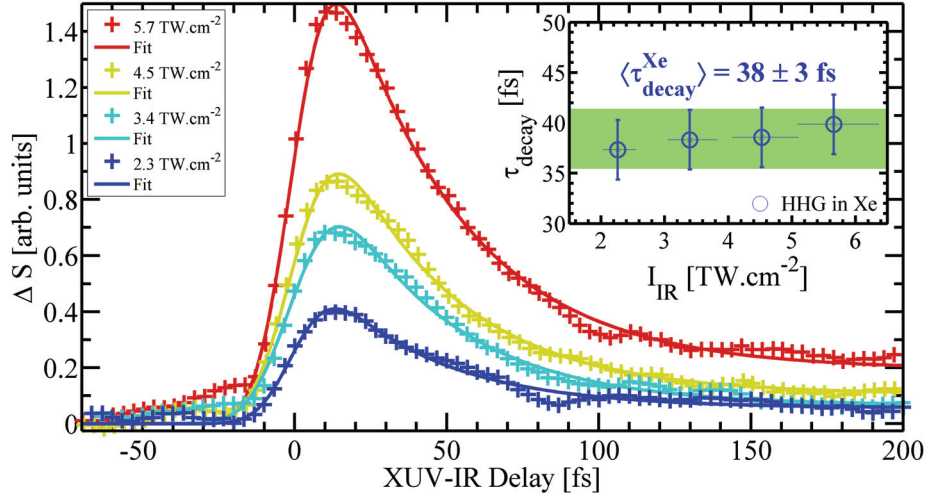


FIGURE 4.12 – Dépendance du signal deux-couleurs en fonction de l'intensité IR. L'évolution du maximum de signal ne semble pas dépendre d'une non-linéarité et le graphe intérieur montre que les durées de vie extraites restent similaires pour l'intervalle d'intensité utilisée.

l'énergie interne injectée dans la Ca^+ . Tel qu'il est montré dans la figure 4.13, la photo-excitation de la Caf avec des impulsions plus énergétiques induit une diminution du taux de signal deux-couleurs mais ne change pas la durée du déclin, dans la barre d'erreur affichée. Ainsi, la dynamique ultrarapide des canaux de fragmentation n'est déterminée que partiellement par l'excès d'énergie injecté par l'impulsion pompe et semble plus efficace pour des énergies UVX plus basses (< 25 eV).

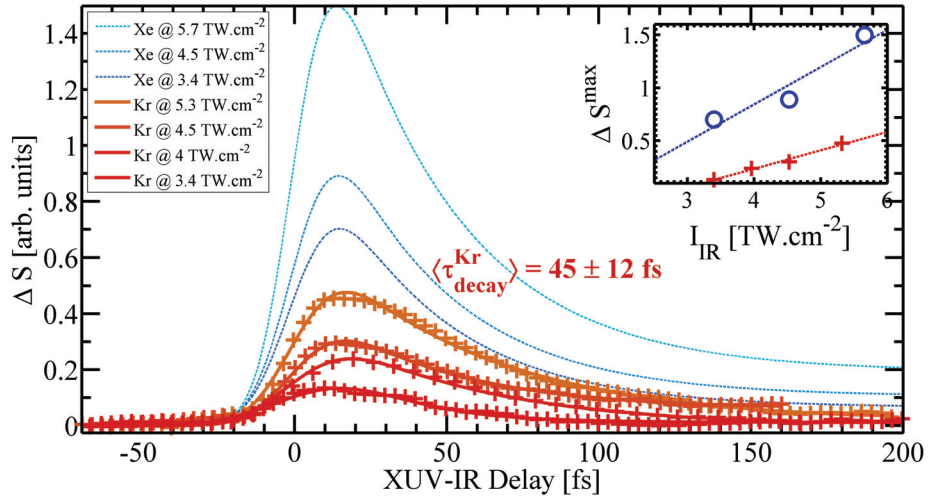


FIGURE 4.13 – Dépendance du taux de signal deux-couleurs en fonction du gaz de génération HHG. Une énergie plus haute n'améliore pas l'efficacité du processus mais les durées de vie extraites restent similaires.

4.3.4 Interprétation avec apport théorique

Le scénario global décrit donc un état transitoire du radical photo-préparé ayant une durée de 40 fs durant laquelle les petits fragments peuvent être créés plus simplement par la sonde IR au détriment des canaux de dissociation des fragments plus gros. Puisque l'augmentation de l'énergie interne n'affecte pas cet état transitoire, cela montre que des liaisons particulières sont affaiblies pendant quelques dizaines de femtosecondes après l'ionisation UVX. Ces liaisons se brisent par l'effet de la sonde qui place le cation excité sur des états dissociatifs, par exemple, au-dessus du seuil de double ionisation. Par analogie à l'expérience de CID, ce scénario semble indiquer une évolution ultrarapide de la localisation de la charge sur le squelette moléculaire. En effet, la charge positive induite par l'UVX pourrait, dans un premier temps, affaiblir la plupart des liaisons moléculaires et il pourrait se produire un couplage efficace des états de la Caf^+ excitée avec des états dissociatifs de petits fragments. Ensuite, la relocalisation progressive de la charge sur un site spécifique de la molécule correspondrait à une repopulation des canaux dissociatifs menant aux fragments plus gros. Le mouvement de la charge pourrait être guidé par une conversion d'énergie interne telle que les couplages non-adiabatiques qui peuvent intervenir sur une échelle de temps femtoseconde. Ces aspects ont été étudiés au niveau théorique dans les paragraphes suivants.

4.3.4.1 Représentation du cation après photo-excitation UVX – Orbitales de Dyson

Dans le but de décrire une photo-excitation énergétique UVX d'un aussi gros système moléculaire, nous avons dû utiliser une approche théorique « many-body » permettant de calculer les états excités au-delà de l'approximation SAE. Pour cela, la structure électronique de l'état fondamental est d'abord optimisée à un niveau CAS-SCF (10,14)/6-31+g(d,p) (Complete Active Space – Self Consistent Field). Ensuite, les états excités du cation doublet sont calculés dans cette géométrie en utilisant la méthodologie CAS moyennée. L'espace actif sélectionné pour le cation est (19, 14), ce qui signifie que toutes les configurations prenant en compte 19 électrons actifs et 14 orbitales choisies peuvent être construites. Ces états multi-configurationnels sont utilisés pour calculer les orbitales de Dyson entre l'état fondamental et le Kème état cationique qui sont définies par : $\phi_{GS-K}^D = \sqrt{N} \int \Psi_K^{cation} \Psi_{GS}^{neutre} dr_1 \dots dr_{N-1}$ et qui représentent le recouvrement entre la fonction d'onde de l'état initial (Ψ_{GS}^{neutre}) et celle de l'état cationique K (Ψ_K^{cation}). Nous pouvons ensuite calculer l'amplitude de population des états excités K , grâce aux orbitales de Dyson et dans l'approximation de l'ionisation soudaine, en les définissant par :

$$c_K(\epsilon) = \int \langle \Psi_K^{cation}, \epsilon_{K,\Omega} | V | \Psi_{GS}^{neutre} \rangle d\hat{\Omega} = -e\sqrt{2}\mathbf{E} \int \langle \phi_{GS-K}^D | \mathbf{r} | \epsilon_{K,\Omega} \rangle d\hat{\Omega} \quad (4.2)$$

où $|\epsilon_{K,\Omega}\rangle$ est la fonction d'onde de l'électron et Ω l'angle solide servant de variable d'intégration de l'espace. Ces amplitudes dépendent de la fréquence du champ électrique, i.e. de l'énergie de photon et la figure 4.14.a montre le résultat du calcul de celles-ci pour 3 énergies de photon différentes ($E_1 = 15$ eV, $E_2 = 18$ eV et $E_3 = 20$ eV). Dans les 3 cas, nous observons une superposition d'états dominée par la population des états 2 (pour E_1 et E_2), 4 (pour E_1 , E_2 et E_3) et 12 (pour E_2 et E_3). Les orbitales de Dyson correspondantes sont tracées dans la figure 4.14.b et ont la caractéristique d'être délocalisées sur tout le squelette moléculaire avec une symétrie de type σ . Ce calcul multi-configurationnel montre que tout type d'énergie UVX tend à créer une charge positive fortement

délocalisée. Par conséquent, il soutient notre interprétation issue de l'observation expérimentale : une charge délocalisée est produite par la photoionisation UVX puisque le spectre est assez large (10 eV autour de l'énergie centrale) permettant un affaiblissement de toutes les liaisons.

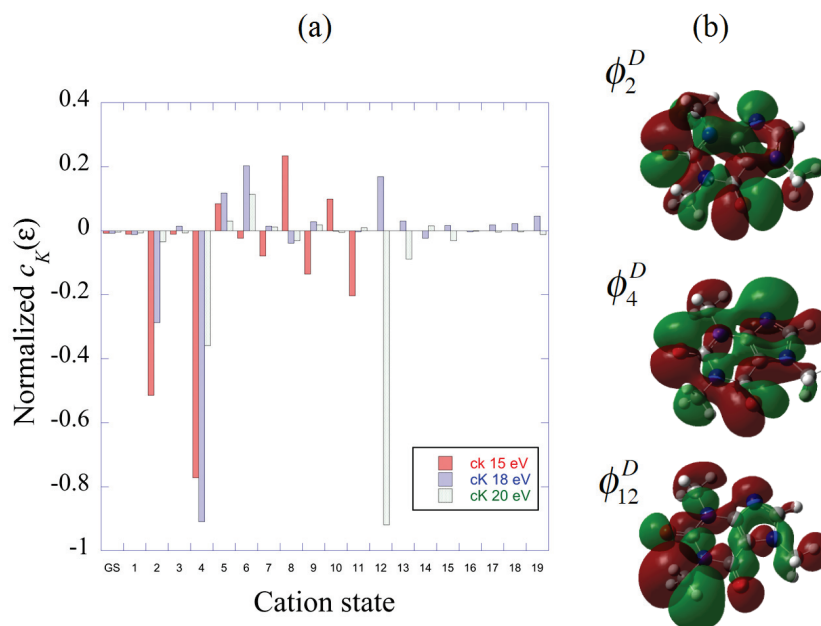


FIGURE 4.14 – (a) Amplitude de population des états excités pour 3 énergies de photon, montrant que les état 2, 4 et 12 sont les plus peuplés. (b) Isosurface des orbitales de Dyson associée à ces états ($0.005\text{\AA}^{-3}$).

4.3.4.2 Dynamique de relaxation

Le calcul des orbitales de Dyson appuie l'idée que le cation produit par photoionisation UVX est dans une superposition d'états cationiques excités où la charge positive est délocalisée sur l'ensemble du squelette moléculaire. Par un ajout instantané d'énergie électronique, i.e. par absorption de la sonde IR, la molécule a la possibilité de se dissocier au niveau de toutes les liaisons, ce qui entraîne une augmentation de la production de petits fragments. Ce processus de fragmentation résulte d'un couplage efficace entre la fonction d'onde des états excités et celle des états dissociatifs. Le temps de vie de la dynamique est d'environ 40 fs ce qui ne laisse pas le temps d'avoir des relaxations induites par couplages radiatifs, qui sont plutôt ps ou ns. En revanche, les couplages non-adiabatiques peuvent intervenir sur cette échelle de temps et permettent de transférer rapidement l'énergie électronique vers les degrés de liberté nucléaires. La molécule de caféine étant très complexe (4 éléments différents, 74 électrons de valence, aucun axe de symétrie), la simulation numérique de tels couplages au niveau quantique apparait comme un défi théorique et, qui plus est, nécessiterait d'être interprété avec précaution. Néanmoins, nous avons simulé une trajectoire semi-classique moyennée, modélisant le comportement de relaxation précédent, grâce à la TDDFT dans sa formulation en espace réel et temps réel. Cela permet de considérer quantiquement la densité électronique sous excitation UVX tout en traitant classiquement la dynamique nucléaire. Plus spécifiquement, la partie électronique du système a été traitée au niveau TDDFT avec la fonctionnelle LDA (ce qui implique déjà des temps de calculs élevés), le

mouvement nucléaire a été traité classiquement (dynamique Ehrenfest) et l'impulsion UVX a été simulée par un train d'impulsions attosecondes compris à l'intérieure d'une enveloppe gaussienne (FWHM = 5 fs) et d'énergie centrale égale à 30 eV. La boîte de simulation est constituée d'une somme de sphères de 11 Å centrées sur chaque atome dont la maille est de 0,18 Å. Un potentiel absorbant au bord permet de prendre en compte l'ionisation du système. La simulation est effectuée sur 80 fs avec un pas temporel de 0,8 as et nous considérons la densité électronique 2D dépendant du temps, $\rho_{2D}(\vec{r},t)$, qui correspond à l'intégration de la densité électronique 3D suivant l'axe perpendiculaire au plan de la molécule⁷. Dans la figure 4.15, nous comparons les différences de densité électronique 2D résultant de deux calculs : sans mouvement nucléaire, $\rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},t)$, et avec mouvement nucléaire, $\rho_{2D}^{Full}(\vec{r},t)$, en les définissant comme :

$$\Delta\rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},t) = \rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},t) - \rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},0) \quad (4.3)$$

$$\Delta\rho_{2D}^{Full}(\vec{r},t) = \rho_{2D}^{Full}(\vec{r},t) - \rho_{2D}^{Noyauxseul}(\vec{r},t) \quad (4.4)$$

où $\rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},0)$ correspond à la densité électronique 2D initial et $\rho_{2D}^{Noyauxseul}(\vec{r},t)$ correspond à la densité électronique dépendant du temps lorsque uniquement le mouvement nucléaire est considéré (pas de laser). Notons que dans le calcul de $\Delta\rho_{2D}^{Full}$, la géométrie initiale de la molécule n'est pas exactement à l'équilibre, ce qui implique que le mouvement nucléaire s'active aussi parce que le système cherche à minimiser son énergie classiquement. Autrement dit, même sans considération du champ laser UVX, la densité électronique est déjà entraînée par le mouvement des noyaux cherchant la position d'équilibre (phénomène visible dans $\rho_{2D}^{Noyauxseul}(\vec{r},t)$). Ainsi, dans l'Eq. 4.4, la soustraction de $\rho_{2D}^{Noyauxseul}$ dépendant du temps est nécessaire puisque nous ne voulons garder que le mouvement de la densité électronique induit par les couplages non-adiabatiques. Premièrement, nous observons que, lorsque le champ électrique est présent, i.e. durant les premières femtosecondes, la densité électronique suit les variations ultrarapides du champ dans les deux cas et, par exemple, la première image de la figure 4.15 montre un moment où le champ électrique est dirigé vers le coin en haut à gauche. Ensuite, pendant les 20 premières fs, les évolutions de $\Delta\rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},t)$ et $\Delta\rho_{2D}^{Full}(\vec{r},t)$ sont chaotiques et diffèrent progressivement. Après environ 25 fs, $\Delta\rho_{2D}^{Full}(\vec{r},t)$ semble s'ordonner alors que pour $\Delta\rho_{2D}^{Laserseul}(\vec{r},t)$ l'évolution est encore très chaotique. Cet ordre apparent peut être interprété comme un piégeage de la charge à certains endroits de la molécule. La trajectoire semi-classique moyenne suivie illustre donc que les faibles déformations du squelette de la caféine, induites par un transfert d'énergie électronique vers les noyaux, permettent de piéger la charge positive sur la Caf⁺ en quelques dizaines de femtosecondes après l'ionisation UVX. Ce piégeage se traduirait donc par une re-population d'états excités pour lesquels le couplage IR avec les états dissociatifs menant aux petits fragments est inefficace. La théorie utilisée reste encore imprécise pour résoudre les dynamiques observées et bien que le résultat de cette simulation soit très intéressant, il ne se veut pas pour autant prédictif sur la forme de la densité électronique ou la localisation exacte de la charge. Un défi théorique serait d'obtenir de telles simulations afin de prévoir la réactivité des radicaux en temps réel après une ionisation UVX.

7. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du code OCTOPUS [Marques et al., 2003] et l'affichage de la densité électronique est effectué grâce à Matlab.

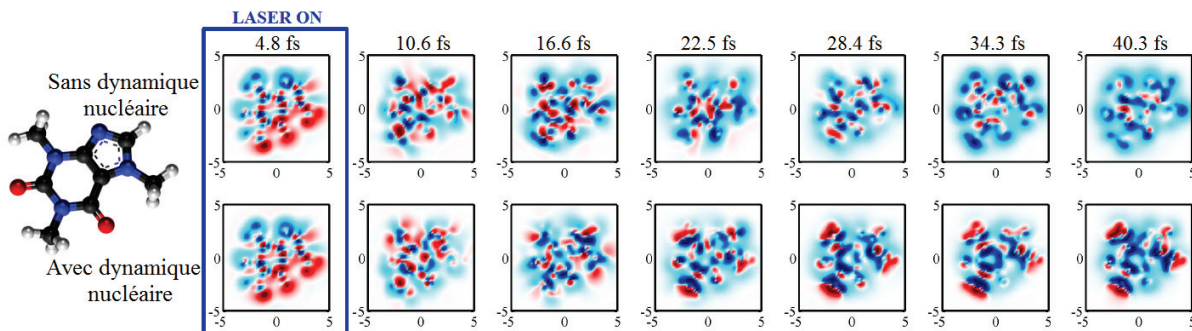


FIGURE 4.15 – Différence de densité électronique 2D dépendant du temps normalisée : la couleur rouge indique un excès de charge négative ($\Delta\rho_{2D} > 0$), la couleur bleu indique une lacune électronique ($\Delta\rho_{2D} < 0$). De plus, les cadres du haut correspondent au cas sans dynamique nucléaire (défini par l'équation 4.3) et les cadres du bas correspondent au cas avec dynamique nucléaire (défini par l'équation 4.4). Le calcul prenant en compte la dynamique nucléaire montre que la charge est piégée au bout de quelques dizaines de femtosecondes.

4.3.5 Discussion autour du contrôle de la charge dans un radical

Nous avons étudié et comparé trois moyens de créer et de fragmenter un radical et nous nous sommes particulièrement intéressés aux dynamiques ultrarapides liées à la photoionisation UVX (Fig. 4.16). Dans les trois cas, la fragmentation nous donne des informations sur la nature des états excités et la localisation de la charge. En CID, celle-ci est contrainte lors de la production en phase liquide du radical et la fragmentation par chauffage des vibrations (ns/ μ s) induit majoritairement la perte d'un hydrogène. En MPI IR, la charge semble se localiser, après fragmentation, sur la périphérie de la molécule et cela se traduit par une forte population non-linéaire et instantanée (fs) des canaux dissociatifs menant à CH_3^+ , H^+ ou CO^+ . En ionisation UVX, la charge positive est initialement délocalisée sur toute la molécule puis elle se relocalise rapidement, à travers les couplages non-adiabatiques, jusqu'à atteindre les canaux de dissociation des fragments plus grands. Néanmoins, pendant un intervalle temporel d'environ 40 fs, il est possible d'agir sur l'issue de la réaction enclenchée par l'UVX. L'ajout d'IR a pour effet de coupler les états excités avec les états dissociatifs (certainement doublement ionisés) menant aux petits fragments. Ici, la charge affaiblit l'ensemble des liaisons puisqu'il n'y a pas d'états excités sélectionnés préférentiellement étant donné la largeur du spectre UVX. La population des états excités semble néanmoins différente en fonction de l'énergie moyenne du spectre UVX et nous avons envisagé de tester d'autres intervalles d'énergie en utilisant des filtres différents (In, Sn). Par exemple, nous aurions pu photo-exciter la caféine spécifiquement autour des résonances 2s des atomes de carbone des méthyls de la caféine (~ 23 eV [Feyer et al., 2009a]) afin de comprendre si le rendement de CH_3^+ est modifié. La sélectivité des états excités offrirait la possibilité d'induire des dynamiques de relocalisation différentes permettant ainsi de contrôler la réactivité en temps réel de la molécule. Si cette étape est atteinte, cela nous permettrait de produire des radicaux avec des sites de réaction spécifique qui ne sont pas accessibles par la chimie classique. En outre, la localisation de la charge, produite par une excitation UVX spécialement conçue, pourrait induire un placement de charge localisé qui se traduirait par une fragmentation sélective avec l'utilisation d'une impulsion IR supplémentaire comme un ciseau moléculaire. Ce type d'application aurait un impact considérable pour le séquençage de biomolécules telles les polypeptides où l'étude de

la fragmentation est utilisée pour retrouver leur structure complexe.

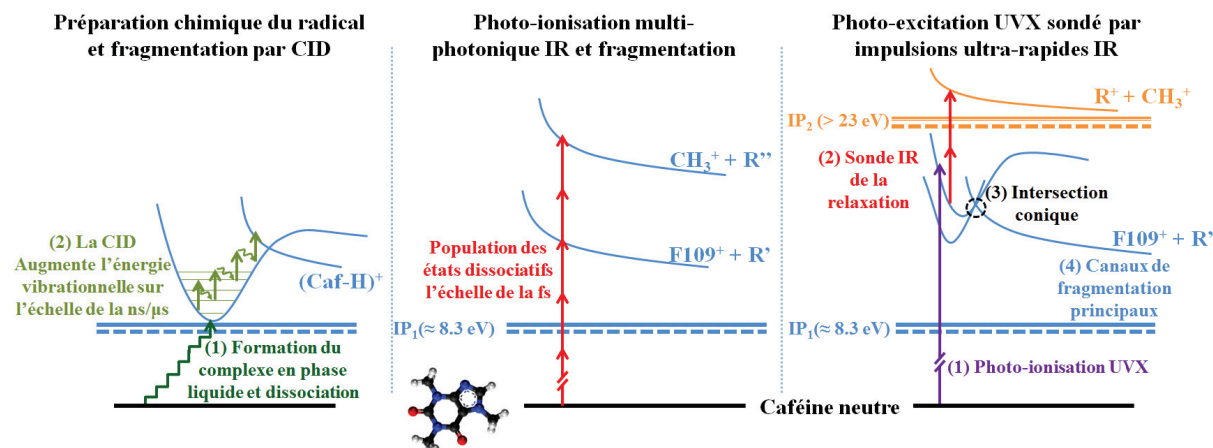


FIGURE 4.16 – Schéma bilan de l'étude.

4.3.6 Conclusions et perspectives

La dissociation d'une molécule complexe excitée est souvent pensée comme un processus statistique qui est déterminé par l'excès d'énergie interne permettant de franchir des barrières de potentiel menant aux fragments. Notre étude, dans son intégralité, démontre, qu'au-delà des considérations statistiques, la localisation de la charge sur l'espèce cationique joue un rôle non-trivial dans le processus de fragmentation. L'expérience de spectrométrie de masse résolue en temps sur la caféine photo-excitée par UVX marque un point de départ crucial pour la compréhension des processus de localisation cohérente et ultrarapide de la charge dans les biomolécules. De plus, elle permet d'explorer des méthodes théoriques pour le moment encore peu utilisées dans la communauté, sachant que la simulation entièrement quantique du processus pour un aussi grand système n'existe pas. Ce type d'étude devra naturellement évoluer vers des expériences réalisées en covariance ou coïncidence afin d'examiner les relations entre les fragments puis d'estimer les niveaux électroniques mis en jeu pendant le processus. Sur le plan théorique, l'observable de fragmentation serait un outil très intéressant à développer afin d'explorer les relations entre les états hautement excités, l'excès d'énergie interne, les couplages non-adiabatiques et la population des canaux de dissociation. La caféine photo-préparée indique vraisemblablement la possibilité d'une relocalisation ultrarapide de la charge qui pourrait être contrôlée pour modifier sa réactivité en temps réel. Ce type de processus ne semble pas être cantonné uniquement à la caféine et nous avons observé des dynamiques induites par UVX dans l'uracile ou la thymine avec des échelles de temps très similaires (Fig. 4.17). Ces dynamiques restent complexes à observer comme le montrent les fluctuations du signal mesuré. Néanmoins, il se peut aussi que la cohérence de l'excitation soit mieux conservée dans un plus petit système induisant alors des fluctuations du signal non compréhensibles pour le moment. Des processus tels les oscillations de charge créées par la corrélation électronique peuvent s'ajouter au signal total et se traduire par des variations de probabilité d'ionisation. De tels aspects seront explorés dans les années à venir avec la stabilisation des dispositifs expérimentaux et l'amélioration de la résolution temporelle.

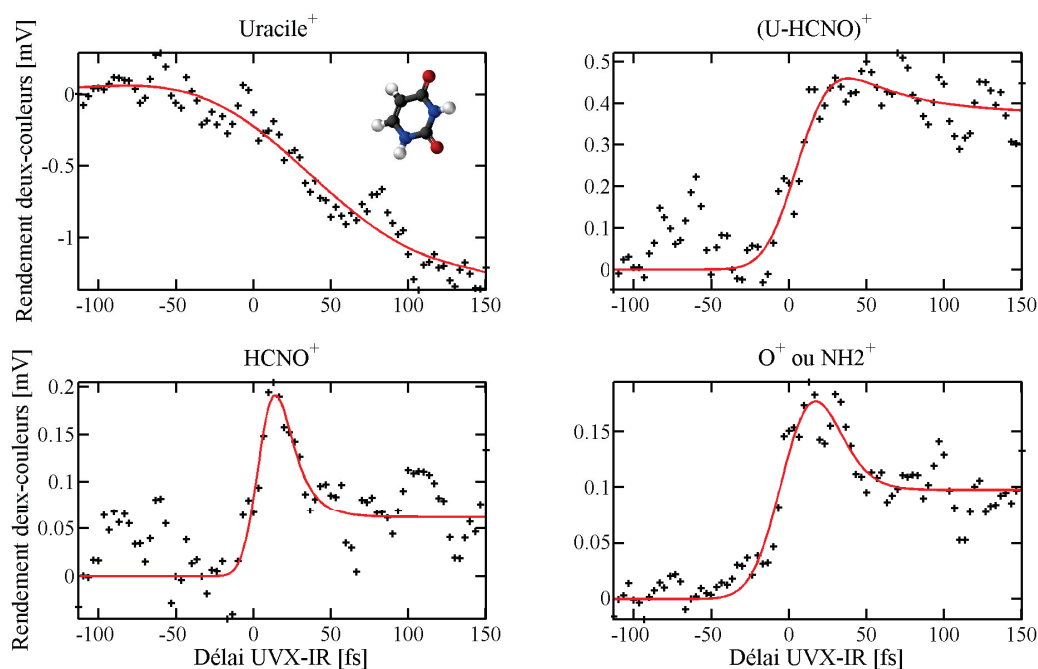


FIGURE 4.17 – Résultats préliminaires dans des fragments de l'uracile. Certains canaux montrent des dynamiques relaxation ultrarapide et d'autres canaux semblent évoluer sur des échelles de temps plus longues.

Bilan sur la photo-excitation de molécules biologiques

Le vivant fonctionne grâce à une machinerie moléculaire complexe dans laquelle les mécanismes photo-induits jouent un rôle considérable. La photo-excitation est, par exemple, à la base du mécanisme essentiel de la photosynthèse. Au-delà de cet aspect, la photo-excitation par impulsions ultra-courtes de molécules d'intérêt biologique permet d'étudier les processus mettant en jeu des états électroniques excités de manière cohérente avant l'intervention de mécanismes statistiques. La compréhension de cette cohérence nécessite d'isoler le système moléculaire car, pour le moment, les contributions cohérentes provenant de multiples sites d'une macromolécule biologique seraient trop complexes à interpréter. Notre première étude « statique » des états de Rydberg dans l'uracile, la thymine, la cytosine et la caféine illustre la multiplicité de ces états excités et permet de dresser une première classification de ceux-ci en faisant ressortir des comportements similaires entre ces biomolécules au squelette semblable telle que la localisation de la densité autour des atomes d'hydrogène. Notre seconde étude « dynamique » du radical de caféine photo-préparé par impulsions UVX a révélé la présence d'un état transitoire ultra-court de la caféine super-excitée qui illustre le rôle de la localisation de la lacune créée dans le processus de fragmentation. L'activation des processus de fragmentation se fait évidemment par le mouvement nucléaire qui a été induit par des couplages non-adiabatiques présents à cause d'un excès d'énergie électronique injecté par l'impulsion UVX. Cette étude nous montrerait donc le lien entre cohérence et décohérence des états excités et nous interpellerait sur la possibilité de mémoire de cette décohérence. Cet aspect semble être la clé d'un contrôle femtoseconde de la charge des espèces radicalaires permettant de former des espèces chimiques nouvelles. La réalisation d'expériences sur des échelles de temps encore plus courtes serait aussi un moyen de comprendre les premiers moments de la

cohérence injectée dans un système moléculaire par des impulsions laser ultracourtes. Le défi de ce type d'étude est principalement d'ordre technologique puisque l'échelle de temps attoseconde nécessite des développements de stabilisation, de contrôle de faisceau, et de contrôle spectral quasi-métrologique. D'autre part, la comparaison avec la théorie nécessiterait que, sur le plan expérimental, les biomolécules soient produites avec un contrôle plus avancé (choix des conformères, température, alignement) et ce projet est particulièrement envisagé dans l'équipe afin d'explorer des molécules plus complexes triées et sélectionnées structurellement.

Bibliographie

- [Allouche., 2011] Allouche., A. R. (2011). Gabedit a graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.*, 32 :174–182.
- [Alonso et al., 2013] Alonso, J. L., Vaquero, V., Pena, I., Lopez, J. C., Mata, S., and Caminati, W. (2013). All five forms of cytosine revealed in the gas phase. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 :2331–2334.
- [Barbatti et al., 2010] Barbatti, M., Aquino, A. J. A., Szymczaka, J. J., Nachtigallova, D., Hobzac, P., and Lischka, H. (2010). Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases. *PNAS*, 107 :21453–21458.
- [Barillot., 2013] Barillot., T. (2013). Propriétés statiques et dynamiques électroniques ultrarapides dans les molécules carbonées, du régime linéaire au non-linéaire. *Thèse de doctorat*.
- [Belshaw et al., 2012] Belshaw, L., Calegari, F., Duffy, M. J., Trabattoni, A., L. Poletto, M. N., and Greenwood., J. B. (2012). Observation of ultrafast charge migration in an amino acid. *J. Chem. Phys. Lett.*, 3 :3751–3754.
- [Bera et al., 2010] Bera, P. P., Nuevo, M., Milam, S. N., Sandford, S. A., and Lee., T. J. (2010). Mechanism for the abiotic synthesis of uracil via UV-induced oxidation of pyrimidine in pure H₂O ices under astrophysical conditions. *J. Chem. Phys.*, 133 :104303.
- [Bera and Schaefer., 2005] Bera, P. P. and Schaefer., H. F. (2005). (G-H)[•]-C and G-(C-H)[•] radicals derived from the guanine cytosine base pair cause DNA subunit lesions. *PNAS*, 102 :6698–6703.
- [Boudaïffa et al., 2000] Boudaïffa, B., Cloutier, P., Hunting, D., Huels, M. A., and Sanche., L. (2000). Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons. *Science*, 287 :1658.
- [Bravaya et al., 2010] Bravaya, K. B., Kostko, O., Dolgikh, S., Landau, A., Ahmed, M., and Krylov., A. I. (2010). Electronic structure and spectroscopy of nucleic acid bases : Ionization energies, ionization-induced structural changes, and photoelectron spectra. *J. Phys. Chem. A*, 114 :12305–12317.
- [Calegari et al., 2014] Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., Camillis, S. D., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martín, F., and Nisoli., M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346 :336–339.
- [Callahan et al., 2011] Callahan, M. P., Smith, K. E., Cleaves, H. J., Ruzicka, J., Stern, J. C., Glavin, D. P., House, C. H., and Dworkin., J. P. (2011). Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *PNAS*, 108 :13995–13998.
- [Cardoza et al., 2008] Cardoza, J. D., Rudakov, F. M., and Weber., P. M. (2008). Electronic spectroscopy and ultrafast energy relaxation pathways in the lowest rydberg states of trimethylamine. *J. Phys. Chem. A*, 112 :10736–10743.
- [Cederbaum and Zobeley., 1999] Cederbaum, L. S. and Zobeley., J. (1999). Ultrafast charge migration by electron correlation. *Chem. Phys. Lett.*, 307 :205–210.

- [Chai and Head-Gordon., 2008] Chai, J.-D. and Head-Gordon., M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *PCCP*, 10 :6615.
- [Cheng and Fleming., 2009] Cheng, Y.-C. and Fleming., G. R. (2009). Dynamics of light harvesting in photosynthesis. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 60 :241–262.
- [Chin et al., 2013] Chin, A., Prior, J., Rosenbach, R., Caycedo-Soler, F., Huelga, S. F., and Plenio., M. B. (2013). The role of non-equilibrium vibrational structures in electronic coherence and recoherence in pigment-protein complexes. *Nature Phys.*, 9 :113–118.
- [Collini et al., 2010] Collini, E., Wong, C. Y., Wilk, K. E., Curmi, P. M. G., Brumer, P., and Scholes., G. D. (2010). Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, 463 :644–647.
- [Dawley et al., 2014] Dawley, M. M., Tanzer, K., Cantrell, W. A., Plattner, P., Brinkmann, N. R., Scheier, P., Denifl, S., and Ptasinska., S. (2014). Electron ionization of the nucleobases adenine and hypoxanthine near the threshold : a combined experimental and theoretical study. *PCCP*, 16 :25039.
- [Despré., 2015] Despré., V. (2015). Dynamique électronique à l’échelle attoseconde et femtoseconde en physique moléculaire : une approche ab-initio. *Thèse de Doctorat*.
- [Egawa et al., 2006] Egawa, T., Kamiya, A., Takeuchi, H., and Konaka., S. (2006). Molecular structure of caffeine as determined by gas electron diffraction aided by theoretical calculations. *J. Mol. Struct.*, 825 :151–157.
- [Farrokhpour and Fathi., 2011] Farrokhpour, H. and Fathi., F. (2011). Theoretical study of valance photoelectron spectra of hypoxanthine, xanthine, and caffeine using direct symmetry-adapted cluster/configuration interaction methodology. *J. Comput. Chem.*, 32 :2479.
- [Feyer et al., 2009a] Feyer, V., Plekan, O., Richter, R., Coreno, M., and Prince., K. C. (2009a). Photoion mass spectroscopy and valence photoionization of hypoxanthine, xanthine and caffeine. *Chem. Phys.*, 358 :33–38.
- [Feyer et al., 2009b] Feyer, V., Plekan, O., Richter, R., Coreno, M., Vall-llosera, G., Prince, K. C., Trofimov, A. B., Zaytseva, I. L., Moskovskaya, T. E., Gromov, E. V., and Schirmer., J. (2009b). Tautomerism in cytosine and uracil : An experimental and theoretical core level spectroscopic study. *J. Phys. Chem. A*, 113 :5736–5742.
- [Fleming et al., 2011] Fleming, G. R., Huelga, S. F., and Plenio., M. B. (2011). Focus on quantum effects and noise in biomolecules. *New Journal of Physics*, 13 :115002.
- [Frisch. and coworkers, 2013] Frisch., M. J. and coworkers (2013). Gaussian 09, revision D.01. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*.
- [Fulfer et al., 2015] Fulfer, K. D., Hardy, D., Aguilar, A. A., and Poliakoff., E. D. (2015). High-resolution photoelectron spectra of the pyrimidine-type nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 142 :224310.
- [Gosselin and Weber., 2005] Gosselin, J. L. and Weber., P. M. (2005). Rydberg fingerprint spectroscopy : A new spectroscopic tool with local and global structural sensitivity. *J. Chem. Phys.*, 109 :4899.
- [Hahn and Stock., 2002] Hahn, S. and Stock., G. (2002). Ultrafast cis-trans photoswitching : A model study. *J. Chem. Phys.*, 116 :1085.

- [Herek et al., 2002] Herek, J. L., Wohlleben, W., Cogdell, R. J., Zeidler, D., and Motzkus, M. (2002). Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417 :533–535.
- [Hodyss et al., 2005] Hodyss, R., Cox, H. A., and Beauchamp, J. L. (2005). Bioconjugates for tunable peptide fragmentation : Free radical initiated peptide sequencing (FRIPS). *JACS*, 127 :12436.
- [Hutchison et al., 2013] Hutchison, C., Ganeev, R. A., Castillejo, M., Lopez-Quintas, I., Zaïr, A., Weber, S. J., McGrath, F., Abdelrahman, Z., Oppermann, M., Martin, M., Lei, D. Y., Maier, S. A., Tisch, J. W. G., and Marangos, J. P. (2013). Comparison of high-order harmonic generation in uracil and thymine ablation plumes. *PCCP*, 15 :12308.
- [Itälä et al., 2013] Itälä, E., Huels, M. A., Rachlew, E., Kooser, K., Hägerth, T., and Kukk, E. (2013). A comparative study of dissociation of thymidine molecules following valence or core photoionization. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 46 :215102.
- [Jia et al., 1995] Jia, Y., Jonas, D. M., Joo, T., Nagasawa, Y., Lang, M. J., and Fleming, G. R. (1995). Observation of ultrafast energy transfer from the accessory bacteriochlorophylls to the special pair in photosynthetic reaction centers. *J. Phys. Chem.*, 99 :6263.
- [Jochims et al., 2005] Jochims, H.-W., Schwell, M., Baumgartel, H., and Leach, S. (2005). Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range. *Chem. Phys.*, 314 :263–282.
- [Kostko et al., 2010] Kostko, O., Bravaya, K., Krylov, A., and Ahmed, M. (2010). Ionization of cytosine monomer and dimer studied by VUV photoionization and electronic structure calculations. *PCCP*, 12 :2860–2872.
- [Krishnan et al., 1980] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., and Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72 :650.
- [Kuleff and Cederbaum., 2007] Kuleff, A. I. and Cederbaum, L. S. (2007). Charge migration in different conformers of glycine : The role of nuclear geometry. *Chem. Phys.*, 338 :320–328.
- [Kuleff et al., 2013] Kuleff, A. I., Lünemann, S., and Cederbaum, L. S. (2013). Electron-correlation-driven charge migration in oligopeptides. *Chem. Phys.*, 414 :100–105.
- [Kuthirummal and Weber., 2003] Kuthirummal, N. and Weber, P. M. (2003). Rydberg states : sensitive probes of molecular structure. *Chem. Phys. Lett.*, 378 :647–653.
- [Lehr et al., 2005] Lehr, L., Horneff, T., Weinkauff, R., and Schlag, E. W. (2005). Femtosecond dynamics after ionization : 2-phenylethyl-N,N-dimethylamine as a model system for nonresonant downhill charge transfer in peptides. *J. Phys. Chem. A*, 109 :8074–8080.
- [Lépine et al., 2016] Lépine, F., Barillot, T., Despré, V., Lorient, V., Marciniak, A., and Bordas, U. G. . C. (2016). Rydberg fingerprint in dna basis : a systematic study. *Article in preparation*.
- [Lunden et al., 2013] Lunden, W. D. M., Sandor, P., Rozgonyi, T., and Weinacht, T. C. (2013). Model for describing resonance-enhanced strong-field ionization with shaped ultrafast laser pulses. *Phys. Rev. A*, 89 :053403.
- [Major et al., 2005] Major, F., Gheorghe, V., and Werth, G. (2005). Charged particle traps : Traps-physics and techniques of charged particle field confinements. *Springer-Verlag Book, Heidelberg.*, 37.

- [Marques et al., 2003] Marques, M. A. L., Castro, A., Bertsch, G. F., and Rubio, A. (2003). **octopus** : a first-principles tool for excited electron-ion dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 151 :60–78.
- [OReilly and Olaya-Castro., 2014] OReilly, E. J. and Olaya-Castro., A. (2014). Non-classicality of the molecular vibrations assisting exciton energy transfer at room temperature. *Nat. Commun.*, 5 :3012.
- [Plekan et al., 2008] Plekan, O., Feyer, V., Richter, R., Coreno, M., de Simone, M., Prince, K. C., Trofimov, A. B., Gromov, E. V., Zaytseva, I. L., and Schirmer., J. (2008). A theoretical and experimental study of the near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and X-ray photoelectron spectra (XPS) of nucleobases : Thymine and adenine. *Chem. Phys.*, 347 :360–375.
- [Rejnek et al., 2005] Rejnek, J., Hanus, M., Kabelac, M., Ryjacek, F., and Hobza., P. (2005). Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. Part 4. Uracil and thymine. *PCCP*, 7 :2006–2017.
- [Roca-Sanjuán et al., 2006] Roca-Sanjuán, D., Rubio, M., Merchán, M., and Serrano-Andrés., L. (2006). Ab initio determination of the ionization potentials of DNA and RNA nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 125 :084302.
- [Romero et al., 2014] Romero, E., Augulis, R., Novoderezhkin, V. I., Ferretti, M., Thieme, J., Zigmantas, D., and van Grondelle., R. (2014). Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nature Phys.*, 10 :676–682.
- [Sandor et al., 2016] Sandor, P., Tagliamonti, V., Zhao, A., Rozgonyi, T., Ruckebauer, M., Marquetand, P., and Weinacht., T. C. (2016). Strong field molecular ionization in the impulsive limit : Freezing vibrations with short pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 116 :063002.
- [Sandor et al., 2014] Sandor, P., Zhao, A., Rozgonyi, T., and Weinacht., T. C. (2014). Strong field molecular ionization to multiple ionic states : direct versus indirect pathways. *J. Phys. B.*, 47 :124021.
- [Satzger et al., 2006] Satzger, H., Townsend, D., Zgierski, M. Z., Patchkovskii, S., Ullrich, S., and Stolow., A. (2006). Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases : Adenine. *PNAS*, 27 :10196–10201.
- [Schwell et al., 2006] Schwell, M., Jochims, H.-W., Baumgärtel, H., Dulieu, F., and Leach., S. (2006). VUV photochemistry of small biomolecules. *Planetary and Space Science*, 54 :1073–1085.
- [Singh., 2014] Singh., V. B. (2014). Spectroscopic signatures and structural motifs in isolated and hydrated caffeine : a computational study. *RSC Adv.*, 4 :58116.
- [Thaddeus et al., 1985] Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Hjalmarson, A., Johansson, L. E. B., Irvine, W. M., Friberg, P., and Linke., R. A. (1985). Astronomical identification of the C3H radical. *The Astrophysical Journal*, 294 :L49–L53.
- [Trofimov et al., 2006] Trofimov, A. B., Schirmer, J., Kobychiev, V. B., Potts, A. W., Holland, D. M. P., and Karlsson., L. (2006). Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 39 :305–329.

- [Trygubenko et al., 2002] Trygubenko, S. A., Bogdan, T. V., Rueda, M., Orozco, M., Luque, F. J., Sponer, J., Slavicek, P., and Hobza, P. (2002). Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. *PCCP*, 4 :4192–4203.
- [Vacher et al., 2015] Vacher, M., Steinberg, L., Jenkins, A. J., Bearpark, M. J., and Robb., M. A. (2015). Electron dynamics following photoionization : Decoherence due to the nuclear-wave-packet width. *Phys. Rev. A.*, 92 :040502.
- [van der Burgt et al., 2015] van der Burgt, P. J. M., Finnegan, S., and Eden., S. (2015). Electron impact fragmentation of adenine : partial ionization cross sections for positive fragments. *Eur. Phys. J. D*, 69 :173.
- [Wang et al., 1994] Wang, Q., Schoenlein, R. W., Peteanu, L. A., Mathies, R. A., and Shank., C. V. (1994). Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary event of vision. *Science*, 266 :422–424.
- [Watson and Crick., 1953] Watson, J. D. and Crick., F. H. C. (1953). Molecular structure of nucleic acids - a structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171 :737.
- [Weinkauff et al., 1996] Weinkauff, R., Schanen, P., Metsala, A., Schlag, E. W., Bürgle, M., and Kessler., H. (1996). Highly efficient charge transfer in peptide cations in the gas phase : Threshold effects and mechanism. *J. Phys. Chem.*, 100 :18567–18585.
- [Weinkauff et al., 1995] Weinkauff, R., Schanen, P., Yang, D., Soukara, S., and Schlag., E. W. (1995). Elementary processes in peptides : Electron mobility and dissociation in peptide cations in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, 99 :11255–11265.

Conclusions et Perspectives

Cette thèse s'est déroulée à un moment de développement intense de l'activité ultra-rapide du groupe Structure et Dynamique multi-échelles d'édifices moléculaires de l'ILM. En effet, elle marque un tournant dans les activités du groupe et du laboratoire de par l'installation d'une ligne de lumière attoseconde à Lyon. Cette thèse est aussi inscrite dans la continuité de celle de Thomas Barillot, le doctorant précédent ayant travaillé sur les « propriétés statiques et les dynamiques électroniques ultrarapides dans les molécules carbonées du régime linéaire au non-linéaire ». Les avancées majeures présentées dans ce manuscrit correspondent à (i) une compréhension plus détaillée et multi-échelle des mécanismes d'excitation et de relaxation dans les HAP induit par l'UVX de l'échelle picoseconde jusqu'à l'attoseconde, et aussi à (ii) l'exploration d'un mécanisme de localisation de charge dans une biomolécule : la caféine. Ces études ont été rendues possibles grâce aux différentes campagnes de mesures effectuées sur des lignes de faisceau attoseconde européennes mais aussi grâce aux développements de la ligne UVX de Lyon spécifiquement adaptée à ces problématiques. A ce contexte expérimental, il s'est ajouté un contexte théorique fort, notamment développé par Victor Despré (doctorant pendant la période de cette thèse), qui nous a permis d'avancer de manière synchrone dans la compréhension des mécanismes ultrarapides.

Plusieurs développements techniques ont été réalisés et vont contribuer à faciliter les études ultérieures au sein du groupe. Premièrement, le dispositif de four a été amélioré par plusieurs modules : un premier permettant de guider les molécules jusqu'à la zone d'interaction grâce à un tube en céramique chauffé (expériences au MBI), un second permettant de rapprocher le four de la zone d'interaction tout en sélectionnant la partie centrale du jet moléculaire (expériences à Milan) et un troisième permettant de diriger angulairement le jet moléculaire depuis l'extérieur des chambres à vide (expériences préliminaires sur le C_{60} à Lyon, non montrées ici). Ensuite, un nouveau spectromètre VMI et une chambre source ont été montés et combinés dans un dispositif (dénommé STAZ) portable et adaptable sur des lignes de lumière UVX. Les premiers tests de mise en fonction ont été effectués à Lyon sur le C_{60} , puis, l'appareil a été transporté sur la ligne attoseconde de Milan où il a permis d'obtenir les résultats sur la caféine et, actuellement, il est en fonctionnement sur notre ligne de faisceau à Lyon. Le VMIS de STAZ a ensuite été développé à travers une modification de l'électrode Repeller afin d'injecter, via une buse, des molécules en phase gazeuse (mesures sur les photoélectrons du naphthalène). En parallèle, nous avons installé, testé et fortement développé l'interféromètre UVX+IR à Lyon, amené pour une collaboration avec Eric Constant du CELIA. Cela a notamment nécessité un travail important de mise en place d'une stabilisation de l'interféromètre, d'abord passive, pour des mesures de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes, puis active, pour des mesures de l'ordre de plusieurs heures. Aussi, nous avons optimisé les performances du dispositif, en terme de flux de photon UVX, et nous avons

amélioré sa facilité d'utilisation par l'ajout de diagnostics multiples et d'une simplification du recouvrement spatio-temporel des impulsions. Beaucoup plus récemment, nous avons modifié l'interféromètre en le passant en UVX+UV : cette nouvelle configuration a été testée sur un ensemble d'atomes et molécules et nous commençons à obtenir des résultats dans cette disposition. En outre, sur le plan de l'optique ultra-rapide, V. Lorient a développé un dispositif de fibre creuse, permettant de produire des impulsions post-compressées jusqu'à 5 fs. De plus, le groupe a fait l'acquisition d'un oscillateur CEP-stabilisé (Vitara) et mettra bientôt à jour l'amplificateur sur ce point. La prochaine étape va donc consister à combiner des impulsions CEP-stable amplifiées avec notre interféromètre afin de produire des impulsions attosecondes uniques et atteindre des résolutions de l'ordre de une femtoseconde. Au niveau des sources de molécules, le post-doctorant récemment recruté dans l'équipe, Gabriel Karras, est en train de mettre au point le couplage de l'interféromètre avec une source d'ions ce qui permettra des études de systèmes préalablement chargés (positivement ou négativement), tel que les anions de fullerènes pour lesquels le groupe possède déjà une grande maîtrise.

Au cours de cette thèse, j'ai méthodiquement appliqué une démarche exploratoire « statique » puis « dynamiques » aux systèmes complexes étudiés afin d'avoir une compréhension plus globale de leur réponse à une photoexcitation en champ fort IR ou de leur évolution après un photoionisation UVX.

En particulier, en régime ATI, les molécules carbonées tels que les HAP ou le C_{60} montrent l'existence d'états excités proches du seuil d'ionisation qui pourraient correspondre à des SAMOs. Ces travaux nous ont permis, avant tout, de vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif expérimental tout en appréhendant les contraintes ultérieures, mais aussi, de reproduire des résultats obtenus dans d'autres laboratoires tout en apportant des mesures étalon pour la théorie (C_{60} et code TELEMAN). Bien que secondaires pour le groupe, je pense néanmoins que ces études devraient être approfondies pour mieux catégoriser ces SAMOs et comprendre si il est possible d'en extraire, comme pour les orbitales atomiques, une modélisation « simplifiée » capable de décrire ces orbitales liées pour les molécules ayant un squelette carboné rigide.

Les études résolues en temps dans les HAP ont été effectuées grâce à un schéma de spectroscopie UVX-pompe IR-sonde et elles ont permis de décrire, de manière multi-échelle, les dynamiques subséquentes à une photoionisation UVX. Tout d'abord, à travers une étude en TR-MS, nous avons montré que les états excités par UVX des HAP relaxent en plusieurs dizaines de femtosecondes et que la durée de déclin a tendance à augmenter avec la taille du HAP. Ces résultats ont été couplés à une approche théorique sophistiquée décrivant l'excitation multiélectronique (ADC(3)) et les relaxations non-adiabatiques, à travers l'hypersurface de potentiel de ces systèmes. Ainsi, cela a permis de mettre en avant le rôle de la topologie de l'hypersurface et des intersections coniques dans le processus de dépopulation. Ces travaux constituent, pour la communauté de physique moléculaire ultra-rapide, la première étude exhaustive sur les dynamiques induites par UVX dans les HAP, et ils introduisent également une approche intéressante pour la communauté d'astrochimie concernant le problème des BIDs [Marciniak et al., 2015]. Ensuite, les résultats obtenus par l'étude TR-PES sur le naphthalène sont véritablement fascinants car ils montrent en détail comment se relaxent des états cationiques excités d'un système complexe. Ces travaux permettent, pour la première fois, d'explorer directement l'hypersurface de potentiel

d'un HAP. A mon sens, combinée à une mesure des ions en coïncidence, cette étude ouvre la voie à une cartographie de l'hypersurface de potentiel des états cationiques à fortes composantes multiélectroniques et à une meilleure compréhension « dynamique » du processus de dissociation de ces systèmes complexes. L'interprétation des résultats donnés dans cette thèse sur ce point sera très certainement sujette à évoluer au fil des années à venir, notamment grâce à des travaux théoriques lancés en collaboration avec le groupe d'A. Kuleff ainsi que d'autres études expérimentales réalisées en UVX+UV au sein du groupe. Enfin, les mesures RABBITT effectuées sur le naphthalène à l'échelle attoseconde montrent qu'il est possible d'étudier l'effet du potentiel moléculaire sur le processus de photoionisation et d'observer des effets collectifs à travers les variations du temps de photoémission (quelques as.eV^{-1}). Ces travaux sont aussi essentiels pour le groupe car ils montrent notre capacité à étudier des systèmes complexes à l'échelle attoseconde.

En outre, nous avons étendu le type d'études précédentes aux biomolécules. En particulier, à travers l'étude de biomolécules en régime ATI, nous avons montré que l'uracile, la thymine, la cytosine et la caféine présentent des états excités juste en dessous du seuil d'ionisation qui peuvent être assimilés à des états de Rydberg. A l'aide d'une étude théorique réalisée par V. Despré, nous montrons que ces états ont tendance à être localisés autour des atomes d'hydrogène et pourraient donc être une sonde de la structure moléculaire. Une catégorisation de ces états de Rydberg pourrait être pertinente étant donné la ressemblance structurelle entre les différentes bases de l'ADN, mais ce sujet n'en est qu'à un niveau préliminaire et nécessiterait des études systématiques plus approfondies. Le processus de population de ces états de Rydberg est aussi un mécanisme à explorer et pourrait, par exemple, révéler le rôle de couplages non-adiabatiques en lien avec les atomes d'hydrogène.

Enfin, pour l'étude sur la molécule de caféine, nous avons déterminé une problématique liée à la localisation de la charge après une ionisation, soit adiabatique (par CID), soit verticale (en MPI IR ou en UVX), et nous avons cherché à comprendre le rôle de la lacune après une photoionisation UVX. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif UVX-pompe IR-sonde, couplé à de la TR-MS, qui nous a permis d'observer des dynamiques ultra-rapides (40 fs) dans différents canaux de fragmentation. A l'aide d'une approche théorique, menée en collaboration avec F. Remacle (calculs CAS-SCF) et par V. Despré (calculs TD-DFT-Ehrenfest), nous interprétons le processus observé comme une relocalisation ultrarapide de charge positive induite par le mouvement nucléaire. Cela signifierait que les couplages non-adiabatiques possèdent un rôle majeur pour ces biomolécules excités par UVX puisqu'ils permettraient de diriger la charge et donc la réactivité de ces radicaux. A la vue de cette conclusion, une question plus fondamentale se pose naturellement en perspective de cette étude sur la caféine et de celle menée par F. Calegari et al. sur la phenylalanine : quel est le temps de cohérence des processus purement électroniques dans ces biomolécules et est-ce que la cohérence électronique est transférée, d'une manière ou d'une autre, aux noyaux au moment des couplages non-adiabatiques ? Dans tous les cas, ces travaux sont véritablement précurseurs pour des études ultérieures puisqu'ils suggèrent un possible contrôle de la charge à l'échelle de la femtoseconde, autrement dit, un contrôle de la fragmentation des biomolécules, ce qui pourrait mener, par exemple, au séquençage UVX de biomolécules. En outre, le rôle des couplages non-adiabatiques semble être exalté par la simulation TD-DFT-Ehrenfest mais cette description n'en reste pas moins incomplète car seulement une trajectoire classique y est

considérée. Ainsi pour explorer cette problématique, nous avons débuté une collaboration avec T. Niehaus (ILM), spécialiste de la TD-DFTB.

L'ensemble de ces travaux représente une avancée considérable concernant la compréhension des dynamiques dans les systèmes complexes excités par UVX, comparativement à ce qui a été réalisé précédemment dans la communauté sur ce sujet. Cela constitue aussi une base solide de techniques et de compétences acquises par le groupe qui permettront de compléter ces études tout en envisageant d'autres. En particulier, nous avons débuté des collaborations avec A. Tielens (Univ. Leiden) et C. Joblin (Univ. Toulouse) afin d'explorer les dynamiques ultracourtes induites dans les petits et plus grands HAP ainsi que les mécanismes de dissociation, à l'échelle femtoseconde, de ces espèces en relation directe avec le domaine de l'astrochimie. De plus, afin de résoudre des dynamiques aux échelles de temps encore plus courtes, il s'agira de développer la production d'IAP et, pour cela, l'arrivée d'Eric Constant dans le groupe et la présence de Vincent Lorient (développement de la fibre et de la CEP) sont des opportunités considérables. Une fois le dispositif acquis, des dynamiques de migration de charge pourront être explorées, e.g. comme celles prédites dans le benzène [Despré et al., 2015]. A l'échelle attoseconde, le C_{60} pourrait être le système modèle parfait pour l'étude de la variation du temps de photoémission, dans l'optique d'observer des effets collectifs [Barillot et al., 2015], bien que, expérimentalement, la mesure ne soit pas triviale à réaliser. Aussi, un alignement des molécules permettrait d'amplifier la plupart des effets vus précédemment puisque, par exemple, pour les HAP, l'absorption UVX est beaucoup plus intense dans leur plan géométrique : ces études, alors à trois faisceaux, pourraient représenter un défi expérimental conséquent. Pour examiner les dynamiques induites dans des systèmes biologiques encore plus pertinents, le couplage de la ligne attoseconde avec une source électrospray et un piège à ions sera déterminant. Pour cela, les compétences de Gabriel Karras, de Bruno Concina et d'Isabelle Compagnon seront précieuses et permettront au groupe d'étudier des systèmes biologiques triés en interaction avec l'UVX. Aussi, il sera nécessaire de continuer des collaborations avec les groupes spécialistes du domaine, tels que le groupe d'A. Kuleff (ADC) ou celui de F. Martin (TDDFT), afin de développer des modèles permettant de traiter ces systèmes complexes en adéquation avec les observations expérimentales. Enfin, il me semble fondamentalement intéressant d'essayer de mieux comprendre le rôle des couplages non-adiabatiques pour ces états hautement excités étant donné leur effet sur des échelles de temps ultracourtes. Je suppose qu'il sera sans doute nécessaire de développer des modèles de couplages vibroniques « généralisés » à des états multiélectroniques afin de traiter correctement les dynamiques électroniques et nucléaires de ces édifices polyatomiques complexes.

Bibliographie

- [Barillot et al., 2015] Barillot, T., Cauchy, C., Hervieux, P.-A., Gisselbrecht, M., Canton, S. E., Johnsson, P., Laksman, J., Mansson, E. P., Dahlström, J. M., Magrakvelidze, M., Dixit, G., Madjet, M. E., Chakraborty, H. S., Suraud, E., Dinh, P. M., Wopperer, P., Hansen, K., Lorient, V., Bordas, C., Sorensen, S., and Lépine, F. (2015). Angular asymmetry and attosecond time delay from the giant plasmon resonance in C₆₀ photoionization. *Phys. Rev. A*, 91 :033413.
- [Despré et al., 2015] Despré, V., Marciniak, A., Lorient, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., and Kuleff, A. I. (2015). Attosecond hole migration in benzene molecules surviving nuclear motion. *J. Chem. Phys. Lett.*, 6 :426–431.
- [Marciniak et al., 2015] Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M., Klei, J., Yang, C.-H., Smeenk, C., Lorient, V., Reddy, S. N., Tielens, A., Mahapatra, S., Kuleff, A., Vrakking, M., and Lépine, F. (2015). XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nat. Commun.*, 6 :7909.

Chap. 5

Annexes

A.1 Stroboscopie attoseconde dans l'Helium.

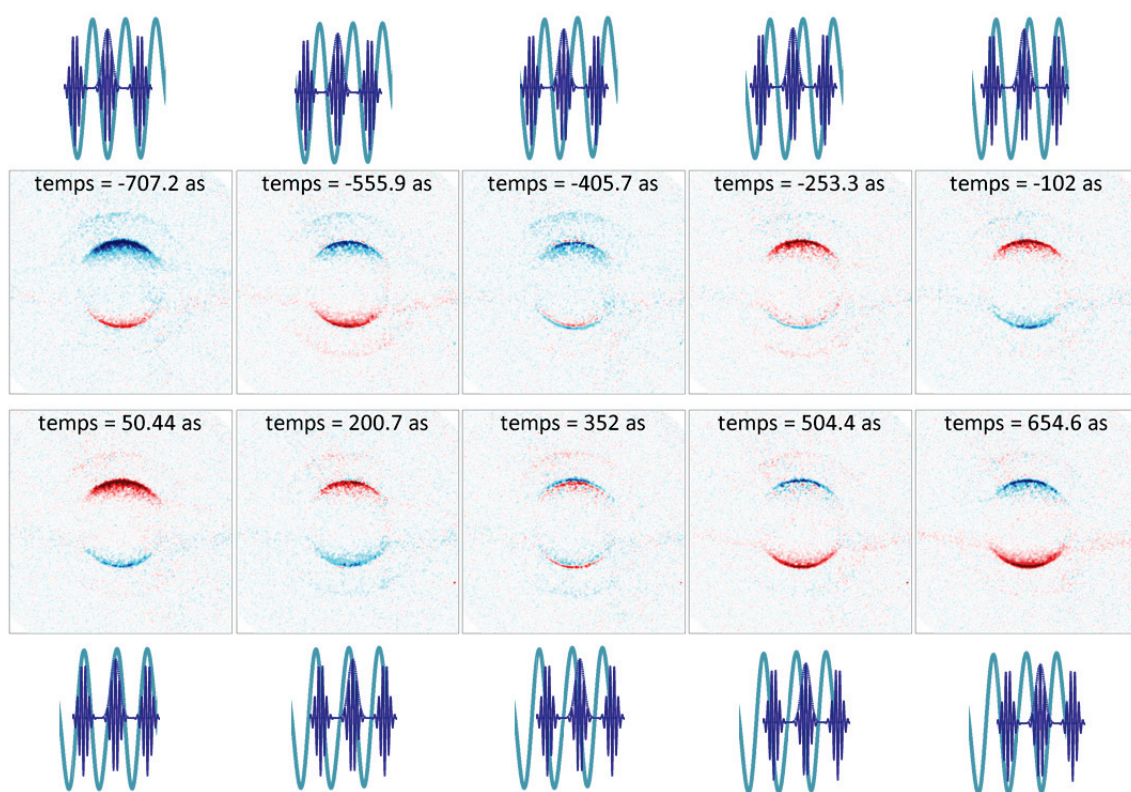


FIGURE 5.1 – Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un schéma UVX-pompe UV-sonde à l'échelle attoseconde. Cette expérience met en avant l'ionisation privilégiée dans un sens du champ électrique UV alors intrinsèquement liée au déphasage entre les impulsions pompe et sonde. De plus, cette expérience test a permis de tester le bon fonctionnement de la ligne attoseconde à Lyon couplée à un VMIS.

A.2 Design du VMI et lignes de champs

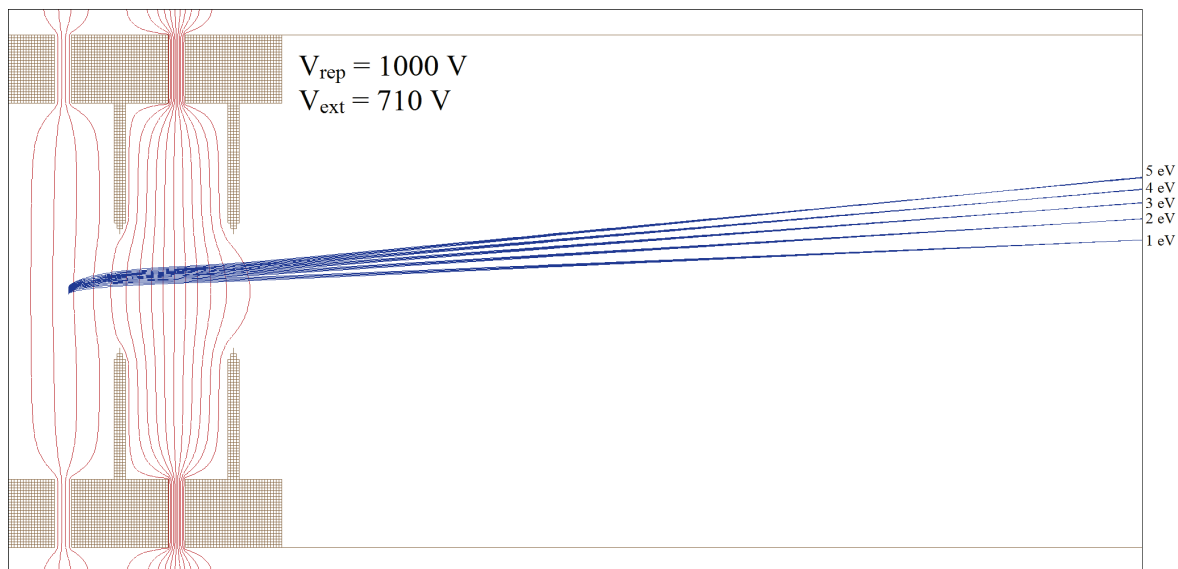


FIGURE 5.2 – Dessin du VMI initial et simulation des trajectoires d'électrons réalisée avec Simion. Les différents groupes de lignes représentent les trajectoires d'électrons ayant été émis avec une énergie cinétique de 1 à 5 eV et perpendiculairement à l'axe de révolution du VMI. Chaque groupes de trajectoires comprend 5 trajectoires différentes dont les point de départ correspondent à -1 mm, -0.5 mm, 0 mm, + 0.5mm et + 1 mm le long de l'axe de propagation du laser. Nous observons une bonne focalisation des trajectoires pour une même énergie indépendamment de l'endroit d'émission de l'électron, ce qui montre alors une bonne résolution énergétique.

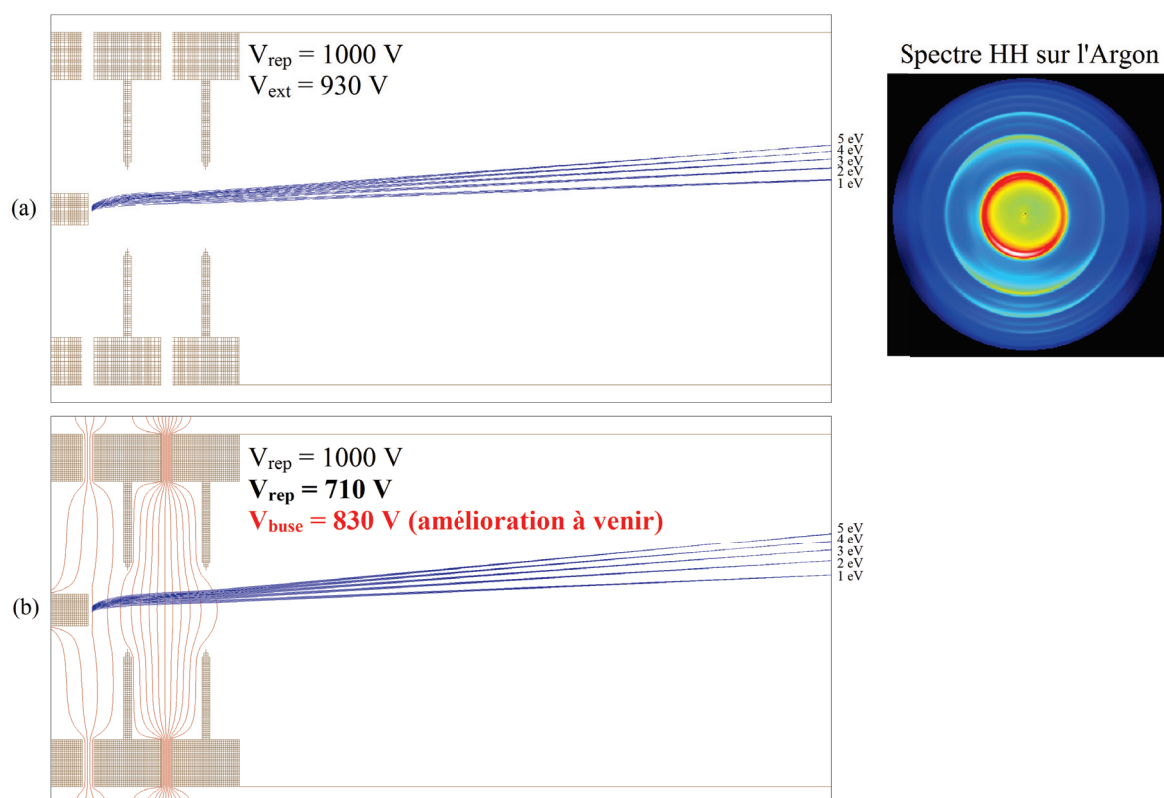
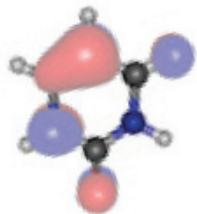
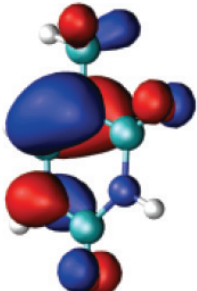
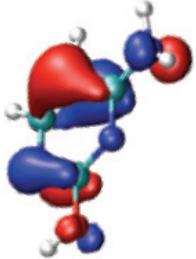
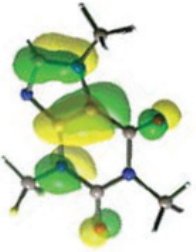
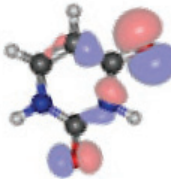
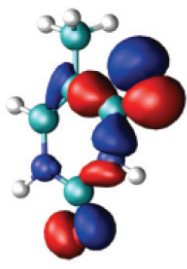
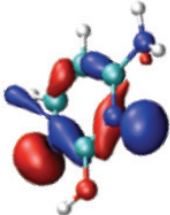
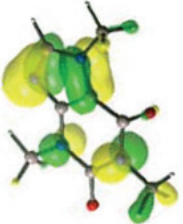
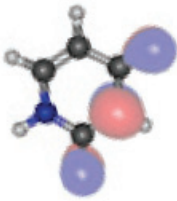
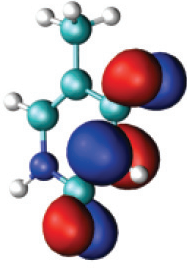
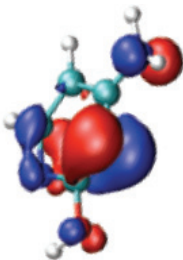
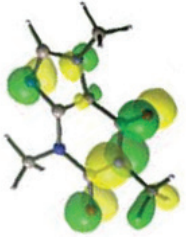
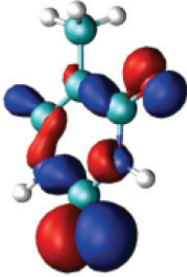
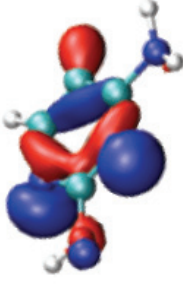
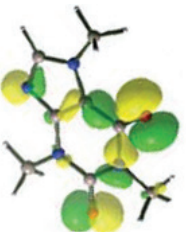


FIGURE 5.3 – Dessin du VMIS (a) avec buse ainsi que (b) son amélioration prévue et les simulations associées de trajectoires d'électrons réalisées avec Simion. Dans les deux cas, les différents groupes de lignes représentent les trajectoires d'électrons ayant été émis avec une énergie cinétique de 1 à 5 eV et perpendiculairement à l'axe de révolution du VMIS. Chaque groupes de trajectoires comprend 5 trajectoires différentes dont les point de départ correspondent à -1 mm, -0.5 mm, 0 mm, + 0.5mm et + 1 mm le long de l'axe de propagation du laser. Dans le cas (a), la focalisation des électrons de même énergie cinétique et provenant d'endroits différents n'est pas optimale mais suffisante pour obtenir une résolution satisfaisante (c.f. la distribution des photoélectrons obtenue en ionisant de l'argon avec un spectre d'harmoniques). Avec l'amélioration prévue, nous aurons la possibilité de modifier la tension aux bornes de la buse ce qui nous permettra de retrouver des conditions de focalisation très bonnes pour tous les photoélectrons émis à différents endroits de la zone d'interaction.

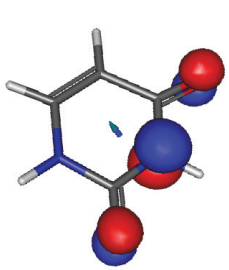
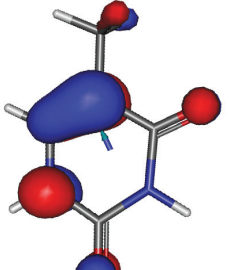
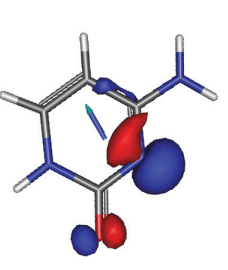
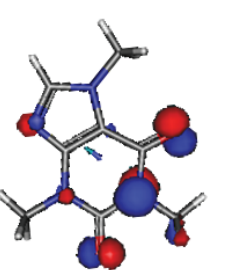
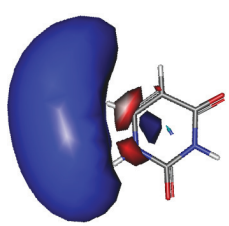
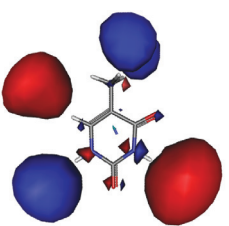
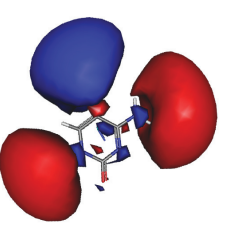
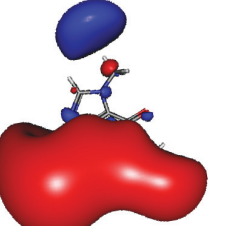
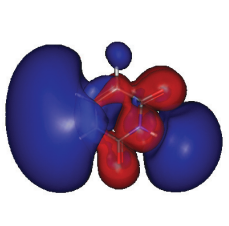
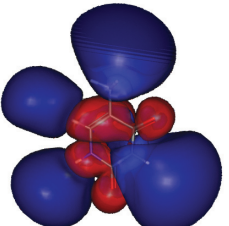
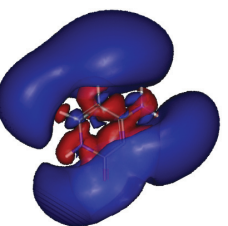
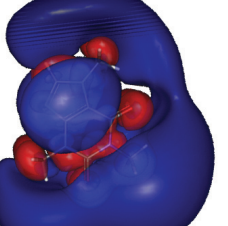
A.3 Informations supplémentaires sur les biomolécules étudiées

Tableau 5.1 – Energies verticales d’ionisation (EIV) expérimentales et théoriques et structures électroniques des premiers états cationiques (D_0 , D_1 , D_2 , D_3) et orbitales (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3) des biomolécules étudiées en lien avec la Partie 4.1.1. Orbitales et valeurs issues de : ^(a) [Fulfer et al., 2015], ^(b) [Trofimov et al., 2006], ^(c) [Feyer et al., 2009], ^(d) [Roca-Sanjuán et al., 2006], PT2, CASPT2(IPEA)//CASSCF/ANO-L 431/21, ^(e) [Bravaya et al., 2010], EOM-IP-CCSD/cc-pVTZ//RI-MP2/cc-pVTZ, ^(f) [Farrokhpour and Fathi., 2011] SAC-CI-SD-R / D95+(d,p) et orbitales calculées avec HF/D95+(d,p)

	Uracile (m/z = 112)		Thymine (m/z = 126)		Cytosine émol (m/z = 111)		Caféine (m/z = 194)	
EIV (eV)	Exp. ^(a)	Th. ^(d)	Exp. ^(b)	Th. ^(e)	Exp. ^(a,b)	Th. ^(e)	Exp. ^(c)	Th. ^(f)
D_0	9,3-9,4	9,42 (π)	9,19	9,13 (π)	8,9	8,86 (π)	8,25	7,11 (π)
HOMO								
D_1	9,9	9,83 (σ)	10,14	10,13 (σ)	9,55	9,62 (σ)	9,7	8,51 (π)
HOMO-1								
D_2	10,5	10,4 (π)	10,45	10,52 (π)	9,89	10,02 (π)	9,7	8,52 (σ)
HOMO-2								
D_3	10,95	10,9 (σ)	10,89	11,04 (σ)	11,2	11,34 (σ)	10,4	9 (σ)
HOMO-2								

A.4 Construction théorique des états de Rydberg des biomolécules étudiées

Tableau 5.2 – Exemple de comparaison entre les orbitales initiales et finales majoritaires contribuant aux états de Rydberg assignés aux mesures pour les 4 molécules dans 4.2.2. La représentation a été adaptée de telle manière à présenter l'oxygène compris entre les deux atomes d'azote vers le bas. Les orbitales initiales et finales de la contribution majoritaire à la transition sont représentées sous forme d'isosurface (rouge = fonction d'onde positive, bleue = fonction d'onde négative). De plus, la différence de densité électronique entre l'état considéré et le fondamental, $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$, est tracée de sorte à faire ressortir les zones où la densité a augmenté (bleue) par rapport aux endroits où elle a diminué (rouge). Enfin, le défaut quantique, δ , associé au nombre quantique principal, n , de la série est précisé. On peut remarquer que les orbitales finales ont une forte tendance à se localiser autour des atomes d'hydrogène.

Molécule	Uracile	Thymine	Cytosine	Caféine
KER_i Exp. / Th. / $\delta[n]$	0,37 / 0,366 / 0,71 [4]	0,32 / 0,278 / 0,73 [4]	0,93 / 0,944 / 0,26 [5]	0,63 / 0,622 / 0,18 [4]
Orbitale initiale				
Orbitale finale				
$\Delta\rho(\mathbf{r})$				

Bibliographie

- [Bravaya et al., 2010] Bravaya, K. B., Kostko, O., Dolgikh, S., Landau, A., Ahmed, M., and Krylov., A. I. (2010). Electronic structure and spectroscopy of nucleic acid bases : Ionization energies, ionization-induced structural changes, and photoelectron spectra. *J. Phys. Chem. A*, 114 :12305–12317.
- [Farrokhpour and Fathi., 2011] Farrokhpour, H. and Fathi., F. (2011). Theoretical study of valence photoelectron spectra of hypoxanthine, xanthine, and caffeine using direct symmetry-adapted cluster/configuration interaction methodology. *J. Comput. Chem.*, 32 :2479.
- [Feyer et al., 2009] Feyer, V., Plekan, O., Richter, R., Coreno, M., and Prince., K. C. (2009). Photoion mass spectroscopy and valence photoionization of hypoxanthine, xanthine and caffeine. *Chem. Phys.*, 358 :33–38.
- [Fulfer et al., 2015] Fulfer, K. D., Hardy, D., Aguilar, A. A., and Poliakoff., E. D. (2015). High-resolution photoelectron spectra of the pyrimidine-type nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 142 :224310.
- [Roca-Sanjuán et al., 2006] Roca-Sanjuán, D., Rubio, M., Merchán, M., and Serrano-Andrés., L. (2006). Ab initio determination of the ionization potentials of DNA and RNA nucleobases. *J. Chem. Phys.*, 125 :084302.
- [Trofimov et al., 2006] Trofimov, A. B., Schirmer, J., Kobychiev, V. B., Potts, A. W., Holland, D. M. P., and Karlsson., L. (2006). Photoelectron spectra of the nucleobases cytosine, thymine and adenine. *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 39 :305–329.

Liste des acronymes

Acronyme	Anglais	Français
ADC	Algebraic Diagrammatic Construction	
ADN, DNA	Deoxyribonucleic acid	Acide désoxyribonucléique
APT	Attoseconde Pulse Train	Train d'impulsions attosecondes
Ar	Argon	
ATI	Above Threshold Ionization	Ionisation au-dessus du seuil
BIDs, DIBs	Diffuse Interstellar Bands	Bandes Interstellaires Diffuses
BO	Born-Oppenheimer	
CAS-SCF	Complete Active Space – Self Consistent Field	
CC(SD)	Coupled Cluster (Single Double)	Cluster couplé (simple double)
CELIA		C'Entre des Lasers Intenses et Applications
CEP	Carrier Envelope Phase	Phase de l'enveloppe porteuse
CI(SD)	Configuration Interaction (Single Double)	Interaction de configuration (simple double)
CID	Collision Induced Dissociation	Dissociation induite par collision
ColTRIMS	Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy	
CPA	Chirped Pulse Amplification	Amplification
FWHM	Full Width at Half Maximum	Largeur à mi-hauteur
HAP, PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HF	Hartree-Fock	
HH	High Harmonics	Harmonique d'ordre élevé
HHG	High Harmonics Generation	Génération d'harmoniques d'ordre élevé
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Orbital moléculaire occupée la plus haute
IAP	Isolated Attosecond Pulse	Impulsion attosecond isolée
IC, CI	Conical Intersection	Intersection Conique
ILM		Institut Lumière Matière
IP, I_p , IE	Ionization Potential, Ionization Energy	Potentiel d'ionisation, Energie d'ionisation
IR	Infrared	Infrarouge
KER _[e-]	[Photoelectron] Kinetic Energy Release	Energie cinétique [de photoélectron]

Acronyme	Anglais	Français
Kr	Krypton	
MBI	Max Born Instüt	
MCP	MicroChannel Plate	Galette microcanaux
MCTDH	Multi-Configuration Time-Dependent Har-tree	
MIS, IMS	Interstellar Media	Milieux interstellaires
MPI	Multiphoton Ionization	Ionisation multiphotonique
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Orbital moléculaire inoccupée la plus basse
RABBIT	Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions	
SAMO	Super-Atom Molecular Orbital	Orbitale moléculaire à forme atomique
SB	SideBands	
STAZ	Spectrometer and Time-of-Flight for Atto-second and Zeptosecond experiments	
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory	
ToF	Time of Filght	Temps de vol
TR-MS	Time-Resolved Mass Spectrometry	Spectrométrie de masse résolue en temps
TR-PES	Time-Resolved PhotoElectron Spectroscopy	Spectroscopie de photoélectrons résolue en temps
UV, UVX, XUV	eXtreme UltraViolet	Ultraviolet extrême
VMI(S)	Velocity Map Imaging (Spectrometer)	Spectromètre imageur de vecteurs vitesse
Xe	Xenon	

Résumé

La corrélation électronique dans une molécule est une des difficultés principales du problème à N corps. Un moyen d'exalter des effets multiélectroniques est l'utilisation de rayonnements de l'extrême ultra-violet (UVX) pour photo-ioniser des électrons de valences internes de systèmes poly-atomiques complexes. Les états cationiques ainsi créés résultent d'excitations d'ordre supérieur (de type « 2-hole 1-particle ») et leur dynamiques subséquentes mènent à des considérations en dehors du cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les développements récents en matière de sources d'impulsions UVX ultracourtes, notamment produites par génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG), permettent d'étudier ces mécanismes sur des échelles de temps de temps allant de quelques centaines de femtoseconde ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) jusqu'à l'attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Lors de cette thèse, j'ai premièrement étudié la réponse statique de molécules carbonées ou biologiques à une excitation femtoseconde infrarouge (IR) multi-photonique à l'aide d'un spectromètre imageant les vecteurs vitesses des photoélectrons (VMIS). Ensuite, à travers une approche multi-échelle, j'ai exploré, dans ces systèmes complexes, les dynamiques induites par impulsions femtosecondes et attosecondes UVX. En particulier, j'ai étudié, dans les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs), l'évolution des états cationiques hautement excités ainsi que l'effet du potentiel moléculaire lors du processus de photo-ionisation, grâce à un schéma de spectroscopie UVX-pompe IR-sonde couplé à un VMIS. Enfin, j'ai examiné le rôle de la dynamique ultrarapide des charges induites par une photo-ionisation UVX en rapport avec la fragmentation de la biomolécule de caféine. Les processus observés s'intègrent à une approche multi-échelle de la physique moléculaire ultra-rapide et permettent de mieux saisir l'implication des effets multiélectroniques et des couplages non-adiabatiques dans les systèmes polyatomiques complexes.

Abstract

Electron correlation in a molecule is one of the main difficulties of the N-bodies problem. One mean to enhance multielectronic effects is to use extreme ultraviolet light (XUV) in order to ionize inner-valence electrons of complex polyatomic systems. Thus, the produced cationic states result from a higher order photo-excitation processes (such as “2-hole, 1particle”) and their dynamics lead to considerations out of the frame of the Born-Oppenheimer approximation. Recent developments in ultrafast science concerning the XUV ultrashort pulses sources, produced by high harmonic generation (HHG), allow studying these mechanisms from the hundreds of femtoseconds ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) timescale up to the attosecond ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) timescale. During this thesis I have firstly studied the static response of carboneous and biological molecules to a multi-photonic infrared (IR) femtosecond excitation thanks to a velocity map imaging spectrometer (VMIS). Then, through a multi-scale approach, I have investigated, in these complex systems, the dynamics induced by XUV femtosecond and attosecond pulses. I have especially studied, in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), the evolution of highly excited cationic states and the effect of the molecular potential during the photoionization process, thanks to a XUV-pump IR-probe spectroscopy scheme coupled to a VMIS. Finally, I have examined the role of the ultrafast

charge dynamics induced by XUV photo-ionization on fragmentation mechanisms in the caffeine biomolecule. The observed processes are entire part of a multi-scale approach of the ultrafast molecular physics and allow a better understanding of the implication of multielectronic effects and non-adiabatic couplings in complex polyatomic systems.

Institut Lumière Matière (UMR5306
CNRS)
Université Claude Bernard Lyon 1
Campus LyonTech- La Doua
Bâtiment Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France

École doctorale de PHysique et ASTrophy-
sique de Lyon
4 rue Enrico Fermi
69622 Villeurbanne CEDEX

