



HAL
open science

Effets d'anisotropie dans la photo-ionisation induite par laser ultracourt de molécules et de nanomatériaux isolés en phase gazeuse

Guillaume Gallician

► **To cite this version:**

Guillaume Gallician. Effets d'anisotropie dans la photo-ionisation induite par laser ultracourt de molécules et de nanomatériaux isolés en phase gazeuse. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UPASF018 . tel-03043933

HAL Id: tel-03043933

<https://theses.hal.science/tel-03043933>

Submitted on 7 Dec 2020

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.

Effets d'anisotropie dans la photo-
ionisation induite par laser
ultracourt de molécules et de
nanomatériaux isolés en phase
gazeuse

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571 : Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, LIDYL, 91191, Gif-sur-Yvette,
France.

Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette
le 12 octobre 2020, par**

Guillaume GALLICIAN

Composition du Jury

Annie KLISNICK

Directrice de recherche, CNRS, Université Paris-Saclay
(ISMO)

Présidente

Emily LAMOUR

Professeure, Sorbonne Université (INSP)

Rapporteur & Examinatrice

Franck LEPINE

Directeur de recherche, CNRS, Université Lyon 1 (ILM)

Rapporteur & Examineur

Majdi HOCHLAF

Professeur, Université Gustave-Eiffel (COSYS/LISIS)

Examineur

Lionel POISSON

Directeur de recherche, CNRS, Université Paris-Saclay
(LIDYL)

Directeur de thèse

Thierry RUCHON

Chercheur, CEA, Université Paris-Saclay (LIDYL)

Co-Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans les contributions essentielles d'un grand nombre de personnes. Je tiens à les remercier ici.

En premier lieu, je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse Lionel Poisson pour m'avoir accompagné tout au long de ce travail, qui a cherché à me transmettre ses connaissances avec beaucoup de patience et de quiétude ; ainsi que mon co-directeur de thèse Thierry Ruchon, pour m'avoir suivi d'un peu plus loin certes, mais avec une volonté d'entraide permanente. Grâce à vous, j'ai pu travailler dans un environnement scientifique exceptionnel que beaucoup auraient envié. Merci aussi pour les aménagements que vous avez acceptés pour me permettre de préparer (et de réussir !) le concours de l'agrégation.

Je souhaite également exprimer ma vive reconnaissance aux membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'en faire partie : à Emily Lamour et Franck Lépine qui ont accepté de relire ce manuscrit et d'en être rapporteurs, ainsi qu'à Annie Klisnick, présidente du jury, et Majdi Hochlaf qui ont accepté le rôle d'examineur.

Je voudrais remercier sincèrement l'école doctorale *Molécules Matériaux Instrumentation et Biosystèmes* de l'université Paris-Saclay pour m'avoir fait confiance et attribué une bourse de thèse il y a maintenant trois ans.

Je remercie l'ensemble de l'équipe de direction du LIDYL, Philippe Martin, Thomas Gustavsson et Catalin Miron pour l'accueil et l'accompagnement qui m'a été fait tout au long de ces trois ans.

En second lieu, je souhaite remercier tous les gens qui ont collaboré de près et de loin à ce travail :

- Olivier Sublemontier du NIMBE pour les simulations portant sur les jets de nanoparticules et Christophe Nicolas du synchrotron SOLEIL pour son assistance sur les caractérisations d'échantillons de nanoparticules. Merci beaucoup à vous deux pour votre grande disponibilité et pour toutes vos réponses à mes questions.
- l'équipe de Dynamique Réactionnelle : Malay Dalui pour les simulations MEEP et l'aide sur la plateforme d'expériences, Christophe Pothier pour son assistance précieuse sur les difficultés techniques rencontrées, Jean-Michel Mestdagh et ses relectures très riches, Marc-André Gaveau et son expertise sur les détentes supersoniques et sur les buses de toutes sortes, Benoît Soep et Marc Briant pour leur grande bienveillance, toujours prêts à donner conseils et matériels pour dépanner (j'espère que je vous ai tout rendu !). Merci à Floriane Grollau pour son énergie et son dynamisme à toute épreuve et à Sana Habka pour sa participation à la session d'expériences d'hiver 2017. Merci à Léa Bosse pour sa participation aux expériences de délais de photo-ionisation et son enthousiasme communicatif.

- Pascal Salières et son équipe pour la collaboration sur le projet de délais de photoionisation résolus angulairement, en particulier Alice Autuori, Dominique Platzer et Mariusz Lejman.
- L'ensemble des laséristes du LIDYL : en premier lieu Olivier Gobert pour son assistance dans la confection du système d'imagerie optique ; ainsi que Fabien Lepetit et Delphine Guillaumet pour leur assistance technique sur le serveur laser LUCA (et aussi Attolab pour Fabien), Jean-François Hergott, Olivier Tcherbakoff, Fabrice Réau et Pascal d'Oliveira pour la maintenance des lignes de lumière d'Attolab.
- Takuya Nakashima pour avoir accepté de m'envoyer par voie postale le composé dithienyléthène nommé *proc1*.
- Saikat Nandi pour m'avoir invité à participer à son projet sur les interférences dans le domaine temporel au laser à électrons libres FERMI à Trieste, pour une expérience qui restera longtemps dans ma mémoire.
- Anja Röder pour l'entraide dont elle a tout naturellement fait part à chaque rencontre, ainsi que pour son invitation à participer au projet d'acquisition de spectres d'absorption haute résolution des dihydrofuranes au synchrotron SOLEIL.
- L'ensemble de l'atelier du LIDYL, en particulier Marc Billon, Ismaël Vadillo-Torre et Gilles le Chevallier.
- Marc Hanna et Aura Gonzalez pour leur accueil au laboratoire Charles Fabry durant plusieurs semaines.
- L'ensemble des fonctions support du LIDYL, notamment Georges Vigneron, Sylvie Jubera, Caroline Lebe, Véronique Gerczy.
- Tous les collègues que j'ai eu le plaisir de rencontrer sur la plateforme Attolab : David, Mekha, Mauro, Martin, Jonathan ; les « vieux » atto : Céline, Margherita, Christina, Anna, Antonin, Lou ; et tous ceux que j'aurais maladroitement oubliés.

J'en profite pour remercier Anne Zehnacker-Rentien pour sa participation à mon comité de suivi individuel de thèse et pour les précieux conseils qu'elle m'a donnés à cette occasion.

Je voudrais aussi remercier tous les personnels enseignants de l'UFR des sciences de l'université Paris-Saclay avec qui j'ai eu la chance de travailler, merci spécialement à Claire Romanzin, Fabien Cailliez et Lionel Amiaud pour m'avoir fait confiance dans l'attribution de vos UE et pour m'avoir guidé dans mes premières expériences d'enseignements, qui ne seront a priori pas les dernières ! A ce titre je voudrais remercier tous les enseignants qui m'ont donné envie de poursuivre dans cette voie. Merci à Richard Taïeb pour m'avoir captivé dès ses premiers cours, qui ne sont pas sans lien avec mon sujet de thèse.

Enfin, dans un cadre moins professionnel, je voudrais remercier chaleureusement toute ma famille, qui m'a toujours apporté un soutien particulièrement réconfortant. Merci à mes amis de leur soutien sans faille et de leur compréhension devant mes couchers tôt réguliers. Je vous le promets, je vais me rattraper.

Pour terminer, merci à Iris. Merci encore pour ton soutien indéfectible.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 9 |
| I Méthodes expérimentales | 15 |
| 1 Préparation de l'échantillon | 19 |
| 1.1 Technique de jet moléculaire | 19 |
| 1.1.1 Libre parcours moyen | 20 |
| 1.1.2 Détente supersonique | 21 |
| 1.1.3 Conditions de pression | 24 |
| 1.2 Étude d'espèces chimiques isolées | 27 |
| 1.2.1 Molécules | 27 |
| 1.2.2 Agrégats d'argon | 30 |
| 1.2.3 Jet de nanoparticules | 34 |
| 2 Modélisation de l'écoulement dans une lentille aérodynamique | 41 |
| 2.1 Limites de la simulation numérique | 41 |
| 2.2 Modélisation de la pression dans une lentille aérodynamique | 42 |
| 2.2.1 Principe de la modélisation | 42 |
| 2.2.2 Modélisation du Flux | 43 |
| 2.2.3 Du four à la lentille aérodynamique | 43 |
| 2.3 Validation du modèle | 49 |
| 2.3.1 Résultats de simulation et expérience | 49 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.3.2 | Simulation de la lentille utilisée | 50 |
| 3 | Principe des mesures | 53 |
| 3.1 | Imagerie de vitesse | 53 |
| 3.1.1 | Extraction des ions et des électrons | 54 |
| 3.1.2 | Matériel de détection | 56 |
| 3.1.3 | Calibration | 57 |
| 3.1.4 | Anisotropie du signal | 64 |
| 3.1.5 | Traitement du signal | 70 |
| 3.2 | Spectrométrie de masse à temps de vol | 71 |
| 3.3 | Dispositif optique | 74 |
| 3.3.1 | Description du laser à impulsions femtoseconde | 74 |
| 3.3.2 | Formation d'impulsions à 400 nm et à 266 nm de longueur d'onde | 77 |
| 3.3.3 | Caractérisation de la polarisation | 78 |
| 3.3.4 | Dispositif Pompe-sonde | 80 |
| 3.3.5 | Elaboration d'un diaphragme optique motorisé | 81 |
| II | Résultats expérimentaux | 85 |
| 4 | Nanoparticules isolées : dynamiques d'ionisation par champ fort | 87 |
| 4.1 | Introduction | 87 |
| 4.2 | Echantillons étudiés | 88 |
| 4.2.1 | Caractérisation : de la génération à la détection | 89 |
| 4.2.2 | Génération | 89 |
| 4.3 | Régime de formation de nanoplasmas | 92 |
| 4.3.1 | Intensité laser sur cible | 92 |
| 4.3.2 | Mise en évidence de nanoplasmas | 94 |
| 4.4 | Nanofocalisation ou écrantage ? Paramètres déterminants | 95 |
| 4.4.1 | Ecrantage | 95 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4.2 | Nanofocalisation | 96 |
| 4.4.3 | Simulations numériques | 96 |
| 4.5 | Nanoplasma | 99 |
| 4.5.1 | Protocole | 99 |
| 4.5.2 | Mise en forme des résultats | 109 |
| 4.5.3 | Expériences sur l'eau pure | 111 |
| 4.5.4 | Expériences sur nanoparticules de NaCl | 115 |
| 4.5.5 | Expériences sur nanoparticules de tryptophane | 127 |
| 4.5.6 | Etudes avec une lame de phase | 139 |
| 4.6 | Conclusion | 140 |
| 5 | Nanoparticules isolées : les régimes d'ionisation et d'excitation électronique | 145 |
| 5.1 | Introduction | 145 |
| 5.2 | Effets de défocalisation | 146 |
| 5.2.1 | Protocole | 146 |
| 5.2.2 | Avec un laser $\lambda = 266$ nm | 147 |
| 5.2.3 | Avec un laser $\lambda = 800$ nm | 160 |
| 5.2.4 | Conclusion des études de défocalisation | 162 |
| 5.3 | Dynamique excitonique | 163 |
| 5.3.1 | Introduction : Dynamique collective | 163 |
| 5.3.2 | Etudes de dynamiques de relaxation | 164 |
| 5.3.3 | Conclusion | 168 |
| 6 | Etudes d'anisotropie dans l'ionisation de molécules chirales | 169 |
| 6.1 | Description du PECD | 173 |
| 6.1.1 | Origine du PECD | 173 |
| 6.1.2 | Formalisme | 175 |
| 6.1.3 | Sensibilité du PECD | 177 |
| 6.1.4 | Dichroïsme circulaire en régime multiphotonique | 177 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.2 | Etude de la fenchone et du camphre | 179 |
| 6.2.1 | Fenchone | 180 |
| 6.2.2 | Camphre | 182 |
| 6.2.3 | Fenchone et camphre sur agrégats d'argon | 182 |
| 6.3 | Etude de molécules diverses | 184 |
| 6.3.1 | Etude d'un ligand chiral | 184 |
| 6.3.2 | Expériences préliminaires sur un système prochiral | 186 |
| 6.4 | Conclusion | 190 |
| 7 | Mesures de délais de photoionisation résolus angulairement | 193 |
| 7.1 | Protocoles de mesures de délais de photoionisation | 195 |
| 7.1.1 | Principe de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) | 195 |
| 7.1.2 | Reconstruction of Attosecond Beatings By Interference with two-photons Transitions (RABBIT) | 197 |
| 7.1.3 | RAINBOW-RABBIT | 204 |
| 7.2 | Mesures | 205 |
| 7.2.1 | Argon atomique | 205 |
| 7.2.2 | Agrégats d'argon | 208 |
| 7.2.3 | Hélium atomique | 211 |
| 7.3 | Conclusion | 216 |
| | Conclusion et perspectives | 219 |
| | Annexes | 223 |

Introduction

L'ionisation d'espèces chimiques sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique a été présentée pour la première fois par Heinrich Rudolf Hertz en 1887 [1] sur des composés métalliques. Cet effet, appelé effet photoélectrique, n'était alors pas correctement expliqué par la mécanique classique, qui aboutissait à des temps de sortie de l'électron bien supérieurs à ceux observés expérimentalement. En 1905, Albert Einstein utilise les concepts de photon et de quanta d'énergie introduits par Max Planck quelques années plus tôt pour donner une interprétation de l'effet photoélectrique qui fait encore foi aujourd'hui [2].

Quelques dizaines d'années plus tard, en 1957, Kai Siegbahn s'appuie sur l'effet photoélectrique pour développer un nouveau type de spectroscopie, «Electron Spectroscopy for Chemical Analysis», précurseur de la spectroscopie de photoélectrons. L'idée que la matière possède des niveaux d'énergie qui sont quantifiés a désormais été solidement établie et acceptée par la communauté scientifique, et la mesure des énergies cinétiques des photoélectrons permet d'accéder aux niveaux d'énergie du solide irradié. Les perspectives sont immenses. L'effet photoélectrique, duquel on observait les effets des différents paramètres physiques que sont la fréquence de la lumière incidente, son intensité, le nombre de photoélectrons émis ainsi que leur énergie cinétique, est désormais utilisé pour déterminer précisément des énergies de liaison [3, 4], des déplacements de niveaux d'oxydes en comparaison de ceux du métal [5] ou encore des décalages énergétiques fins tels ceux liés à un transfert de charge [6].

Le principe de cette spectroscopie est rapidement transposé au domaine ultraviolet, donnant un accès privilégié aux couches de valence qui renseignent directement sur les propriétés physico-chimiques du matériau (comme par exemple son caractère réducteur ou oxydant). Grâce à la grande

brillance des sources de lumières de type synchrotron, elle se généralise peu à peu aux liquides [7] mais aussi aux gaz : le développement des jets moléculaires tout au long du XX^{ième} siècle [8, 9] a ouvert la voie à l'utilisation de cette technique pour des expériences de spectroscopie en phase gazeuse. En incorporant des détentes de type supersonique, les jets moléculaires permettent d'augmenter significativement la résolution sur la vitesse mais aussi la densité, permettant ainsi d'obtenir des densités suffisamment élevées pour étudier des composés en phase gazeuse [10, 11].

Cette véritable loupe sur les orbitales atomiques et moléculaires des composés chimiques va provoquer un intérêt toujours plus grandissant des physicochimistes pour ce type de spectroscopies. Elle leur permet d'affûter leur regard sur la réactivité chimique de molécules grâce à l'étude des orbitales de valence, dans un contexte scientifique où l'impact des orbitales frontalières sur la réactivité chimique est théorisé par Ken'ichi Fukui en 1952 [12] et mis en évidence pour la première fois par Robert Woodward et Roald Hoffmann en 1965 [13]¹.

En parallèle, suite à la création du premier laser en 1960, des sources impulsionnelles femto-secondes sont développées grâce à l'utilisation du titane-saphir comme milieu amplificateur. Leur courte durée d'impulsion va rapidement être mise à profit dans des montages de type pompe-sonde : une première impulsion, dite pompe, photodéclenche une réaction chimique dont l'évolution est sondée délai après délai par une deuxième impulsion, dite sonde. Les durées d'impulsion étant femtoseconde, la réaction peut alors être suivie à ces échelles de temps, ce qui est brillamment réalisé par Ahmed Zewail à partir des années 1980² [14, 15]. En phase gazeuse, les densités de matière sont trop faibles pour sonder l'état de la matière par des techniques d'absorption. La méthode qui s'impose alors est d'envoyer une impulsion sonde qui va photo-ioniser le système suite à l'action de l'impulsion pompe.

Les dynamiques ultrarapides sont donc sondables à l'échelle femtoseconde. Cette limite a été récemment repoussée à l'échelle attoseconde grâce à la réalisation du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé à la fin des années 1980 [16, 17]. Le temps mis par le photoélectron pour s'extraire du potentiel coulombien, dit *délai de photoionisation*, s'effectue à ces échelles de temps

1. Ken'ichi Fukui et Roald Hoffmann reçurent le prix Nobel de Chimie en 1981, année où moitié du prix Nobel de Physique fut donnée à ... Kai Siegbahn.

2. Ahmed Zewail reçut le prix Nobel de chimie en 1999 pour ses travaux.

et est désormais mesurable par des techniques interférométriques utilisant ces nouvelles sources de lumière ultracourtes [18].

Au cours de ces études de dynamiques aux échelles attoseconde ou femtoseconde, tout comme dans la spectroscopie de photoélectrons, l'observable est le photoélectron. La grandeur mesurée peut être sa vitesse, mais aussi sa direction d'émission. Ces dernières années, des mesures de délais de photoionisation résolues angulairement dans le référentiel du laboratoire [19] ou dans le référentiel moléculaire [20] ont montré qu'il existait bel et bien une dépendance angulaire à ce délai de photoionisation, dont l'étude permet de découpler différents canaux de photo-ionisation.

Par ailleurs, si la vitesse des photoélectrons d'un composé d'étude est aisément reliée aux niveaux d'énergie de l'espèce ionisée et de l'ion formé via un bilan énergétique, l'obtention d'informations n'est pas aussi immédiate en ce qui concerne sa distribution angulaire de photoélectrons. Cette question a été étudiée de longue date pour les atomes [21, 22], mais les choses sont plus complexes pour les composés moléculaires, notamment parce que le photoélectron est émis à partir d'un objet en rotation. Le rôle de la polarisation de la lumière est évidemment central. Dans le référentiel du laboratoire, les lumières polarisées circulairement donnent au système moléculaire un axe de symétrie par rapport à l'axe de propagation du laser. Ainsi, elles ne peuvent provoquer de dépendance angulaire de la distribution de photoélectrons que selon cet axe ; c'est ce qui est observé pour les molécules chirales [23, 24].

Cette thèse porte sur les renseignements structuraux et dynamiques qu'il est possible d'extraire d'expériences de photo-ionisation sur des espèces chimiques très variées : molécules chirales, agrégats et nanoparticules. La réponse expérimentale à ces questions suppose que des défis techniques aient été surmontés. La mise en phase gazeuse de nanoparticules dans un jet moléculaire est l'un d'eux, rendu délicat par le fait que la densité de particules dans le jet doit être suffisante pour conduire à des signaux mesurables.

Le premier axe de travail concerne l'étude des paramètres anisotropes de la distribution de photoélectrons dans les molécules chirales, ainsi que dans les délais de photo-ionisation d'atomes et d'agrégats de gaz rares dans le référentiel du laboratoire. Dans le cas des molécules chirales, l'objectif est de tirer parti de cette asymétrie, de grande amplitude, afin d'accéder à des informations

structurales inédites au cours de suivis de dynamiques ultrarapides. L'autre pan de cet axe de travail, qui cherche à déterminer les paramètres anisotropes des délais de photo-ionisation, vise à remonter aux canaux d'ionisation en jeu. Les objectifs sous-jacents sont la réalisation de mesures similaires dans des systèmes moléculaires organiques portés par l'hélium ou bien déposés sur des agrégats d'argon de taille nanométrique afin de décrire les processus d'ionisation qui y ont lieu.

Pour autant, même si la résolution angulaire apporte des informations supplémentaires, la spectroscopie de photoélectrons non résolue angulairement n'est pas obsolète aujourd'hui, bien au contraire. En effet, cette technique est sensible à la surface, car les photoélectrons qui parviennent à sortir du matériau sont principalement issus des premières couches d'atomes. L'essor des nanotechnologies depuis le début du XXI^{ème} siècle la rend donc plus incontournable que jamais. Elles concernent des domaines de plus en plus variés : la catalyse, le photovoltaïque, la médecine, l'électronique ou encore l'agro-alimentaire [25, 26, 27, 28, 29]. Le besoin en études fondamentales de ces nano-objets est réel. Cependant, la plupart des mesures s'effectuent sur des nano-objets sur support, ou bien solvatés, pour lesquelles l'influence du substrat ou du solvant est à inclure aux effets observés. Par exemple en catalyse, les supports ont une grande influence sur l'efficacité de catalyse des nanoparticules supportées du fait des interactions chimiques qu'ils induisent avec le catalyseur [30, 31]. En particulier, il est d'un grand intérêt, fondamental et appliqué, d'accéder à la dynamique de relaxations d'objets nanométriques isolés, par exemple dans le domaine du photovoltaïque [32, 33].

Le deuxième axe de cette thèse consiste à étudier la réponse de nanoparticules isolées à des impulsions laser femtoseconde, impulsions laser qui seront ensuite utilisées comme impulsion pompe et sonde dans des suivis de dynamiques ultrarapides. La distribution angulaire des électrons et des ions émis suite à l'interaction entre la nanoparticule et l'impulsion femtoseconde sera attentivement relevée. Au cours de la thèse d'Aude Lietard [34], une lentille aérodynamique a été conçue afin d'obtenir une densité de nanoparticules suffisante pour permettre le suivi de dynamiques ultrarapides. Une modélisation du jet de nanoparticules jusqu'au volume d'interaction avec le laser est venue compléter cette réalisation.

L'accès aux distributions angulaires des photoélectrons et des photoions est réalisée par l'inter-

médiaire d'un spectromètre imageur de vitesse sur le modèle de celui développé par André Eppink et David Parker [35].

La thèse est décomposée en deux grandes parties :

Une première partie présente les méthodes expérimentales mises en oeuvre au cours de ces travaux. Elle contient trois chapitres :

1. Une description de la préparation et de l'acheminement de l'échantillon dans l'enceinte d'interaction, qu'il s'agisse de molécules, d'agrégats ou de nanoparticules.
2. Une modélisation de l'écoulement de nanoparticules dans la lentille aérodynamique utilisée à cet effet.
3. Le principe des mesures effectuées, en particulier en imagerie de vitesse et en spectrométrie de temps de vol. Ce chapitre expose également les outils optiques utilisés.

Une seconde partie contient les résultats expérimentaux. Ils sont répartis en quatre chapitres :

1. Le premier étudie la réponse résolue angulairement de nanoparticules de NaCl et de tryptophane isolées à des champs élevés, de l'ordre de $10^{14} - 10^{15} \text{ W.cm}^{-2}$ focalisés. Les directions d'émission des électrons et des ions observés ont été relevées.
2. Le second concerne également les nanoparticules isolées étudiées au chapitre précédent, ainsi que des nanoparticules de dioxyde de silicium. Il y est développé les différents régimes d'ionisation et d'excitation électronique observés suite à la photo-ionisation par impulsion femtoseconde.
3. Le troisième chapitre présente les études d'anisotropie réalisées dans l'ionisation de molécules chirales, avec pour toile de fond la recherche d'une configuration de suivi de dynamique ultrarapide par le suivi de cette anisotropie.
4. Le quatrième et dernier chapitre présente les expériences de mesures de délais de photo-ionisation résolus angulairement sur des agrégats d'argon. L'argon atomique y est étudié en système préliminaire. L'étude de l'hélium atomique, envisagé comme gaz porteur pour l'étude de délais de photo-ionisation de molécules organiques, y est également rapportée. Ces études ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Pascal Salières du LIDYL.

Première partie

Méthodes expérimentales

Conduire des expériences en phase gazeuse est un moyen élégant d'étudier les propriétés physico-chimiques intrinsèques d'espèces chimiques d'intérêt car celles-ci peuvent être isolées de tout environnement. Ainsi, dans une expérience comme celles menées dans cette thèse où les espèces étudiées absorbent de l'énergie lumineuse, celle-ci ne peut être relaxée que de façon interne à l'espèce étudiée, via des processus qu'il nous appartient de caractériser. Cette première partie de thèse présente un ensemble de techniques expérimentales permettant de réaliser une telle isolation, de la caractériser et plus généralement de conduire des expériences qui informent sur les processus évoqués ci-dessus.

Une technique de choix pour la réalisation de ces isolations est celle des jets moléculaires. Elle est décrite dans un premier chapitre. Elle doit être adaptée à la nature des échantillons (ou espèces) étudié(e)s selon qu'il s'agisse de molécules, d'agrégats ou de nanoparticules. Dans un second chapitre, une modélisation du jet de gaz dans les conditions d'introduction de nanoparticules, à l'aide d'une lentille aérodynamique, est présentée. Enfin, un dernier chapitre expose les observables physiques et les outils mis en place afin de collecter des informations sur ces échantillons seront décrits, en particulier le spectromètre imageur de vitesses (appelé communément VMI de l'anglais Velocity Map Imaging) qui est au centre de notre technique de détection. Les propriétés des impulsions laser utilisées au cours de cette thèse y seront également exposées.

Chapitre 1

Préparation de l'échantillon

Dans ce chapitre nous abordons toutes les méthodes visant à introduire l'échantillon en phase gazeuse sous forme isolée dans l'enceinte d'interaction. La nature de l'échantillon est diverse : atome isolé, molécule isolée, agrégats de centaines d'atomes, nanoparticule de dizaine de milliers d'atomes. Dans un premier temps sont présentés les principes communs à tous les échantillons étudiés, à savoir l'utilisation de la technique de jet moléculaire et la notion de détente supersonique essentielles à la compréhension des protocoles expérimentaux. Puis une seconde section du chapitre contient une description exhaustive des ajouts et ajustements nécessaires à l'introduction de chaque nouveau type d'échantillon. Ces descriptions montrent à la fois l'apparition de contraintes expérimentales nouvelles pour chaque type d'échantillon mais illustrent également la flexibilité du dispositif expérimental, qui a été conçu dans le but de bénéficier d'une large capacité d'adaptation dans le choix des systèmes chimiques étudiés, ce qui a été largement mis à profit au cours de cette thèse.

1.1 Technique de jet moléculaire

Etudier un système isolé permet le contrôle des interactions qu'il peut avoir avec son environnement. La technique des jets moléculaires est une méthode de choix pour y arriver. Dans le cadre de cette thèse, la technique du jet moléculaire est utilisée pour isoler des molécules, des agrégats moléculaires et, moyennant des modifications notables, des nanoparticules. Nous allons décrire cette technique pour former des molécules isolées ou des agrégats, et qui permet d'introduire des

nanostructures sous vide à l'aide d'une lentille aérodynamique (développée en partie 1.2.3.3).

Les jets moléculaires ont été développés tout au long du XX^{ième} siècle [8]. Ils permettent d'introduire un échantillon isolé sous vide. Le principe est le suivant : une enceinte source accolée à l'enceinte d'analyse est reliée à celle-ci par l'intermédiaire d'un écorceur à ouverture millimétrique, assurant un vide différentiel de plusieurs ordres de grandeur entre les deux enceintes. L'échantillon sous forme gazeuse est introduit par une tuyère de diamètre noté d_0 (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} m), alignée avec l'écorceur et située à quelques centimètres de celui-ci. L'essentiel du gaz ne passe pas à travers l'écorceur et reste dans l'enceinte source. Ainsi, la pression dans l'enceinte d'interaction peut rester significativement plus basse.

Dans ce sous-chapitre nous passons en revue les notions et les points importants concernant la technique de jet moléculaire : en premier lieu nous présentons la notion de libre parcours moyen, puis nous détaillons les conditions de création d'une détente supersonique, type de détente utilisée constamment au cours de ces expériences et enfin nous développons les contraintes expérimentales requises en terme de contrôle de la pression dans les enceintes expérimentales.

1.1.1 Libre parcours moyen

Dans un jet moléculaire, le système d'étude passe d'un milieu à haute pression où il interagit fortement avec son environnement, vers la phase diluée où les interactions ne s'établissent plus. Le libre parcours moyen est la grandeur qui permet d'estimer l'importance des collisions (donc des échanges d'énergie) qui prennent place dans un gaz.

Le libre parcours moyen λ_0 est défini comme la distance moyenne parcourue entre deux collisions. Il peut être exprimé comme ci-dessous :

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sqrt{2} \times n\sigma} \quad (1.1)$$

où n est la densité particulaire (m^{-3}) et σ est la section efficace de collision (m^2). Le facteur $\sqrt{2}$ provient de la distribution de vitesses de Maxwell [36]. Nous faisons l'hypothèse d'un gaz parfait pour une pression P et une température T mais supposons néanmoins que les atomes sont des sphères dures de diamètre D .

Nous obtenons alors l'expression

$$\lambda_0 = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \times \pi D^2 P} \quad (1.2)$$

où P est la pression du gaz (en Pascal), k_B la constante de Boltzmann, D le diamètre des particules de gaz (en mètre) et T la température (en Kelvin).

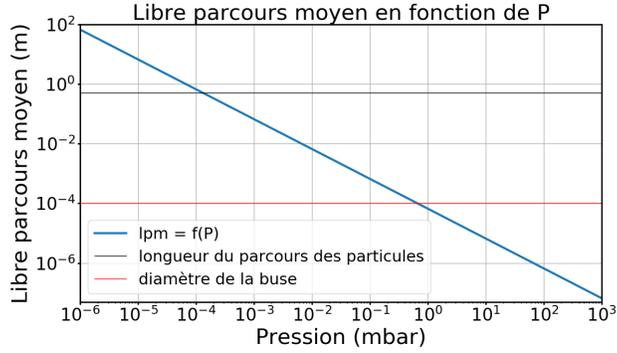


FIGURE 1.1 – Libre parcours moyen en fonction de la pression pour de l'argon. Les axes sont gradués en échelle logarithmique. La ligne horizontale rouge correspond à un libre parcours moyen égal au diamètre de la buse, à mettre en relation avec la pression de génération (voir section 1.1.2). La ligne noire correspond à un libre parcours moyen égal à la taille du spectromètre, à mettre en relation avec la pression du gaz résiduel dans l'enceinte d'interaction (voir section 1.1.3).

L'évolution du libre parcours moyen en fonction de la pression pour de l'argon est présenté sur la figure 1.1. La valeur de D est prise égale à $3,76 \text{ \AA}$, correspondant au diamètre de Van der Waals de l'argon [37]. La température est prise égale à 300 K (température du gaz résiduel dans l'enceinte d'interaction).

1.1.2 Détente supersonique

La détente supersonique a été utilisée afin de refroidir chacun des types d'échantillons étudiés et donc d'en minimiser la température interne. Par conséquent, elle augmente significativement la résolution des spectres obtenus.

Elle repose sur le principe de conversion d'énergie thermique d'un gaz en énergie cinétique translationnelle. Les dimensions géométriques du jet sont supérieures au libre parcours moyen. Cela permet un refroidissement interne important des molécules présentes par collisions. En parallèle,

l'écoulement supersonique assure une forte densité. La détente est dite «supersonique» lorsque la vitesse d'écoulement par rapport à la paroi est plus grande que la vitesse de propagation du son dans le milieu. Cette dernière correspond à la vitesse de propagation des ondes, donc à la vitesse de déplacement maximale d'une fluctuation de densité de matière dans le milieu. L'écoulement supersonique correspond donc à un écoulement sans rétro-propagation de matière.

Il s'agit d'un processus qui apparaît sous certaines conditions que nous allons évoquer, lors du passage d'un flux de gaz au travers d'un orifice de diamètre d_0 , appelée buse ou tuyère, entre deux enceintes. Une détente supersonique est un processus tout d'abord collisionnel, c'est-à-dire se produisant lorsque le nombre de collisions au passage de la tuyère est grand. Cela induit une conversion de quantité de mouvement : la vitesse des particules du gaz s'aligne suivant l'axe de la buse.

Cette condition collisionnelle se traduit pour le libre parcours moyen par une première condition :

$$\lambda_0 \ll d_0 \tag{1.3}$$

La pression figurant dans l'expression de λ_0 dans cette équation est celle, dite de génération, que nous noterons P_0 . D'après l'équation 1.2, pour un diamètre $d_0 = 100 \mu m$; cette première condition est vérifiée pour des pressions de jet supérieures à 10 mbar. Le résultat est visible à l'intersection de la courbe du libre parcours moyen et de la ligne rouge sur la figure 1.1; le libre parcours moyen est alors proche de $7 \mu m$. Les collisions induisent également une homogénéisation des vitesses des particules, réduisant la dispersion de vitesse donc entraînant un refroidissement important de l'énergie translationnelle du jet. Ceci conduit à une chute de la vitesse de propagation du son et rend la détente supersonique.

En sortie de tuyère, le jet froid se déplace alors avec une vitesse essentiellement axiale v . Sa valeur est liée aux conditions amont de température car l'énergie cinétique des particules est liée à l'enthalpie du gaz avant la détente. La valeur de cette vitesse peut être comparée à la vitesse du son dans la détente située dans l'enceinte source dont la pression est P_1 , notée c_1 . L'écoulement est

donc supersonique si v est supérieure à c_1 . Cela tient à la condition suivante :

$$\frac{P_0}{P_1} \geq \gamma_P \quad (1.4)$$

où

$$\gamma_P = \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1.5)$$

avec γ le coefficient adiabatique du gaz défini comme le rapport des capacités thermiques isobare C_p et isochore C_v . Les gaz porteurs utilisés sont soit monoatomiques (argon, hélium) soit diatomiques (diazote). En se plaçant dans le modèle des gaz parfaits :

$$\gamma = \frac{5}{3} \text{ pour les gaz parfaits monoatomiques,}$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \text{ pour les gaz parfaits diatomiques,}$$

on peut vérifier que

$$\gamma_P \leq 2,1 \quad (1.6)$$

Dans le cadre des expériences de jet moléculaire réalisées, la pression P_0 est de l'ordre de 1 bar et la pression P_1 en aval de la tuyère (c'est-à-dire dans l'enceinte source) est de l'ordre de 10^{-4} bar au maximum, donc la condition 1.4 est très largement vérifiée.

Lors de la détente supersonique, un système d'onde de chocs se crée en sortie de tuyère avec le gaz résiduel, appelée «bouteille de choc» dans laquelle il n'y a aucune rétro-propagation de matière. Le jet qui se propage à l'intérieur de cette bouteille de choc est entièrement protégé du gaz résiduel de l'enceinte. Cette zone est appelée «zone de silence», les ondes sonores ne pouvant pas remonter l'écoulement (voir figure 1.2).

Le jet traverse alors un écorceur de diamètre 1 mm, placé dans l'axe de la buse, qui permet de sélectionner uniquement les particules de gaz qui ont une vitesse parfaitement axiale. La température translationnelle des particules produit un léger élargissement de la distribution de vitesse axiale.

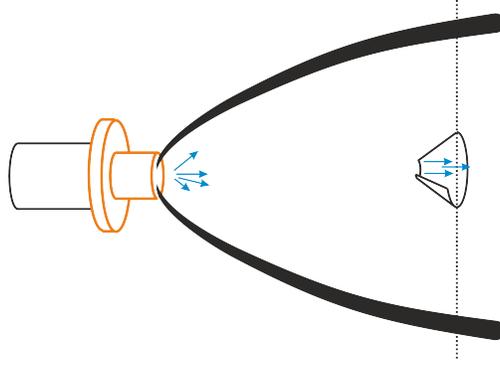


FIGURE 1.2 – Détente supersonique du gaz en sortie de buse. La bouteille de choc est représentée au feutre noir et délimite la zone de silence. Après traversée de l'écorceur ne restent que les particules à vitesse parfaitement axiale.

1.1.3 Conditions de pression

Après avoir vu l'intérêt et les conditions générées par l'établissement d'une détente supersonique dans le but de créer un jet moléculaire, nous allons maintenant parcourir les contraintes liées au vide, qui servent à garantir le caractère isolé du système ainsi qu'à limiter les nombreuses complications liées au gaz résiduel.

1.1.3.1 Condition pour un système isolé

Travailler en phase gazeuse impose de nombreuses contraintes au dispositif expérimental. L'espèce étudiée, électriquement neutre, est refroidie par une détente supersonique puis se retrouve ionisée par un faisceau laser et propulsée vers un détecteur à l'aide de champs électriques appropriés (Voir figure 1.3 et partie 3.1). Pour les mesures effectuées en imagerie de vitesse, il est nécessaire que ces trajectoires sous vide vers le détecteur ne soient pas perturbées par une quelconque interaction. Il est donc nécessaire de s'assurer que des collisions avec le gaz résiduel ne viennent pas perturber la trajectoire des particules, ou échauffer ses modes vibrationnels.

Etant donné la taille de notre dispositif expérimental, les particules chargées (ions, électrons) ont une distance maximale de ~ 50 cm à parcourir sans collision, afin de garantir le fait qu'elles restent isolées, sans interaction. Ceci signifie que le libre parcours moyen doit être supérieur à cette distance. Après lecture de la valeur d'intersection entre la courbe du libre parcours moyen et la ligne horizontale noire sur la figure 1.1, nous déduisons qu'il est nécessaire de travailler à une pression

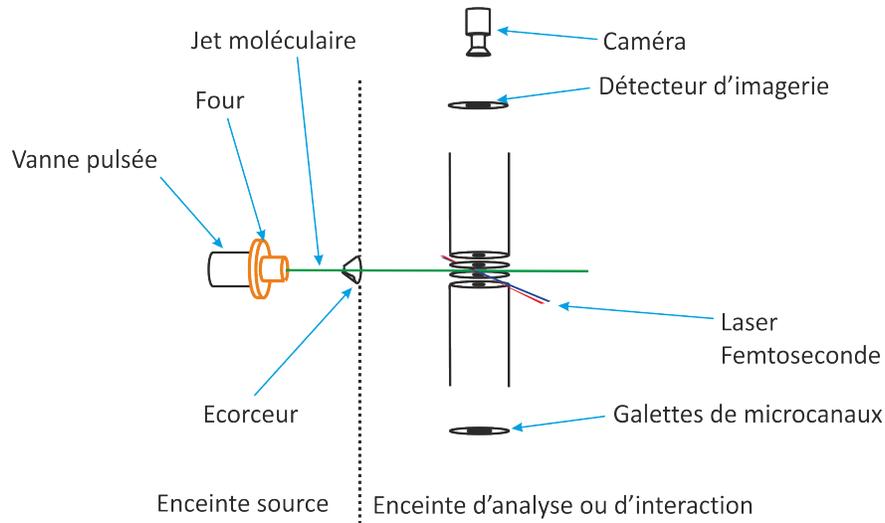


FIGURE 1.3 – Schéma général du dispositif expérimental.

inférieure à $1,5 \times 10^{-4}$ mbar. Une telle valeur de pression permet donc de s'assurer que les collisions ne perturbent pas la trajectoire.

1.1.3.2 Limitation de l'impact du gaz résiduel

Dans l'enceinte d'interaction

Nous utilisons comme détecteur un multiplicateur d'électron qui est un assemblage de deux galettes à micro-canaux (MCP). Ce détecteur impose également une condition expérimentale de fonctionnement sur la valeur de la pression du gaz résiduel qui, si trop élevée, peut générer un signal parasite, jusqu'à induire des arcs électriques et ainsi endommager les galettes de manière irréversible. La pression doit être maintenue inférieure à 10^{-5} mbar dans l'enceinte d'interaction pour éviter tout risque.

Le signal du gaz résiduel dans l'enceinte d'interaction peut également nuire à la qualité des mesures. Il provient d'atomes ou de molécules qui ne sont plus issus directement de la détente supersonique mais qui ont interagi avec les parois du dispositif expérimental. Ils se retrouvent alors à température ambiante. La température interne des molécules constitue un excès d'énergie qui vient perturber le signal expérimental en se superposant au signal de la molécule froide dans les

spectres de photoélectrons. A ce titre, le signal du gaz résiduel est considéré comme parasite et des efforts sont nécessaires pour en limiter la quantité.

Pour des valeurs de pressions inférieures à 10^{-6} mbar, le signal du gaz résiduel devient faible devant le signal du jet. Cette valeur constitue la valeur maximale atteignable lors des expériences.

Dans l'enceinte source

En ce qui concerne l'enceinte source, la pression du gaz résiduel a une influence sur la longueur d'expansion de la détente supersonique. Comme illustré sur la figure 1.2, le volume de la zone de silence croît avec la distance à la tuyère. Cela se traduit par une baisse de la pression jusqu'au fond de la bouteille de choc nommé premier disque de Mach. La distance à laquelle se trouve le premier disque de Mach dépend de la pression résiduelle et de la pression de la détente selon l'expression [38] :

$$x = 0,67d_0\sqrt{\frac{P_0}{P_1}} \quad (1.7)$$

Rappelons que P_0 est la pression de génération (prise égale à 1 bar) et P_1 à la pression dans l'enceinte source (inférieure ou égale à 10^{-4} mbar). Pour une buse de diamètre $d_0 = 100 \mu m$, x est au plus égal à 0,2 mètres. Pour une pression dans l'enceinte source P_1 de 10^{-3} mbar, la détente supersonique ne s'effectuerait que sur 6 cm. C'est l'ordre de grandeur de la distance entre la tuyère et l'écorceur. Afin d'éviter que la détente ne soit entravée avant que le gaz ne parvienne à l'écorceur, il est donc nécessaire de travailler à des pressions P_1 significativement inférieures à 10^{-3} mbar.

1.1.3.3 Système de pompage

Nous avons fait le tour des conditions de pression requises pour réaliser les expériences. La contrainte liée au système de détection ne s'applique que dans l'enceinte de détection, alors que les contraintes liées à la pression du gaz résiduel, moins exigeantes, s'appliquent aux deux enceintes. Ainsi, la mise en place d'un écorceur entre les deux enceintes permet de travailler à des pressions différentes, autrement dit de réaliser un pompage différentiel (voir figure 1.3).

Nous utilisons toujours deux étages de pompage. Pour parvenir à la gamme de pressions acceptable dans la source (inférieur à 10^{-4} mbar), nous utilisons une pompe roots couplée à une pompe primaire *ADS 602 LM* ($600 \text{ m}^3.h^{-1}$) qui permet de descendre jusqu'à des pressions de 5×10^{-4} mbar à vide, couplée à deux pompes turbomoléculaires *ATH 2300 M* et *ATH 1600 M* (total de $\sim 4000 \text{ L.s}^{-1}$). L'ensemble permet de maintenir une pression d'environ 10^{-4} mbar en fonctionnement dans la source lorsque l'on travaille avec des agrégats d'argon. Pour l'enceinte du spectromètre, nous utilisons une pompe primaire *ACP 40 G* ($40 \text{ m}^3.h^{-1}$) couplée à une pompe turbomoléculaire *ATH 1600 M* (1600 L.s^{-1}). Ceci permet de travailler usuellement à une pression de 5×10^{-7} mbar.

1.2 Étude d'espèces chimiques isolées

Nous avons vu dans la section précédente les différents aspects expérimentaux liés à l'établissement d'un jet moléculaire supersonique. La nature de l'échantillon est diverse : au cours de cette thèse, molécules, agrégats et nanoparticules ont été étudiés. Dans cette section nous passons en revue les aménagements spécifiques mis en place afin d'isoler chacun de ces échantillons dans le jet supersonique.

1.2.1 Molécules

1.2.1.1 Nécessité d'un gaz porteur - Caractéristiques

Les molécules solides ou liquides que nous allons introduire sous vide sont loin de pouvoir être considérées comme des gaz parfaits. Or nous avons établi les conditions d'une détente supersonique dans le cadre de cette approximation, entre autres nous avons négligé toute agrégation de gaz dans la description réalisée. C'est pourtant ce qui se produit dès lors que l'on refroidit la vapeur saturante d'une molécule solide. Afin d'éviter cela, et pour conserver les propriétés de la détente supersonique, la vapeur est mélangée à un gaz porteur, habituellement un gaz rare considéré comme parfait.

Nous avons vu que la détente supersonique suppose une pression de génération relativement élevée, de l'ordre de 10 mbar au minimum (voir équations 1.3 et 1.4). Cette pression est souvent

supérieure à la pression de vapeur saturante (conditions normales) des molécules que nous souhaitons étudier. Pour l'atteindre ou la dépasser il faudrait chauffer le système d'introduction du gaz et la source du jet à des températures élevées ce qui est rarement possible avec des molécules organiques qui peuvent alors se dégrader. Par ailleurs, les molécules d'intérêt sont susceptibles de retourner dans leur état condensé lors de la détente par l'intermédiaire des collisions qui s'y produisent. Cela peut provoquer une forte agrégation et boucher l'écorceur. A cela s'ajoute la condition d'une pression de jet suffisamment élevée pour que la position du premier disque de Mach soit suffisamment loin de la tuyère¹. L'alternative est le recours à la technique d'ensemencement, qui est nettement plus aisée à mettre en place. C'est la technique que nous avons adoptée.

Il est donc nécessaire d'utiliser un gaz porteur dont la pression est suffisamment élevée pour aboutir à une détente supersonique (en parallèle cela permet une forte réduction de la concentration de molécules et donc engendre un risque moindre d'agrégation). Bien entendu, d'autres conditions s'appliquent au choix du gaz porteur : il est essentiel qu'il soit peu liant afin d'éviter son agrégation, en particulier avec la molécule d'intérêt, mais il doit aussi ne pas interagir avec le faisceau laser utilisé. Dans le cadre de cette thèse, l'azote, l'argon et l'hélium ont été utilisés comme gaz porteurs. Ils possèdent le double avantage d'être chimiquement inertes (très faibles interactions avec la molécule d'intérêt) et d'avoir une énergie d'ionisation relativement élevée : 14,5 eV pour N₂ ; 15,8 eV pour Ar, 24,6 eV pour He. Leur probabilité d'ionisation est alors très faible avec les sources laser utilisées, dès lors que la zone d'ionisation n'est pas choisie très précisément au point focal. Enfin, un dernier aspect porte sur l'efficacité de transfert d'énergie par collision, donc du refroidissement, qui est d'autant meilleur que la masse des partenaires est proche.

1.2.1.2 Passage de la molécule dans le gaz porteur : à partir d'une pastille dans un four

Afin d'étudier des molécules isolées, il reste alors à faire passer la molécule dans le gaz porteur. Comme nous l'avons déjà évoqué, cela peut s'avérer délicat. Certaines molécules étudiées au cours de cette thèse, à température ambiante, n'ont pas une pression de vapeur saturante suffisamment

1. à une pression dans l'enceinte source $P_1 = 10^{-4}$ mbars, l'équation 1.7 implique $x \geq 6,7$ cm pour des pressions de jet $P_0 \geq 100$ mbar, une valeur de 10 cm étant considéré comme le minimum requis (voir partie 1.1.3.2).

élevée pour passer en phase gazeuse spontanément. Un chauffage est alors nécessaire pour les faire passer à l'état gazeux. Elles seront ensuite emportées par le jet de gaz jusqu'à l'écorceur puis jusqu'à la zone d'interaction.

Mise en forme de la pastille

Une des méthodes pour réaliser la vaporisation ou la sublimation (selon si l'on part d'un liquide ou d'un solide) est tout simplement le chauffage. Le principe du chauffage que nous avons choisi est celui décrit par Shafizadeh et collaborateurs [39] : une poudre de graphite (choisi pour son inertie chimique, sa bonne conductivité thermique et sa faculté à se compacter sous pression) est ajoutée à l'échantillon liquide ou solide, en faible quantité. Un mélange des deux est effectué afin d'obtenir une poudre la plus homogène possible, puis celle-ci est tassée à l'aide d'une presse à compacter. La pastille obtenue a une tenue mécanique satisfaisante.

Chauffage de l'échantillon

La pastille de graphite est alors placée dans un four qui fonctionne sur le principe suivant. Le chauffage se fait par l'intermédiaire d'un fil chauffant *Thermocoax* de 1,5 mm de diamètre, enroulé autour du four dans lequel on fait circuler un courant de quelques ampères. Le fil résistif dissipe alors une puissance par effet Joule, qui sert à chauffer l'échantillon (voir la figure 1.4). L'alimentation faisant circuler le courant dans le fil est une alimentation stabilisée. La valeur de la température est suivie par un thermocouple de type K. La température maximale que l'on peut atteindre est 210 °C au-delà de laquelle le plastique *Vespel*, qui sert d'isolant thermique entre le four et la buse, se retrouve endommagé.

1.2.1.3 Vanne pulsée

Dans le cadre de l'étude de molécules isolées et d'agrégats sur le serveur laser LUCA, un jet à vanne pulsée a été utilisé. Son principe est brièvement décrit ci-dessous. L'utilisation d'un jet pulsé a deux avantages majeurs en comparée à celle d'un jet continu :

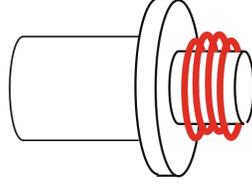


FIGURE 1.4 – Le fil enroulé autour du four est un fil résistif. Le transport thermique s’effectue par conduction à l’intérieur du four.

- il permet d’augmenter la densité du jet lorsque la vanne s’ouvre. Ainsi la densité du jet dans la zone d’interaction sera plus importante ce qui permet d’obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.
- il permet de consommer moins de gaz, ce qui a pour effet de faciliter le pompage dans l’enceinte source et d’être également plus économe en gaz. En phase d’expérience sur Attolab (jet continu), une perte de gaz jusqu’à 15 bars dans la bouteille de gaz (B50) pouvait être constatée sur une seule journée. La vanne pulsée utilisée est une vanne *First Sensor series 9* pilotée par une commande *General Valve Corporation IOTA ONE*. Le système opère à 20 Hz, synchronisé avec les impulsions laser sur le serveur LUCA, avec un temps d’ouverture de l’ordre de 150 μ s.

1.2.2 Agrégats d’argon

Lors d’une détente supersonique, la température du jet chute fortement. Si le gaz porteur du jet est condensable, il est possible d’ajuster les conditions expérimentales pour générer des agrégats [40].

Les agrégats se forment à partir de germes. La probabilité de leur formation est liée à la probabilité de collision à 3 corps. Celle-ci est fonction de la densité du jet au carré et donc à P_0^2 . De plus, à vitesse de gaz identique, le temps pendant lequel le germe doit se former pour être efficace est proportionnel à d_0 , diamètre de la buse. Nous aboutissons ainsi à une densité de germe, donc d’agrégats, proportionnelle à $d_0 P_0^2$.

La taille finale de l’agrégat dépend du nombre de collisions à deux corps se produisant après la formation du germe (certaines pour refroidir l’édifice, d’autres pour ajouter des atomes). Ce nombre est proportionnel à la pression P_0 et au temps de séjour de l’agrégat dans le jet de gaz. En effet, une élévation de pression augmente le nombre de collisions ; de même qu’une augmentation du

temps de séjour, tout simplement par l'augmentation du temps pendant lequel les collisions peuvent effectivement se produire. Le temps de séjour est proportionnel à une distance caractéristique de la détente, qui est elle-même proportionnelle à d_0 .

En première approximation, on doit donc s'attendre à une dépendance en $d_0 P_0$ pour la distribution de taille des agrégats [41]. En conclusion, la taille et la densité des agrégats sont reliées à la pression et au diamètre de la buse à des puissances variées.

L'étude semi-empirique de Hagen [42] a conduit à considérer un facteur d'échelle pour la condensation qui évolue selon :

$$\Gamma^* = K \times \frac{P_0 d_0^{0.85}}{T_0^{2.2875}} \quad (1.8)$$

où K est une constante dépendant du gaz. Pour les tuyères coniques, d_0 peut être remplacé par $d_{eq} = 0.74d_0 / \tan \alpha$ où α est l'angle d'ouverture de la buse. L'ajustement de courbes expérimentales obtenues par les groupes de Buck[43], Torchet[44] ou Hagen[45] ont conduit à des extrapolations présentées sur la figure 1.5.

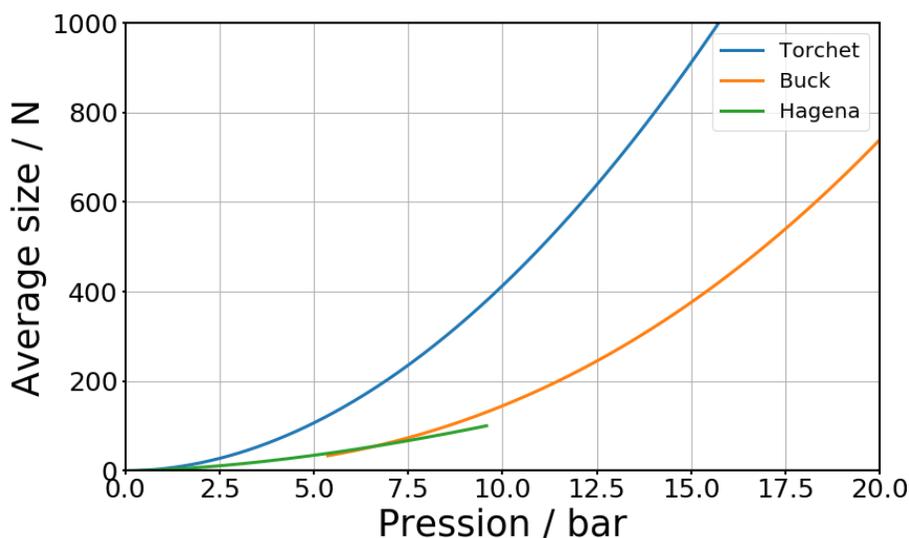


FIGURE 1.5 – Taille des agrégats en fonction de la pression de génération pour une buse non conique de $100 \mu\text{m}$. Les évolutions sont données par les groupes de Buck[43] et Hagen[45]. L'évolution labellisée Torchet[44] est extrapolée sur la base de la valeur expérimentale donnée dans la référence[44]. L'écart entre les courbes n'est pas interprété dans la littérature.

La taille des agrégats varie donc fortement avec la pression et le diamètre de la buse. Cependant, si la pression ou le diamètre de la buse est trop élevé, les conditions idéales de pompage de l'enceinte

d'interaction peuvent être mises à mal (voir partie 1.1.3). Le flux de gaz dans l'enceinte est proportionnel à la pression et à la section de la buse, donc à $d_0^2 P_0$. Il faut alors trouver un compromis afin de limiter la pression dans l'enceinte d'interaction. Plusieurs stratégies compensatoires peuvent être mises en place. Néanmoins, les valeurs de pression P_0 seront toujours plus élevées que pour l'utilisation du gaz comme gaz porteur. Dans la suite de la section nous décrivons les stratégies déployées sur le serveur LUCA et sur le serveur Attolab.

1.2.2.1 Formation d'agrégats avec le dispositif expérimental sur l'installation LUCA

L'installation LUCA fournit des impulsions lasers à une fréquence de 20 Hz (voir description du serveur LUCA en partie 3.3.1.1). Nous avons vu que la formation d'un jet d'agrégats implique un flux de gaz important. Cela conduit à deux problèmes qui ont été évoqués dans la partie 1.1.3, d'une part l'existence d'une pression limite dans l'enceinte source pour l'établissement de la détente supersonique, d'autre part la présence d'une pression parasite dans l'enceinte d'analyse.

L'utilisation d'un jet pulsé permet de résoudre ces deux problèmes. Nous avons pu travailler avec des jets d'argon à des pressions élevées, de l'ordre de 16 bars, sur une durée de 200 μs . Lors du passage d'une buse de 100 μm , la détente supersonique se produit car les conditions (1.3) et (1.4) sont vérifiées. Le refroidissement est important et la formation des agrégats est donc favorisée.

La pression dans l'enceinte source a une valeur proche de $7,2 \times 10^{-5}$ mbar alors que la pression dans l'enceinte d'interaction est de $2,7 \times 10^{-7}$ mbar.

1.2.2.2 Formation d'agrégats avec le dispositif expérimental sur l'installation Attolab

Sur la plateforme Attolab, la vanne pulsée à notre disposition ne peut pas suivre la cadence du laser qui est de 1 kHz (voir description du serveur Attolab en partie 3.3.1.2). En jet continu, pour une buse de 50 μm , la pression maximale en argon est de l'ordre de 5 bars, et le refroidissement qu'elle induit n'est pas suffisant pour former des agrégats. Afin de jouer sur le facteur température de l'équation 1.8, une source refroidie a été utilisée. Il s'agit d'un module Peltier, fonctionnant sur le principe de la thermoélectricité. Pour abaisser la température, une alimentation électrique de puissance a été utilisée. Les courants sont de l'ordre de 5,5 A pour une tension de 14 V. La

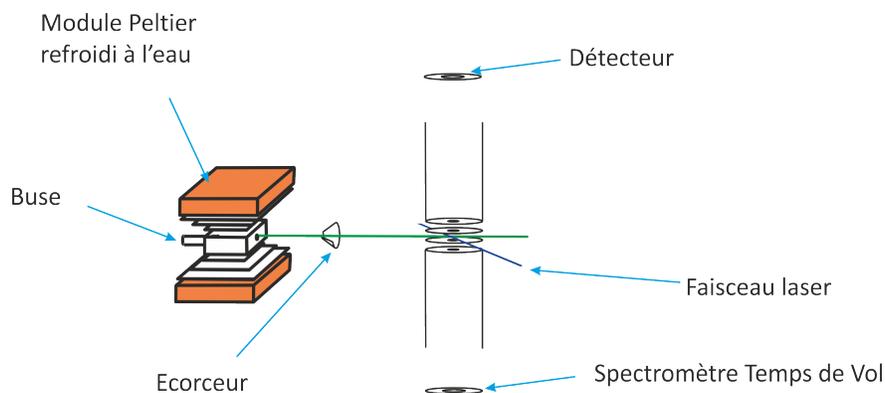


FIGURE 1.6 – Emplacement du module de refroidissement Peltier menant à la formation d'agrégats en jet continu sur Attolab.

température atteinte est de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le schéma de principe est présenté sur la figure 1.6.

En jet continu sur attolab, les pressions en argon utilisées pour former des agrégats avec le module Peltier sont de l'ordre de 2 bars pour la buse conique de $100\text{ }\mu\text{m}$.

1.2.2.3 Cellule de pick-up

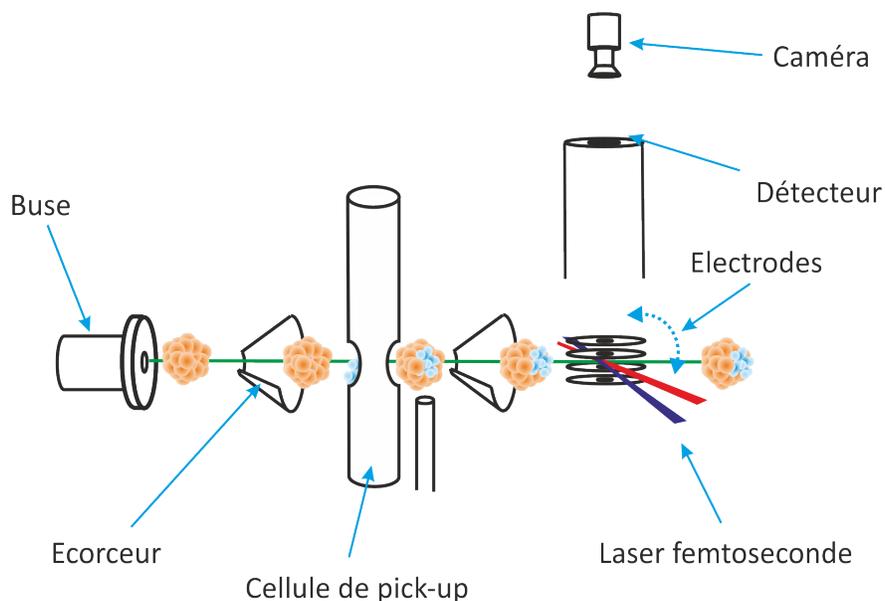


FIGURE 1.7 – Schéma de la source lors de l'incorporation de la cellule de pick-up.

Une cellule de pick-up a été utilisée dans le but de déposer des molécules chirales d'intérêt à la surface des agrégats (voir chapitre 6). Il s'agit d'une cellule qui fonctionne en mode pulsé, installée

dans l'enceinte source et qui bénéficie du même système de pompage. Le premier écorceur sélectionne le coeur du jet riche en agrégats, puis le jet passe au-dessus d'une aiguille qui ensemence les agrégats (voir figure 1.7). Ensuite un deuxième écorceur conduit le faisceau d'agrégats à l'enceinte d'analyse. Des expériences avec la fenchone (échantillon liquide) et le camphre (échantillon solide) ont été réalisées.

Le réapprovisionnement de l'échantillon est nettement plus aisé que dans le cas de l'utilisation du four, qui même sans chauffage, mène à une consommation totale de l'échantillon en environ une heure ; ce qui nécessite de fait une rupture du vide et la préparation d'une nouvelle pastille avant une nouvelle mise sous vide.

1.2.3 Jet de nanoparticules

Afin d'étudier des nanoparticules en phase gazeuse, il est nécessaire les former et de les mélanger au gaz porteur. Cette sous-section présente la formation d'un aérosol, puis sa caractérisation, avant de décrire le principe de la lentille aérodynamique, qui sert à focaliser le faisceau de nanoparticules dont la divergence pourrait réduire grandement le nombre de nanoparticules traversant le volume d'interaction.

1.2.3.1 Formation d'un aérosol

La formation de l'aérosol s'effectue par l'intermédiaire d'un nébuliseur commercial *TSI 3076* schématisé en figure 1.8.

Une solution aqueuse contient sous forme solubilisée les molécules que l'on souhaite voir s'agglomérer à une concentration de l'ordre de 1 g.L^{-1} . Le gaz porteur, en l'occurrence du diazote, est envoyé dans le nébuliseur à une pression d'environ 5 bars (à droite sur la figure 1.8). Une réduction du conduit plongé dans la solution crée une aspiration par effet Venturi, ce qui provoque la remontée de gouttelettes de la solution (représentée par les flèches bleues ascendantes). Les plus grosses retombent directement dans la solution (flèche bleue descendante en pointillés), les plus fines sont emportées par le diazote en circulation représenté par la flèche rouge ascendante. Le diazote se dirige vers les dessiccateurs (représentés en violet sur la figure 1.9). A la traversée de ceux-ci, les goutte-

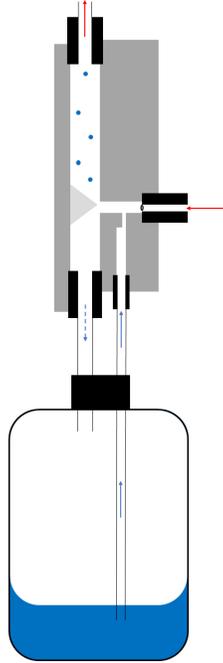


FIGURE 1.8 – Schéma du nébuliseur utilisé. Le gaz porteur entre par la droite (flèche rouge).

lettes se déshydratent et les molécules de la solution s'agrègent peu à peu jusqu'à former des édifices hectonanométriques. Les molécules d'eau se fixent au gel de silice utilisé pour la déshydratation ou bien retombent dans le piège à gouttelettes situé en amont des dessiccateurs. En sortie, le diazote ne porte plus que des édifices hectonanométriques : l'aérosol est formé. Il sera ensuite injecté dans la lentille aérodynamique qui sera décrite en partie 1.2.3.3.

1.2.3.2 Distribution en diamètre

Une caractérisation de l'aérosol par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) a été effectuée en collaboration avec Christophe Nicolas du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France). Cette méthode s'appuie sur la mobilité μ d'une particule chargée dans une zone où règne un champ électrique :

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (1.9)$$

Avec q et m respectivement charge et masse de la particule étudiée et τ le temps moyen entre deux collisions. La mobilité est donc inversement proportionnelle au rapport $\frac{m}{q}$.

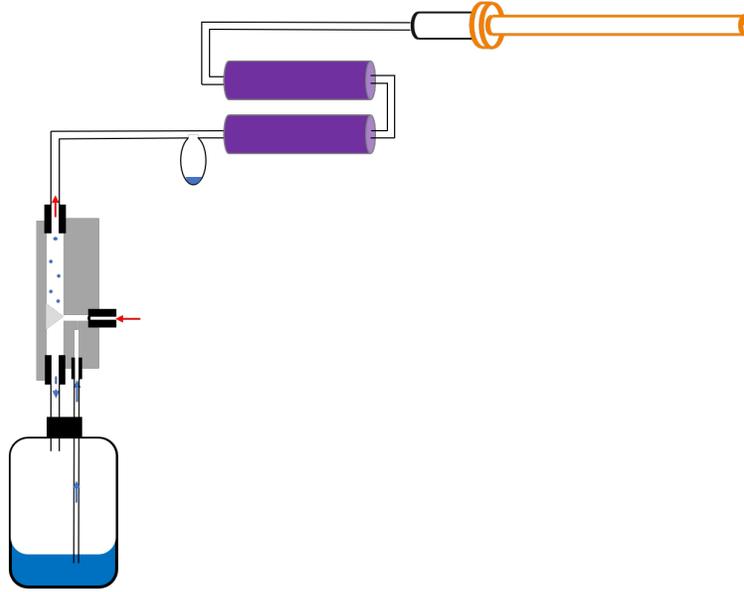


FIGURE 1.9 – Schéma du parcours de l'aérosol : après sortie du nébuliseur, il traverse deux dessiccateurs avant d'être injecté dans la lentille aérodynamique, représentée en orange.

Principe de comptage

Dans un premier temps, l'aérosol est neutralisé suite à l'action d'une lampe neutralisatrice *TSI 3087*. A la suite de cette irradiation, l'aérosol ne possède pas une charge nulle mais se trouve dans une distribution de charge parfaitement caractérisée de type "Equilibre de Fuchs". Puis les particules sont dirigées vers un DMA (Differential Mobility Analyzer) *TSI 3080* afin d'être sélectionnées sur leur mobilité électrique. Les tensions au sein du DMA dépendent de la mobilité ionique que l'on souhaite sélectionner. Pour une tension de mesure appliquée, une distribution étroite de mobilité parvient alors à un compteur de particules CPC (Condensation Particle Counter) *TSI 3786*. La correspondance entre le nombre de particules possédant une certaine mobilité et le nombre de particules d'un diamètre donné est réalisée par un traitement logiciel s'appuyant sur des modèles développés par Gunn [46], Fuchs [47] et Wiedensohler [48]. Le DMA varie ensuite la valeur des tensions afin que le comptage s'effectue pour différentes mobilités. A la fin du balayage en tension, les distributions en diamètre sont accessibles. Un exemple est montré en figure 1.10.

La distribution en nombre $N(d)$ est immédiatement accessible : elle fait figurer le nombre de nanoparticules détectées sur une série de plages de diamètres. L'échelle de l'axe des abscisses (dia-

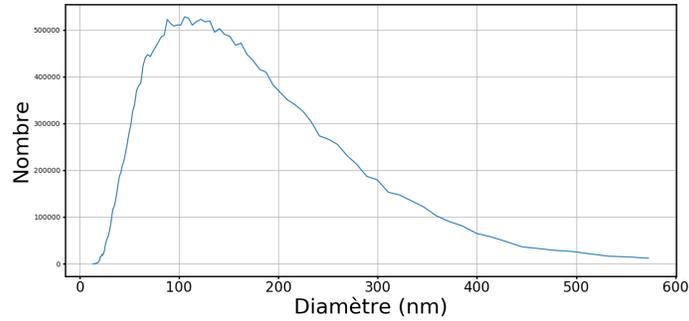


FIGURE 1.10 – Exemple de distribution en diamètre obtenue immédiatement après DMA.

mètres) n'est pas linéaire, ce qui induit un biais à la lecture car les gammes de tailles ne sont pas identiques. Une correction a dû être effectuée. Elle est constituée de trois étapes :

- L'intégrale de la fonction $N(d)$ selon la variable d est effectuée. Cette fonction est notée $In(d)$.

- puis une interpolation de type *cubic* est réalisée par le module *Numpy* de python. Les figures se trouvant dans la sous-section 4.2.2 sont réalisées avec un pas d'interpolation de 1 nm. Les pas d'interpolation sont désormais réguliers sur toute la gamme de diamètres étudiée, ce qui permet de récupérer une échelle linéaire sur l'axe des abscisses, constituée d'intervalles X_i de largeur 1 nm. La fonction d'interpolation est notée $In(X_i)$.

- cependant la fonction $In(X_i)$ n'est pas la fonction d'intérêt car il s'agit de la fonction d'interpolation de l'intégrale $In(d)$ (et non de $N(d)$). Le retour à la fonction d'intérêt $N(d)$, ou plutôt $N(X_i)$, est réalisée par soustraction de $In(X_i) - In(X_{i-1})$. On obtient alors N intervalles X_i pour $(N-1)$ valeurs $In(X_i)$; une nouvelle abscisse dX est définie telle que $dX = \frac{X_i + X_{i+1}}{2}$. Les valeurs finalement affichées et reliées dans les graphes de la partie 4.2.2 sont les valeurs $dY = In(X_{i+1}) - In(X_i)$. Le traitement de l'exemple de la figure 1.10 est montré en figure 1.11.

La distribution en surface $S(d)$ a également été tracée dans le chapitre 4. Pour chaque diamètre d , elle fait figurer l'apport à la surface totale de l'ensemble de l'échantillon en sortie des desséchants. Il est à noter qu'à la suite de la lentille aérodynamique les particules les plus petites seront moins bien focalisées dans la zone d'interaction ce qui peut légèrement altérer les courbes de distribution de nanoparticules réellement irradiées (voir partie 1.2.3.3).

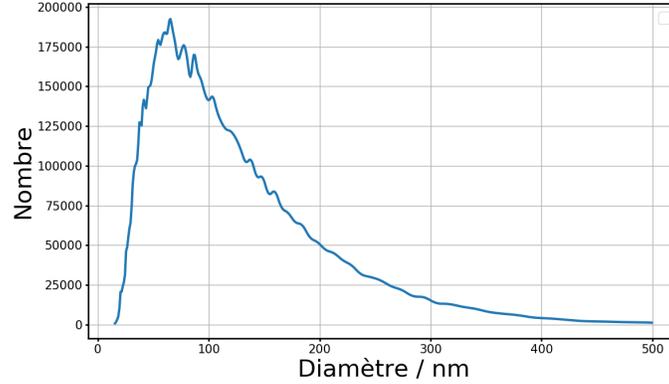


FIGURE 1.11 – Distribution en diamètre de l'exemple de la figure 1.10 obtenue après interpolation.

1.2.3.3 Lentille aérodynamique

Une fois que l'aérosol est formé, il traverse une lentille aérodynamique (voir figure 1.9). Le but de cette lentille est de collimater le flux de nanoparticules le long de l'axe d'écoulement. L'objectif sous-jacent est d'augmenter le nombre de nanoparticules traversant la zone d'interaction avec le laser. Pour comprendre son principe de fonctionnement, il est nécessaire d'introduire le nombre de Stokes S_t :

$$S_t = \frac{\rho_p d_p^2 v}{18\mu L_c} \quad (1.10)$$

où ρ_p représente la densité de la particule, d_p son diamètre, v la vitesse moyenne du fluide, μ la viscosité dynamique du fluide et L_c une distance caractéristique de l'écoulement.

Le nombre de Stokes quantifie l'importance relative de la force inertielle et de la force de frottement visqueux subies par une particule dans le fluide. En cas de passage d'un obstacle, par exemple un orifice, le fluide est amené à modifier sa direction afin de contourner l'obstacle. Si le nombre de Stokes est petit devant 1, alors les particules portées par le fluide suivront fidèlement la trajectoire prise par le fluide dans son ensemble. L'écoulement est alors dit visqueux. Cela est dû à l'intensité du frottement visqueux par rapport à l'intensité de la force inertielle. En revanche, si le nombre de Stokes est grand devant 1, la force inertielle prend nettement le dessus sur le frottement visqueux et les particules suivront chacune leur trajectoire propre presque indépendamment du mouvement d'ensemble qu'effectue le fluide pour éviter l'obstacle. L'écoulement est dit inertiel.

L'idée de principe d'une lentille aérodynamique est de placer sur le chemin du gaz porteur

un ensemble d'obstacles d'une dimension L_c qui va modifier le type d'écoulement du fluide via la modification du nombre de Stokes. Dans un régime suffisamment visqueux, si le fluide est contraint de rester le long de l'axe, alors l'ensemble des particules portées par ce fluide seront contraintes également le long de l'axe. Pour collimater au mieux les nanoparticules sur l'axe principal d'une lentille aérodynamique, un nombre de Stokes proche de 1 est optimal [34].

La lentille aérodynamique utilisée est celle développée par Aude Lietard au cours de sa thèse [34]. La figure 1.12 présente la géométrie de cette lentille.

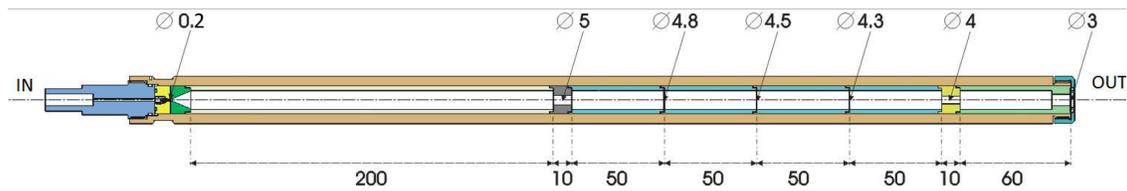


FIGURE 1.12 – Caractéristiques de la lentille aérodynamique utilisée au cours de la thèse.

Pas moins de sept orifices sont placés sur le chemin du fluide, de diamètres allant de 200 μm à 5 mm. Une modélisation de l'écoulement dans la lentille aérodynamique est présentée au chapitre suivant.

Chapitre 2

Modélisation de l'écoulement dans une lentille aérodynamique

2.1 Limites de la simulation numérique

La modélisation d'un écoulement est un problème complexe en dynamique des fluides, en particulier lorsqu'un régime moléculaire, pour lequel les équations de l'hydrodynamique classique ne s'applique pas, succède à un régime supersonique. A un problème d'ordre descriptif s'ajoute un problème d'ordre technique : les logiciels de simulation 2D ou 3D sont construits autour d'un algorithme de type PIC (Particules-in-Cell) qui demande un maillage adapté aux dimensions du problème à simuler. Or, les lentilles aérodynamiques combinent un diaphragme de $\sim 200 \mu\text{m}$ à une longueur de $\sim 50 \text{ cm}$ qui se termine par une détente supersonique dans le vide. La description fine de la première détente demande donc un maillage d'une finesse incompatible avec la taille de la lentille, en termes d'efforts calculatoires.

Dans le but de simuler les trajectoires des nanoparticules à la sortie de la lentille, et en admettant que celles-ci ne soient pas perturbées par les faibles pressions en aval de la détente finale¹, nous avons à résoudre le problème du maillage qui, comme nous venons de le dire, rend la modélisation trop complexe si la détente à travers le premier diaphragme de $\sim 200 \mu\text{m}$ doit être modélisée. Une façon

1. La pression décroît en $1/r^2$ avec la distance au col de la lentille. En aval, la description hydrodynamique pourrait être invalide si la pression atteinte est trop faible, c'est-à-dire si le gaz devient trop dilué

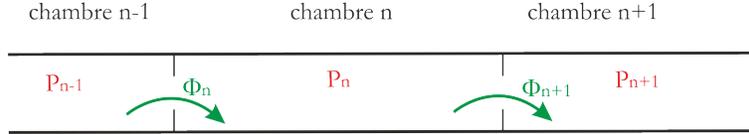


FIGURE 2.1 – Paramétrisation de la lentille pour les calculs de pression avec le modèle analytique.

d'éliminer cette difficulté est de démarrer la simulation dans la première chambre en connaissant la valeur de la pression qui y règne. Nous serons alors en mesure de simuler les écoulements situés en aval.

Pour déterminer la valeur de cette pression, nous pouvons réaliser une mesure expérimentale. Dans notre situation, elle suppose de confectionner une nouvelle lentille aérodynamique incluant la présence d'une jauge, ce qui est trop contraignant. C'est pourquoi nous avons entrepris de simuler non seulement la pression dans la première chambre, mais aussi celles dans les autres chambres de la lentille en utilisant la modélisation réalisée pour les écoulements dans le four [49].

2.2 Modélisation de la pression dans une lentille aérodynamique

2.2.1 Principe de la modélisation

La modélisation analytique qui a été introduite dans la thèse de Aude Lietard[34] et que nous avons utilisée dans ce chapitre permet de simuler les flux de gaz passant par un diaphragme, indépendamment du caractère supersonique ou effusif de l'écoulement. En considérant la lentille comme une succession de chambres séparées par des diaphragmes (voir Figure 2.1), nous pouvons exprimer les flux en fonction des pressions. Le problème à résoudre se restreint alors à une recherche des pressions dans les différents compartiments. Dans le cadre d'un écoulement en régime permanent, il s'agit donc de trouver les pressions permettant d'assurer un flux identique de gaz au niveau de chaque diaphragme. Cela peut être fait en utilisant un algorithme de minimisation appliqué à un système d'équations analytiques qui sont paramétrées uniquement par les pressions dans les chambres.

2.2.2 Modélisation du Flux

Nous rappelons ici les équations du flux supersonique $\Phi_{super}(P)$ et du flux effusif $\Phi_{eff}(P)$, dans l'approximation des gaz parfaits, tels qu'elles ont été introduites dans la thèse d'Aude Lietard[34] et présentées dans les références [49, 50] :

$$\Phi_{super}(P) = P \frac{\pi d_0^2}{4} \frac{\mathfrak{N}_A}{M} \sqrt{\frac{M}{\Re T_0}} \times \sqrt{\gamma \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (2.1)$$

$$\Phi_{eff}(P) = P \frac{\pi d_0^2}{4} \frac{\mathfrak{N}_A}{M} \sqrt{\frac{M}{\Re T_0}} \times \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \quad (2.2)$$

Ces deux expressions sont obtenues en effectuant le produit de la densité par la surface du diaphragme et par un terme de vitesse du gaz. C'est ce dernier terme qui diffère entre les deux types de détente.

Le modèle proposé prévoit alors que l'expression générale du flux, valable en régime de transition, est exprimée par une combinaison linéaire des deux expressions :

$$\Phi_{trans}(P) = f_S(K_n) \cdot \Phi_{super}(P) + [1 - f_S(K_n)] \cdot \Phi_{eff}(P). \quad (2.3)$$

où $f_S(K_n)$ est une fonction de raccordement dépendant du nombre de Knudsen au passage du diaphragme considéré ($K_n = \frac{\lambda}{d_0}$, λ désignant le libre parcours moyen et d_0 le diamètre de la buse) :

$$f_S(K_n) = \begin{cases} 1 & \text{si } \log(K_n) < -2 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [\log(K_n) + 1]^2 - [\log(K_n) + 1] & \text{si } -2 \leq \log(K_n) < -1 \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan(\pi [\log(K_n) + 1]) & \text{si } -1 \leq \log(K_n). \end{cases} \quad (2.4)$$

2.2.3 Du four à la lentille aérodynamique

Pour l'introduction de molécules isolées, le modèle du four [49] prévoit une double détente, la première entre la source de gaz et le four, et la deuxième depuis le four vers une chambre maintenue à très basse pression (l'enceinte source). Elles sont toutes les deux supersoniques. Au cours de ces

deux détente, la rétrodiffusion du gaz est négligeable et n'a pas été prise en compte. De plus, dans les deux cas la condition sur le rapport de pressions (1.4) pour l'établissement d'une détente supersonique est largement vérifiée.

Pour l'introduction de nanoparticules isolées, aucune de ces deux hypothèses n'est vérifiée dans le cas de la lentille aérodynamique. Il faut désormais considérer à chaque passage d'une chambre à une autre de la lentille : (i) d'une part la possibilité qu'une détente supersonique soit interdite par un rapport de pressions trop faible, (ii) et d'autre part la contribution de la rétrodiffusion du gaz. Notons néanmoins que le diamètre des diaphragmes de la lentille est de l'ordre de plusieurs millimètres, ce qui rend la première condition d'une détente supersonique (condition 1.3) facilement validée, même à basse pression.

2.2.3.1 Rétrodiffusion et type de détente

Dans le cas d'un flux supersonique présentant un nombre de Knudsen tel que $\log(K_n) < -2$ (condition 1.3) et un rapport de pressions adéquat (condition 1.4), la détente est supersonique. Une bouteille de choc est présente et empêche les molécules de rétrodiffuser depuis la chambre en aval. Le flux est alors, en réservant respectivement les exposants $+$ et $-$ à la chambre de plus haute pression et celle à plus basse pression :

$$\Phi = \Phi_{super}^+(P^+) \quad (2.5)$$

Dans le cas où aucune des deux conditions n'est vérifiée, par exemple le cas où les pressions sont très faibles et le diaphragme petit, le flux au passage d'un diaphragme est purement effusif et peut s'exprimer comme la différence entre les flux issus d'un écoulement provoqué par les conditions de température et de pression établies de deux côtés. Le flux est alors :

$$\Phi = \Phi_{eff}^+(P^+) - \Phi_{eff}^-(P^-) \quad (2.6)$$

Dans le cas où seule la condition 1.4 est respectée mais avec un rapport de pression $\frac{P_0}{P_1} \gg 1$, le rapport de pressions permet de négliger la rétrodiffusion, et l'expression du flux reste celle que nous

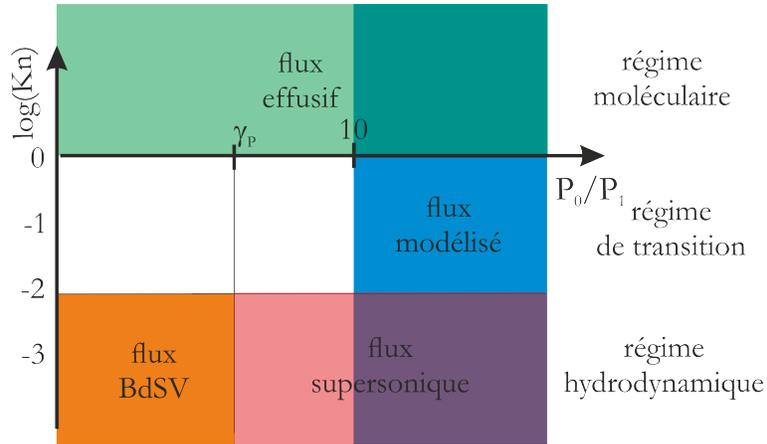


FIGURE 2.2 – Les différents régimes de flux en fonction de $\log(Kn)$ et de $\frac{P_0}{P_1}$. «Flux BdSV» renvoie à l'écoulement hybride modélisé par Adhémar Barré de Saint-Venant.

avons utilisée jusque-là.

$$\Phi = \Phi_{trans}^+(P^+) \quad (2.7)$$

Enfin, dans le cas où la condition 1.3 est respectée, mais pas la condition de rapport de pressions 1.4, c'est-à-dire dans un cas où le diaphragme a un grand diamètre, que les pressions sont importantes mais qu'elles ne sont pas assez différentes pour établir un régime supersonique, l'écoulement est hydrodynamique mais hybride, entre deux régimes. Ce type d'écoulement a été modélisé par Adhémar Barré de Saint-Venant et Laurent Wantzel [51].

Un schéma récapitulant les différents régimes en fonction du nombre de Knudsen et du rapport de pression est présenté en figure 2.2.

2.2.3.2 Modèle de Barré de Saint-Venant

L'écoulement d'un gaz dans un régime hydrodynamique au travers d'un orifice a été étudié depuis longtemps et son comportement peut être décrit par les relations de Barré de Saint-Venant et Wantzel [51] :

si critère subsonique, soit 1.4 non vérifiée : (2.8)

$$\Phi_{BdSV}(P) = P_0 \frac{\pi d_0^2 \mathfrak{N}_A}{4 M} \sqrt{\frac{M}{\mathfrak{R}T_0}} \times C_d \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{-\frac{1}{\gamma}} \sqrt{2 \frac{\gamma}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)}$$

sinon

$$\Phi_{BdSV}(P) = \Phi_{super}(P)$$

où C_d est un coefficient de décharge qui dépend de la géométrie de l'orifice. Ce débit est déduit de l'intégration de l'équation de conservation de la quantité de mouvement de Navier-Stokes en régime permanent, sans viscosité ni champ gravitationnel, couplée à l'équation de continuité dans les mêmes conditions (equation 2.9).

$$\overrightarrow{grad} v \cdot (\rho \overrightarrow{v}) = -\overrightarrow{grad} P \quad (2.9)$$

L'équation 2.8 s'obtient alors en appliquant plusieurs hypothèses : *(i)* la vitesse d'écoulement du gaz en amont est négligeable devant la vitesse d'écoulement à l'orifice, *(ii)* l'écoulement est adiabatique au col, *(iii)* la densité et la pression sont homogènes au niveau de l'orifice, *(iv)* la pression à l'orifice est la pression dans la chambre en aval.

Dans le cas de la lentille aérodynamique, l'hypothèse *(i)* est aisément vérifiée. L'hypothèse *(ii)* est vérifiée aux différents cols où se situent les détentes successives. L'hypothèse *(iii)* impliquant une homogénéité au niveau de l'orifice revient à négliger les effets de la viscosité et à considérer qu'il n'y a pas de couche limite au niveau de l'orifice. Cela est d'autant plus vrai que l'épaisseur du trou est mince. Cette hypothèse est généralisée par l'introduction du coefficient de décharge C_d qui quantifie la taille effective de l'orifice par rapport à sa taille réelle. En revanche, l'hypothèse *(iv)* est une hypothèse forte qui est strictement vérifiée uniquement si le fluide se situe en régime sonique, c'est-à-dire si le fluide se déplace à la vitesse du son dans le même milieu. Cela se traduit par $\frac{P_0}{P_1} = \gamma P$. L'hypothèse *(iv)* est de moins en moins solide au fur et à mesure que la différence $\gamma P - \frac{P_0}{P_1}$ devient importante.

| Orifice | C_d |
|-----------------------------|-------|
| $l \ll d_0$ à bord droit | 0,62 |
| $l \ll d_0$ à bord arrondis | 0,96 |
| $l < 5 \times d_0$ | 0,82 |
| évasé en amont | 0,98 |
| évasé en aval | 0,70 |
| évasé en amont et aval | 1,08 |

TABLE 2.1 – Exemples de valeurs du coefficient de décharge pour divers types de diaphragmes. l est l'épaisseur, et d_0 le diamètre [51, 53, 54].

Certaines valeurs du coefficient de décharge issues de la référence [52] sont présentées dans le tableau 2.1. Celles-ci dépendent fortement de la qualité de la surface et de la forme du diaphragme. En particulier, la forme des bords a un effet critique sur l'écoulement.

2.2.3.3 Échanges thermiques

Dans le modèle du four, la température du gaz est assimilée à celle du four. En effet, l'écoulement est convectif, et est considéré dans le four en régime turbulent. Cela induit des transferts thermiques rapides selon la direction radiale et conduit à une uniformisation de la température.

En revanche, dans le cas de la lentille aérodynamique, on peut se demander si la température est uniformisée rapidement du fait du fort débit en place et du caractère laminaire décrit dans la littérature [55]. En effet, pour un écoulement laminaire, le transfert d'énergie selon une direction normale aux filets fluides ne peut se faire que par conduction [56]. Cela implique qu'en dehors des zones turbulentes qui peuvent apparaître après le passage des diaphragmes, les transferts thermiques entre le gaz et les parois s'effectuent donc uniquement par conduction (ce qui est significativement plus lent que par convection).

L'équation de diffusion de la chaleur s'applique alors selon la direction radiale :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_T}{\rho c_m} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad (2.10)$$

où λ_T est le coefficient de propagation de la chaleur dans le gaz, ρ est la masse volumique du gaz et c_m la capacité calorifique massique du gaz. Dans l'approximation des gaz parfaits $\rho = \frac{PM}{RT}$. L'équation 2.10 montre un coefficient de transfert avec dépendance quadratique avec la distance.

| | unité | N ₂ |
|-------------|-------------------------------------|---|
| λ_T | W.m ⁻¹ .K ⁻¹ | 0.026 |
| c_m | J.K ⁻¹ .kg ⁻¹ | 1040 |
| ρ | kg.m ⁻³ | $3.37 \cdot 10^{-3} \times \frac{P}{T}$ |

TABLE 2.2 – Valeurs caractéristiques des gaz utilisés.

Le temps caractéristique pour un rayon r_l est alors :

$$t_{conduction} = \frac{r_l^2 \rho c_m}{\lambda_T} \quad (2.11)$$

Cet ordre de grandeur est à comparer avec le temps de séjour du gaz entre deux diaphragmes. Celui-ci peut être estimé sur la base du flux imposé par la première détente supersonique. Le vitesse d'écoulement est alors $v = \frac{\Phi m_{gaz}}{\rho \pi r_l^2}$. Pour un compartiment de longueur l , le temps caractéristique est alors :

$$t_{propagation} = \frac{\rho \pi r_l^2 l \mathfrak{N}_A}{\Phi M} \quad (2.12)$$

Le rapport de ces deux temps caractéristiques donne une condition qui assure un régime d'écoulement isotherme :

$$\frac{t_{propagation}}{t_{conduction}} = \frac{\pi l \lambda_T \mathfrak{N}_A}{\Phi M c_m} > 1 \quad (2.13)$$

Notons que cette condition est indépendante de la pression et de la température dans la lentille aérodynamique. Elle ne dépend que des constantes thermodynamiques du gaz, de la longueur de la chambre et du flux d'entrée (qui dépend de T et P mais en amont de la lentille).

Le flux de particules de gaz est pris égal au flux de la première détente déterminé par l'équation 2.2. Sur la base d'une application numérique pour le diazote à T = 300K, P = 1 bar, les valeurs de flux figurent dans le tableau 2.5. Avec une longueur de chambre $l = 5$ cm, le ratio obtenu est de 0.45 pour une buse de 220 μm , 0.54 pour une buse de 200 μm , 0.97 pour une buse de 150 μm et de 2.18 pour une buse de 100 μm . Lorsque le flux est diminué, le caractère isotherme de l'écoulement augmente. L'ordre de grandeur des deux temps est néanmoins similaire pour chacune des buses.

| diaph. 1 | diaph. 2 | diaph. 3 | diaph. 4 | diaph. 5 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| 220 μm | 4.75 mm | 4.5 mm | 4.25 mm | Variable |

TABLE 2.3 – Taille des diaphragmes de la lentille de validation.

Nous sommes dans un cas intermédiaire complexe qu’il est difficile de modéliser simplement. L’hypothèse d’un écoulement isotherme n’est donc pas totalement assurée, et la taille de la buse a une influence déterminante. Cependant les résultats qui suivent ont été réalisés dans l’approximation d’un écoulement isotherme.

2.3 Validation du modèle

La simulation revient à optimiser les pressions dans toutes les chambres, afin d’obtenir un flux constant. Le flux issu du premier diaphragme est supersonique, du fait de la forte pression amont utilisée. Le flux au passage de chaque diaphragme doit donc être identique à celui-ci.

2.3.1 Résultats de simulation et expérience

Des mesures expérimentales de pression dans la première chambre d’une lentille aérodynamique ont été réalisées par Olivier Sublemontier (NIMBE), en partant de la lentille dotée des diaphragmes indiqués dans le tableau 2.3.

Les résultats expérimentaux sont représentés en fonction de la taille du dernier diaphragme sur la figure 2.3. Ils présentent une décroissance rapide, suivie d’un plateau débutant lorsque le dernier diaphragme dépasse la taille du précédent.

Le résultat de la simulation est présenté sur la figure 2.3. Les valeurs des coefficients de décharge ont été adaptés comme coefficients d’ajustement, tout en maintenant les orifices centraux identiques. Cela rend malheureusement le modèle peu prévisible, même s’il semble possible de choisir, a priori, les bonnes valeurs en fonction des orifices utilisés. Ici, la valeur utilisée pour l’orifice final est celui supposé pour un orifice épais, alors qu’il s’agit de plaques usinées par micro-électroérosion. L’ajustement avec les valeurs expérimentales est cependant parfait, en particulier la forme de la courbe est bien reproduite.

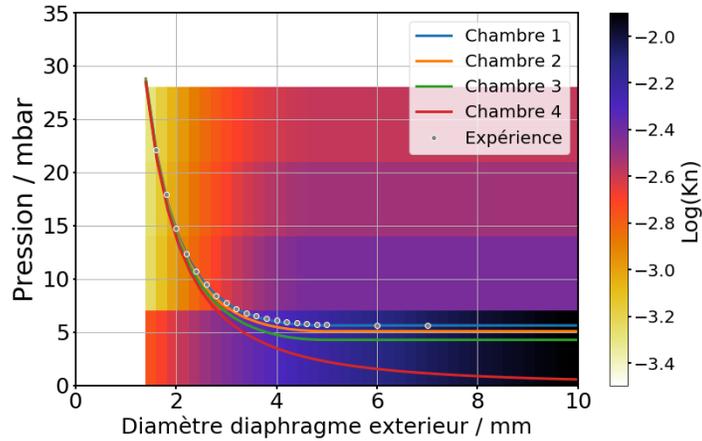


FIGURE 2.3 – Simulations de pression dans les quatre chambres de la lentille, en utilisant les équations de Barré de Saint-Venant et Wantzel[51]. Les coefficients de décharges utilisés ont été adaptés pour ajuster les courbes. Les résultats expérimentaux concernent la pression dans la chambre 1. Les valeurs prises sont (0,99 ; 0,62 ; 0,62 ; 0,62 ; 0,86), correspondant successivement à un premier diaphragme plutôt lisse, trois orifices à bord droit et un dernier orifice intermédiaire.

Le $\log_{10}(K_n)$ est représenté en image de fond, pour les détentes impliquant les 5 chambres de la lentille aérodynamique (1 \rightarrow 2 ; 2 \rightarrow 3 ; 3 \rightarrow 4 ; 4 \rightarrow 5). La bande du haut correspond à la première détente, et ainsi de suite. On note que la valeur du logarithme du nombre de Knudsen est toujours inférieure à -2, et donc que la contrainte collisionnelle est toujours vérifiée.

On peut noter un changement de régime pour la chambre 4 vers 4.25 mm : à partir du moment où le dernier diaphragme devient plus petit que le précédent, la condition sur le rapport de pressions entre la chambre 3 et 4 est vérifiée, le flux devient supersonique et par conséquent devient indépendant de la pression en chambre 4.

2.3.2 Simulation de la lentille utilisée

En utilisant le modèle précédent, appliqué à la lentille décrite dans le chapitre 1.2.3.3, et en utilisant les coefficients présentés dans le tableau 2.1 récapitulés dans le tableau 2.4, nous avons pu estimer les pressions dans les chambres de la lentille aérodynamique. Ces pressions sont indiquées dans le tableau 2.5.

Simulations de vitesse

| Diaphragme | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Diamètre (mm) | 0.20 | 5.00 | 4.8 | 4.5 | 4.3 | 4.0 | 3.0 |
| Coefficient de décharge | 0.99 | 0.82 | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.82 | 0.82 |

TABLE 2.4 – Taille des diaphragmes de différentes lentilles aérodynamiques ainsi que les coefficients de décharge appliqués.

| Pression Chambre (mbar) / Flux (s^{-1}) | P_1 | P_2 | P_3 | P_4 | P_5 | P_6 | Flux |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|
| Pour une buse de 220 μm | 8.50 | 8.35 | 8.02 | 7.57 | 6.98 | 6.45 | $1,88 \times 10^{20}$ |
| Pour une buse de 200 μm | 7.03 | 6.90 | 6.63 | 6.25 | 5.77 | 5.37 | 1.55×10^{20} |
| Pour une buse de 150 μm | 3.95 | 3.88 | 3.72 | 3.52 | 3.24 | 3.02 | 8.73×10^{19} |
| Pour une buse de 100 μm | 1.76 | 1.73 | 1.66 | 1.56 | 1.44 | 1.34 | $3,88 \times 10^{19}$ |

TABLE 2.5 – Pressions et flux obtenus pour une pression amont de 1 bar à 300K.

A partir des pressions calculées, des simulations numériques ont pu être effectuées par Olivier Sublemontier du laboratoire NIMBE (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie) afin de caractériser la vitesse du jet pour les nanoparticules étudiées dans cette thèse.

Ces simulations ont été menées avec le logiciel Flow EFD 14 (*MentorGraphics_{md}*). Les paramètres à renseigner pour la simulation sont d'une part la pression d'entrée et la pression de sortie pour ceux relatifs au fluide et d'autre part la taille et la densité des nanoparticules pour ceux relatifs à la nature des nanoparticules. Les densités entrées dans la simulations sont $2,33 g.cm^{-3}$ pour SiO_2 , $2,16 g.cm^{-3}$ pour NaCl et $1,34 g.cm^{-3}$ pour le tryptophane.

Les simulations concernant les échantillons utilisés au cours de cette thèse sont présentées figure 2.4.

Notons que les divergences des différents faisceaux sont importantes, hormis pour NaCl. Elle sont surestimées par les simulations car la taille du faisceau en entrée n'est pas connue. Les tailles de faisceaux en sortie mesurées expérimentalement dans la littérature font état de faisceaux bien collimatés [57, 58].

Les vitesses ont tendance à diminuer après la sortie de la lentille à cause du gaz résiduel ce qui n'est pas le cas en pratique grâce au pompage. Les données de vitesses de jet en sortie immédiate de lentille ont été estimées à partir des pressions d'entrée et de sortie, et par conséquent sont parfaitement fiables. Elles sont de l'ordre de $130 m.s^{-1}$ pour l'échantillon pour NaCl, $140 m.s^{-1}$ pour l'échantillon de tryptophane et $170 m.s^{-1}$ pour l'échantillon de SiO_2 .

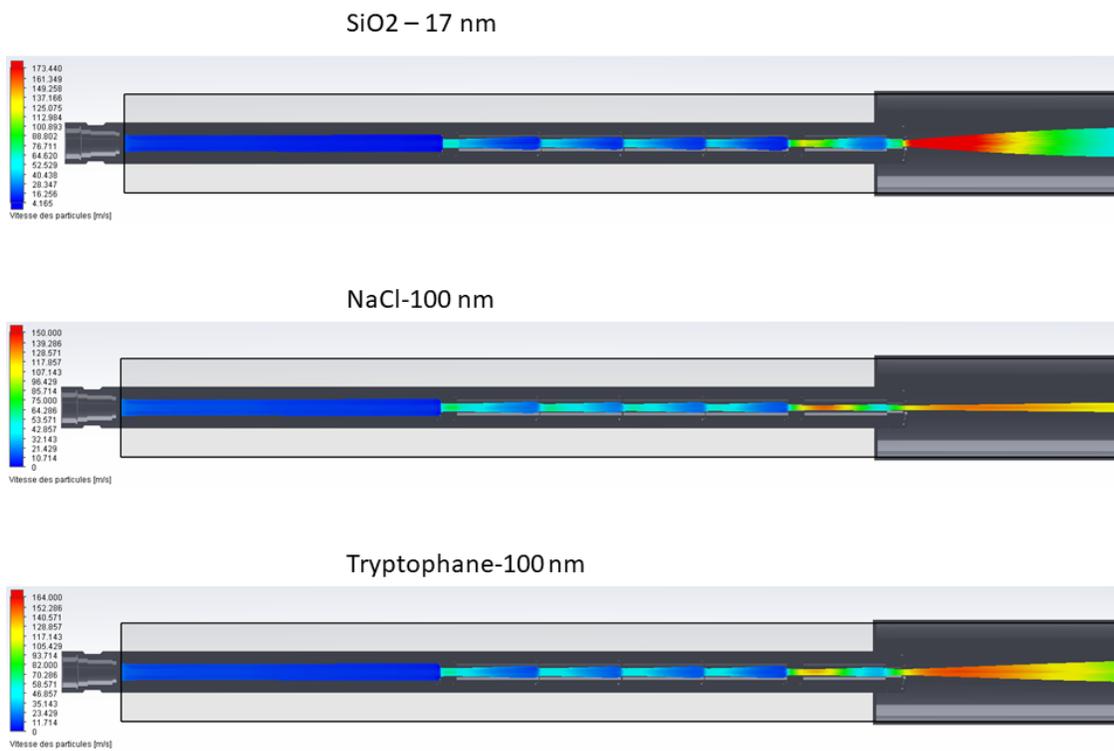


FIGURE 2.4 – Simulations de distributions de vitesse (en $m.s^{-1}$) des nanoparticules étudiées lors de la traversée de la lentille aérodynamique.

Chapitre 3

Principe des mesures

Les premiers chapitres expérimentaux ont permis de montrer les procédures de mise en forme d'échantillon sous une forme isolée pour tous les types d'échantillons introduits. Malgré la diversité de ceux-ci, les outils optiques et électroniques servant à l'acquisition des mesures sont identiques pour toutes les expériences. Ce sont ces outils qui sont présentés au cours de ce troisième chapitre expérimental. En premier lieu, nous décrivons les méthodes permettant l'étude de l'anisotropie de photoémission par la technique d'imagerie de vitesse. Puis le spectromètre à temps de vol utilisé est exposé. Dans une troisième section, l'ensemble du dispositif optique est détaillé : les impulsions laser employées, leur mise en forme selon la longueur d'onde et la polarisation souhaitées, les diagnostics appliqués à cette fin ainsi que le développement d'un diaphragme optique motorisé réalisé intégralement au cours de cette thèse.

3.1 Imagerie de vitesse

Dans le cadre d'expériences de photoémission ou de dynamiques résolues en temps, les observables physiques sont les particules chargées que sont les électrons et les ions. Le recours à des champs électrostatiques adéquats permet de les projeter vers un détecteur. L'utilisation de plusieurs électrodes permet de diriger les particules chargées sur un détecteur parallèle au plan contenant le laser et le jet moléculaire, le plan (XY) sur la figure 3.1.

Dans certaines conditions dites d'imagerie de vitesse, développées par André Eppink et David

Parker en 1997 [35], la position d'impact d'une particule sur le détecteur ne dépend que de son vecteur vitesse dans le plan (XY), c'est-à-dire de sa composante de vitesse suivant X et de sa composante de vitesse suivant Y.

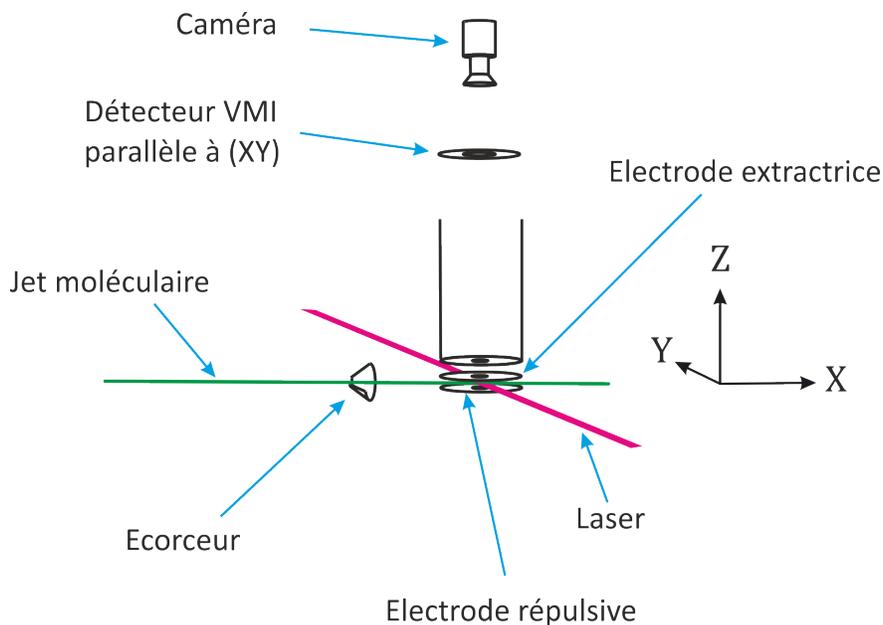


FIGURE 3.1 – Schéma du dispositif d'imagerie de vitesse. Les électrodes sont au nombre de 3, l'électrode répulsive apparaît en-dessous des deux faisceaux, l'électrode extractrice et la mise à la masse apparaissent au-dessus.

La figure 3.1 montre l'insertion du spectromètre d'imagerie de vitesse dans le dispositif expérimental. Dans cette section sont développés les principes d'extraction des particules chargées et le matériel de détection utilisé dans le spectromètre VMI. Ensuite un développement mathématique de la calibration du spectromètre est réalisé, avant la présentation des méthodes de caractérisation de l'anisotropie de photoémission. Enfin nous exposons brièvement les moyens de traitement des fichiers enregistrés.

3.1.1 Extraction des ions et des électrons

Le dispositif expérimental utilisé est ce qu'on appelle un spectromètre d'imagerie de vitesse (abrégé communément VMI de l'appellation anglaise Velocity Map Imaging spectrometer). Comme dit précédemment il permet d'accéder à la vitesse des particules éjectées suite à l'ionisation radiative. Cela est rendu possible par la présence de plusieurs électrodes à l'intérieur de l'enceinte d'analyse

jouant le rôle de lentille électrostatique :

- deux électrodes sont placées de part et d'autre du volume d'interaction, elles sont percées pour permettre le passage des particules (voir figure 3.1). L'une d'elles est une électrode répulsive (notée *Rep*), elle se situe du côté opposé au détecteur et la seconde est dite extractive (notée *Extr*) et se situe du même côté que le détecteur (elles figurent respectivement en-dessous et au-dessus des faisceaux sur la figure 3.1). Au cours d'une acquisition elles sont de même polarité, mais celle-ci peut être modifiée selon le signe de la charge des particules que l'on souhaite diriger vers le détecteur. Par exemple pour détecter des particules de charge négative (photoélectrons, voire photoanions) les électrodes seront placées à un potentiel négatif. En valeur absolue, le potentiel auquel est placée l'électrode répulsive est plus élevé que le potentiel de l'électrode extractrice.

- Une troisième électrode est reliée à la masse et permet d'avoir une zone assez étendue dans laquelle les charges ne sont soumises à aucun champ donc à aucune accélération. Cette zone sans champ permet d'éviter l'apparition de lignes de champ courbes au voisinage du détecteur.

Les conditions d'imagerie de vitesse imposent un ratio V_{rep}/V_{extr} précis pour une position de la zone d'ionisation entre les électrodes répulsive et extractrice. Dans les conditions d'expérience au cours de cette thèse, les valeurs de ± 2000 V pour l'électrode répulsive et ± 1388 V pour l'électrode extractive ainsi que ± 4800 V / ± 3316 V ont été les plus communément utilisées. Une fois les valeurs de potentiels V_{rep} et V_{extr} ajustées, on peut alors détecter alternativement les photocations ou les photoélectrons/photoanions.

Les cations étant bien plus lourds que les électrons (un proton est environ 2000 fois plus lourd qu'un électron), leur temps de vol avant d'atteindre le détecteur est beaucoup plus élevé. En pratique, le déclenchement de l'acquisition du signal par le détecteur est décalé temporellement par un délai ; ce délai correspondant au temps de vol de la particule chargée. Cela sera décrit plus précisément dans la partie 3.1.2. Par ailleurs l'acquisition du signal peut être réalisée sur une fenêtre temporelle réduite pour ne pas acquérir les signaux des ions plus lents. Nous verrons dans la partie 3.1.3.2 que le temps de vol d'une charge est fonction de son ratio $\frac{m}{q}$; ces procédures permettent donc de sélectionner la nature de la particule chargée pour laquelle la détection est activée.

3.1.2 Matériel de détection

Le détecteur est constitué de galettes à micro-canaux (MCP pour «microchannel plate» en anglais) couplées à un écran de phosphore (voir figure 3.2). Les MCP agissent tel un multiplicateur d'électrons : après l'impact d'une particule chargée, le signal est amplifié par l'émission d'un grand nombre d'électrons dans le canal correspondant à la position d'impact. Afin d'améliorer la sensibilité du détecteur, deux rangées successives de MCP sont accolées avant l'écran de phosphore. Après traversée des canaux, les électrons émis sont accélérés et impactent un écran de phosphore accolé aux MCP qui phosphoresce à la position d'impact. La phosphorescence est photographiée par une caméra "PCO Edge 4.2" et l'information est sauvegardée sous forme d'images. Le paramètre limitant pour la résolution est le diamètre des canaux des galettes MCP.

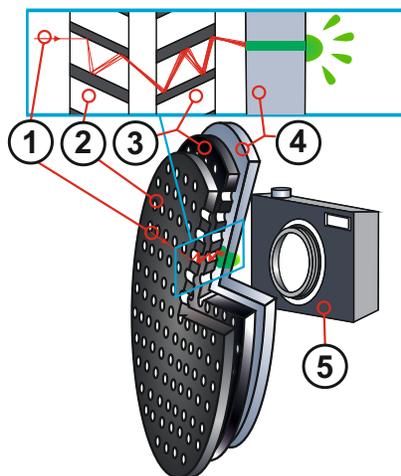


FIGURE 3.2 – Coupe schématisant la séquence suivant l'impact du charge sur le détecteur. Image extraite de [59] avec autorisation.

Les micro-canaux sont représentés en blanc sur la figure 3.2. La séquence est la suivante :

- 1 : la particule chargée atteint le détecteur en une position (x_0, y_0) donnée.
- 2 : cet impact est suivi par l'émission en cascade d'électrons accélérés par la tension appliquée de part et d'autre des galettes à micro-canaux. Le nombre croissant d'électrons est représenté par l'épaisseur des traits rouges mimant la circulation des électrons le long des micro-canaux.

- 3 : le détecteur est équipé de deux galettes mises bout à bout permettant une meilleure sensibilité : un électron unique est détectable avec un tel dispositif.
- 4 : le train d'électrons atteint l'écran de phosphore qui scintille à l'endroit où l'impact a lieu, soit l'endroit $(x_0 + \delta x, y_0 + \delta y)$. δx et δy représentent la légère translation entre la position d'impact sur les MCP et la position d'impact sur l'écran de phosphore. Ces paramètres de translation sont identiques pour toute position (x_0, y_0) .
- 5 : la caméra capture la photographie de l'écran de phosphore. Les images sont enregistrées au format texte.

L'acquisition d'une image par la caméra est déclenchée par un trigger du laser. Une fenêtre d'acquisition de 300 ns est utilisée pour la polarisation des galettes à micro-canaux à l'aide d'un pulser Behlke GHTS 60, aussi bien en détection de photoélectrons qu'en détection de photoions. En détection de photoions, il est possible de translater cette fenêtre d'un temps égal au temps de vol d'un ion d'intérêt. Cela permet de déclencher l'acquisition au moment où l'ion d'intérêt est attendu et donc d'être en mesure de sélectionner chimiquement les ions dont les signaux sont enregistrés sur les images du spectromètre VMI.

3.1.3 Calibration

Nous allons ici modéliser la trajectoire des particules dans le spectromètre VMI afin de déterminer la fonction de calibration. Le but de cette sous-section est d'établir le lien entre l'énergie cinétique de la particule détectée et sa position d'impact sur le détecteur.

3.1.3.1 Décomposition des vitesses

Suite à l'ionisation, les particules chargées sont émises avec une vitesse d'ionisation notée v_{ioni} . Pour un photoélectron, cette vitesse provient de l'excès d'énergie entre l'énergie du photon absorbé et l'énergie de l'ion formé. Pour un ion, cette vitesse provient de la différence d'énergie entre l'état de transition d'une dissociation et l'état final de l'ion.

Pour une vitesse d'ionisation donnée, les particules peuvent être émises dans toutes les directions de l'espace. Elles s'étendent alors sur une même surface sphérique, de rayon $v_{ioni} \times \delta t$, avec δt le

temps écoulé à partir de l'ionisation. Cet ensemble de sphères décrites au cours de l'expansion sont appelées sphères de Newton.

Le détecteur étant bidimensionnel, l'image enregistrée contient la projection d'une sphère de Newton dans le plan du détecteur. Si la distribution est parfaitement sphérique, l'image enregistrée est circulaire, de centre O_0 . On associe le centre de ce cercle O_0 à l'origine d'un repère associé au détecteur noté $\mathfrak{R}_0 (O_0, x, y)$ dans la suite de cette partie.

On note r la distance entre la position d'impact sur le détecteur et O_0 . Pour une énergie cinétique E_c donnée, nous allons montrer que la zone d'impact des particules chargées sur le détecteur est un disque de rayon r caractérisé par la relation 3.1.

$$r \propto \sqrt{\frac{E_c}{q \times V_{rep}}} \quad (3.1)$$

Le cercle de rayon r associé à ce disque correspond aux particules d'énergie cinétique E_c dont la composante de la vitesse d'ionisation selon Z est nulle. Avant de montrer cela, nous décomposons le vecteur vitesse d'un photoélectron et d'un photoion selon ses différentes composantes.

Décrivons dans un premier de temps le cas d'une détection de photoélectrons. On considère un nouveau repère \mathfrak{R} ayant pour origine la position du photoélectron au moment de l'ionisation (qui correspond à l'intersection entre le jet moléculaire et le faisceau laser, voir figure 3.3). Dans ce repère $\mathfrak{R} (O, X, Y, Z)$ le vecteur vitesse du photoélectron peut être décomposé comme suit :

$$v_X = v_{ioni,X} \quad (3.2)$$

$$v_Y = v_{ioni,Y} \quad (3.3)$$

$$v_Z = v_{extr} + v_{ioni,Z} \quad (3.4)$$

$v_{ioni,X}$, $v_{ioni,Y}$, $v_{ioni,Z}$ et v_{extr} correspondent respectivement aux composantes de la vitesse d'ionisation selon les axes X , Y , Z et à la vitesse d'extraction due à l'accélération par le champ électrique.

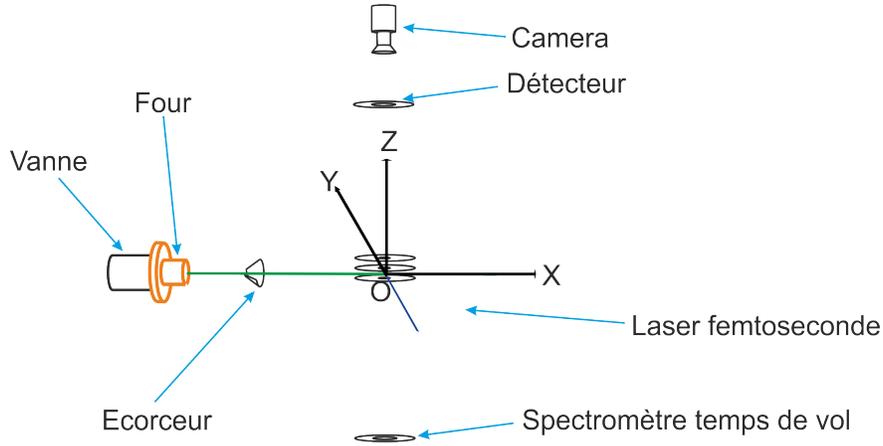


FIGURE 3.3 – Schéma des enceintes expérimentales avec le repère \mathfrak{R} (O, X, Y, Z) associé. Le jet moléculaire est porté par l'axe X, le laser se propage selon -Y et la détecteur pointe dans la direction Z.

Le détecteur étant spatialement limité, un certain nombre d'électrons ne sont pas détectés. En considérant la vitesse d'ionisation selon l'axe Z $v_{ioni,Z}$ nulle, l'énergie cinétique maximale des électrons détectable par le spectromètre utilisé en cours de thèse est d'environ 14.8 eV (pour des valeurs de 4800 V et 3316 V sur les électrodes répulsives et extractrices).

Décrivons à présent le cas d'une détection de photocations. Les cations possèdent une composante de vitesse résiduelle selon l'axe de propagation du faisceau gazeux due à la détente supersonique, qui est portée par l'axe X. Leur vecteur vitesse initiale est la somme de cette composante et de la composante liée à l'éventuelle fragmentation. La position d'impact sur le détecteur va donc être translatée dans la direction de propagation du jet de gaz. Au-delà d'une certaine masse, la composante résiduelle est trop importante pour que l'ion éjecté atteigne effectivement le détecteur.

Dans le repère \mathfrak{R} (O, X, Y, Z) le vecteur vitesse de l'ion peut être décomposé comme suit :

$$v_X = v_{jet} + v_{ioni,X} \quad (3.5)$$

$$v_Y = v_{ioni,Y} \quad (3.6)$$

$$v_Z = v_{extr} + v_{ioni,Z} \quad (3.7)$$

où v_{jet} correspond à la vitesse du jet.

L'origine des temps est choisie au moment de l'ionisation, pour lequel la vitesse d'extraction est supposée nulle. La seule force qui s'exerce sur l'ion est la force électrique. Nous supposons que cette force est exclusivement dirigée selon l'axe Z. Nous allons décrire dans un premier temps le mouvement de l'ion selon cet axe.

3.1.3.2 Mouvement selon la composante Z

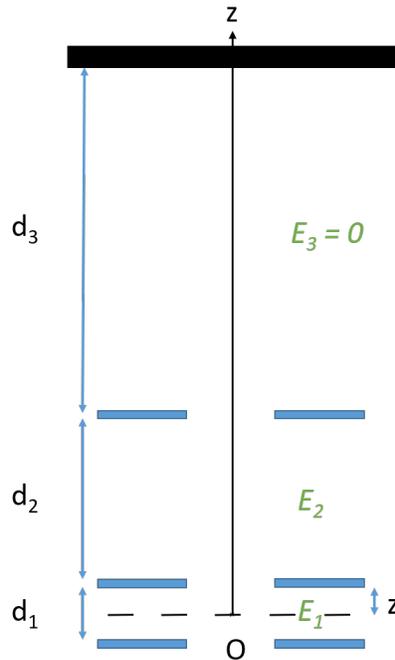


FIGURE 3.4 – Position des électrodes et du détecteur par rapport à la zone d'ionisation (repérée par le point O).

Le mouvement de la charge est décomposée en 3 phases : la phase dans la zone entre l'électrode répulsive et l'électrode extractrice notée *zone 1* où règne un champ E_1 , la phase dans la zone entre l'électrode extractrice et la masse notée *zone 2* où règne un champ E_2 , et enfin la zone entre la masse et le détecteur où ne règne aucun champ notée *zone 3* (Voir Figure 3.4). La vitesse d'ionisation selon l'axe Z $v_{ioni,Z}$ est supposée négligeable devant v_{extr} dans la suite. Les électrons dont la vitesse d'ionisation selon Z est nulle sont ceux pour lesquels la valeur de $v_{ioni,X}^2 + v_{ioni,Y}^2$ est maximale : leurs positions d'impact sur le détecteur délimitent le cercle dont nous cherchons à délimiter le rayon

r.

Après intégration des équations horaires du mouvement, on aboutit à un temps de parcours T_{extr}^{tot} égal à 13,8 ns pour les photoélectrons, de 590 ns pour un ion de $\frac{m}{q}$ égal à 1. Le temps de vol des différentes espèces chargées est tracé en figure 3.5. Pour toutes les espèces chargées, le temps dans la zone 3 correspond à 89 pour cent du temps total avant impact (7 % du temps total est passé dans la zone 1 et 4 % dans la zone 2). Cela signifie que le temps de vol s'effectue essentiellement sans accélération par le champ extracteur.

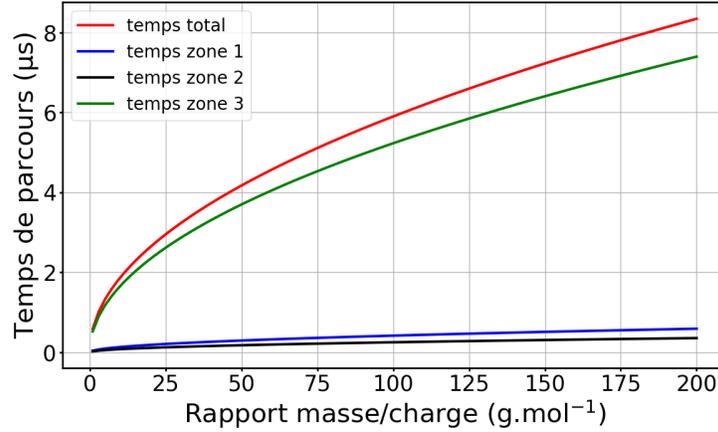


FIGURE 3.5 – Temps de parcours dans les différentes zones pour les cations dans le spectromètre VMI.

$$T_{extr}^{tot} = t_1 + t_2 + t_3 \quad (3.8)$$

où les expressions de t_1 , t_2 et t_3 sont les suivantes :

$$t_1 = \sqrt{\frac{m}{q}} \times \sqrt{\frac{2z}{E_1}} \quad (3.9)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{m}{q}} \times \frac{\sqrt{2E_1 \times d_2}}{E_2} \times \left(\sqrt{\frac{z}{d_2} + \frac{E_2}{E_1}} - \sqrt{\frac{z}{d_2}} \right) \quad (3.10)$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{m}{q}} \times \frac{d_3}{\sqrt{2E_1z+2E_2d_2}} \quad (3.11)$$

avec

- z la distance entre l'ion/électron nouvellement formé et l'extracteur suivant l'axe Z ; d_2 et d_3 l'extension des zones 2 et 3 du tube d'extraction (voir figure 3.4). La grandeur d_1 désignant la distance entre les électrodes répulsives et extractrices sera utilisée dans la suite du développement.

- le rapport $\frac{m}{q}$ le rapport masse sur charge de la particule chargée étudiée.

Pour exprimer le temps dans la zone 3 sous une forme plus simple, on peut l'exprimer en fonction de V le potentiel de la particule chargée à l'endroit de sa création, qui peut être écrit sous les formes :

$$V = \frac{V_{rep} - V_{extr}}{d_1} \times z + V_{extr} \quad (3.12)$$

$$= E_1z + E_2d_2 \quad (3.13)$$

ce qui permet d'écrire :

$$t_3 = \sqrt{\frac{m}{2qV}} \times d_3 \quad (3.14)$$

Afin de relier les temps t_1 , t_2 , t_3 non pas aux valeurs des champs électriques mais plutôt aux valeurs de potentiels directement ajustables par l'opérateur, on peut les exprimer en fonction de

V_{rep} et $\alpha = \frac{V_{extr}}{V_{rep}}$:

$$t_1 = \sqrt{\frac{m}{qV_{rep}}} \times \sqrt{\frac{2zd_1}{1-\alpha}} \quad (3.15)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{m}{qV_{rep}}} \times \sqrt{\frac{2d_2(1-\alpha)}{d_1}} \times \frac{d_2}{\alpha} \times \left(\sqrt{\frac{z}{d_2} + \frac{d_1\alpha}{d_2(1-\alpha)}} - \sqrt{\frac{z}{d_2}} \right) \quad (3.16)$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{m}{qV_{rep}}} \times \frac{d_3}{\sqrt{2\left(\frac{(1-\alpha)z}{d_1} + \alpha\right)}} \quad (3.17)$$

On remarque entre autres que :

$$(t_1 + t_2 + t_3)^2 \propto \frac{m}{qV_{rep}} \quad (3.18)$$

Les expressions de t_1, t_2, t_3 en fonction de V_{rep} et $\alpha = \frac{V_{extr}}{V_{rep}}$ vont permettre d'établir la fonction de calibration $E_{eV} = f(r, V_{rep}, \alpha)$ dans le paragraphe suivant.

3.1.3.3 Mouvement selon la composante Y

La vitesse selon la composante Y comprend seulement une composante v_{ioni} selon l'axe Y car l'écorceur sélectionne les molécules qui ont une composante v_Y nulle avant interaction avec le laser. Ainsi en supposant qu'après ionisation v_Y est constante jusqu'au détecteur, c'est-à-dire que les champs électriques n'induisent pas de couplage suivant les directions Y et X , alors on peut simplement écrire :

$$v_{ioni} = \frac{r}{T_{extr}^{tot}} \quad (3.19)$$

avec r le rayon de l'image obtenue sur le détecteur, mesuré dans la direction Y et T_{extr}^{tot} la grandeur définie par l'équation 3.1.3.2¹. Entre autres la composante de la vitesse d'ionisation $v_{ioni,Y}$ selon l'axe Y peut être déterminée pour chaque position d'impact de particule. Cette composante sera associée au paramètre d'asymétrie présentée en partie 3.1.4.4.

Une détermination analytique de la calibration $E_{eV} = f(r, V_{rep}, \alpha)$ peut alors être effectuée en s'appuyant sur le développement du mouvement de l'ion selon la composante Z . La vitesse d'une particule peut être exprimée comme étant égale à $\sqrt{\frac{2E}{m}}$ avec E exprimée en Joule, soit numériquement égale à $\sqrt{\frac{2e}{m}E_{eV}}$ avec e la charge élémentaire en Coulomb. On obtient donc en reprenant l'équation 3.19 :

$$r = v_{ioni} \times T_{extr}^{tot} = \sqrt{E_{eV}} \sqrt{\frac{2e}{m}} \times (t_1 + t_2 + t_3) \quad (3.20)$$

La somme des temps dans les trois zones étant proportionnelle à $\sqrt{\frac{m}{qV_{rep}}}$ (équation 3.18), on a donc démontré la relation 3.1 qui lie le rayon r du disque d'impact à l'énergie cinétique de la particule.

1. En effet, sans couplages le rayon du cercle vérifie la relation : $r^2 = (v_{ioni,X} \times T_{extr}^{tot})^2 + (v_{ioni,Y} \times T_{extr}^{tot})^2$. On peut alors écrire l'équation dans la direction Y pour obtenir $r^2 = (v_{ioni,Y} T_{extr}^{tot})^2$, car $v_{ioni,X}$ est alors égale à 0.

On peut ensuite exprimer l'énergie en fonction de r :

$$E_{eV} = \frac{m}{2e} \times \left(\frac{r}{t_1 + t_2 + t_3} \right)^2 \quad (3.21)$$

ce qui à partir de l'équation 3.18 permet d'obtenir la calibration $E_{eV} = f(r, V_{rep}, \alpha)$:

$$E_{eV} = \frac{qV_{rep}}{2e} \times \left(\frac{r}{\sqrt{\frac{2zd_1}{1-\alpha}} + \sqrt{\frac{2d_2(1-\alpha)}{d_1}} \times \frac{d_2}{\alpha} \times \left(\sqrt{\frac{z}{d_2} + \frac{d_1\alpha}{d_2(1-\alpha)}} - \sqrt{\frac{z}{d_2}} \right) + \frac{d_3}{\sqrt{2\left(\frac{1-\alpha}{d_1}z + \alpha\right)}}} \right)^2 \quad (3.22)$$

On peut remarquer que E_{eV} est indépendant de la masse m mais que la dépendance en alpha fait apparaître un terme assez compliqué. Cette calibration est également valable pour les photoélectrons.

3.1.3.4 Mouvement selon la composante X

On rappelle que dans le cas des ions, $v_X = v_{jet} + v_{ioni}$.

La vitesse d'ionisation étant connue (voir paragraphe 3.1.3.3), alors par simple comparaison des centres des images de photoélectron et de l'ion de rapport $\frac{m}{q}$ à étudier, il est possible de remonter à la vitesse du jet. Par ailleurs, en prenant en compte la position du centre de l'image, de la même manière que pour $v_{ioni,Y}$, il est possible de déterminer la composante de la vitesse d'ionisation $v_{ioni,X}$ pour chaque particule.

Un exemple d'image enregistrée est montré en figure 3.6. Le centre est déterminé à partir du signal sur l'image. Par rapport aux conventions prises dans ce chapitre, les cartes d'imagerie de vitesse présentées dans cette thèse font figurer la composante v_Y selon l'axe des abscisses et la composante v_X selon l'axe des ordonnées.

3.1.4 Anisotropie du signal

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps exposer les outils mathématiques usuels servant à quantifier l'anisotropie, avant de décrire les sources d'anisotropie dans le cas de photoions ainsi que dans le cas de photoélectrons. Enfin nous introduirons un deuxième moyen de quantifier l'anisotropie.

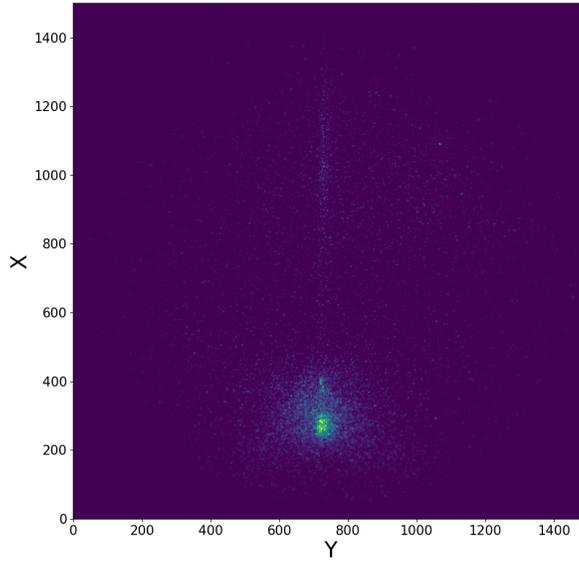


FIGURE 3.6 – Exemple d’image obtenue par imagerie de vitesse de photoions.

3.1.4.1 Distribution angulaire

L’image enregistrée n’est pas isotrope. La forme générale de la distribution angulaire du signal est :

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{L=0}^{L_{max}} \sum_{M=-L}^{+L} \beta_{LM} Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (3.23)$$

où dans le cas d’un laser polarisé linéairement θ est l’angle d’émission du photoélectron par rapport à la direction de polarisation du laser. θ et ϕ sont les coordonnées polaires représentées en figure 3.7. Les transitions réalisées à partir d’impulsions laser de polarisation circulaire seront décrites dans le chapitre 6. $Y_{LM}(\theta, \phi)$ correspondent aux harmoniques sphériques, de degré L et d’ordre azimuthal M . Les paramètres β_{LM} contiennent l’information sur l’anisotropie du signal.

Compte tenu des conditions expérimentales, cette expression générale peut être largement simplifiée. En particulier, pour une distribution à symétrie cylindrique d’axe X , donc indépendante de ϕ , l’ordre azimuthal M des harmoniques sphériques est égal à 0 ce qui permet de supprimer la somme selon l’indice M . Les harmoniques sphériques Y_{L0} correspondantes sont alors égales aux polynômes de Legendre P_L . Les coefficients β_{L0} seront notés β_L dans la suite. Pour des raisons de symétrie,

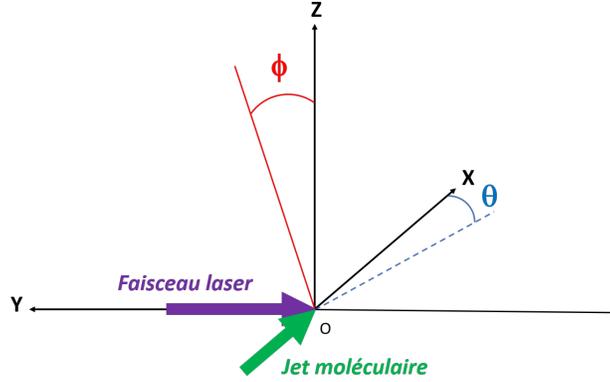


FIGURE 3.7 – Coordonnées polaires θ et ϕ . Le jet moléculaire est porté par l'axe X et le faisceau laser par l'axe Y. Le laser est polarisé linéairement selon l'axe X. L'angle θ se situe dans le plan (XY) et l'angle ϕ se situe dans le plan (ZY).

seuls les coefficients β_L relatifs aux degrés pairs sont non nuls². Enfin, l'indice L_{max} est égal au double du nombre de photons impliqués dans la transition [60, 61].

On obtient alors pour une transition à N photons :

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{\substack{L=0 \\ L \text{ pair}}}^{2N} \beta_L P_L(\cos(\theta)) \quad (3.24)$$

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{k=0}^N \beta_{2k} P_{2k}(\cos(\theta)) \quad (3.25)$$

avec $P_L(\cos(\theta))$ le polynôme de Legendre l'ordre L. Les premiers polynômes de Legendre sont présentés dans le tableau 3.1.

Dans le cadre de transitions à un photon avec un laser polarisé linéairement, l'intensité en fonction de θ est décrite par la relation suivante :

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} (1 + \beta_2 \times P_2(\cos(\theta))) \quad (3.26)$$

Le paramètre β_2 sera noté β dans le cas de transitions monophotoniques. Les transitions à N

2. Ce point sera discuté dans un cas particulier au chapitre 6.

| |
|---|
| Polynômes de Legendre |
| $P_0(X) = 1$ |
| $P_1(X) = X$ |
| $P_2(X) = \frac{1}{2}(3X^2 - 1)$ |
| $P_3(X) = \frac{1}{2}(5X^3 - 3X)$ |
| $P_4(X) = \frac{1}{8}(35X^4 - 30X^2 + 3)$ |
| $P_5(X) = \frac{1}{8}(63X^5 - 70X^3 + 15X)$ |
| $P_6(X) = \frac{1}{16}(231X^6 - 315X^4 + 105X^2 - 5)$ |

TABLE 3.1 – Expressions des premiers polynômes de Legendre.

photons elles, sont décrites par l’expression plus générale :

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi}(1 + \beta_2 \times P_2(\cos(\theta)) + \beta_4 \times P_4(\cos(\theta)) + \dots + \beta_{2N} \times P_{2N}(\cos(\theta))) \quad (3.27)$$

Découvrons maintenant les paramètres jouant sur l’anisotropie d’émission dans le cas de photons puis dans le cas de photoélectrons, dans le cas d’ionisation monophotonique.

3.1.4.2 Photoions

Lors de l’étude de molécules isolées, l’efficacité d’absorption varie comme le produit scalaire du moment de transition dipolaire de la molécule et du champ électrique du laser. La population de molécules excitées est donc alignée par rapport à la polarisation du laser d’excitation. Cet alignement va évoluer avec le temps. En cas de dissociation, deux cas sont alors possibles :

- premier cas : la dissociation de la molécule intervient à une échelle de temps plus courte que la rotation de la molécule. Par exemple si le moment de transition dipolaire est parallèle à l’axe de dissociation de la molécule, l’image obtenue contient une anisotropie dans la direction de la polarisation du laser. Dans ce scénario $\beta = 2$. Autre exemple, si le moment de transition dipolaire électrique est perpendiculaire à l’axe de dissociation de la molécule, l’image obtenue est fortement

anisotrope dans la direction perpendiculaire à l'axe de polarisation du laser. Dans ce scénario $\beta = -1$. Ces scénarios sont extrêmes, le moment de transition dipolaire peut n'être ni parfaitement parallèle ni parfaitement perpendiculaire à l'axe de polarisation entraînant une valeur de β rarement égale à -1 ou $+2$.

- deuxième cas : la dissociation de la molécule intervient à une échelle de temps plus longue que la rotation de la molécule. Alors la molécule a le temps de tourner et la dissociation ne se fait pas selon un axe privilégié : l'image observée est isotrope. En l'absence de photo-dissociation, l'image représente uniquement la distribution de vitesse du jet.

3.1.4.3 Photoélectrons

Dans ce paragraphe, la description est limitée à l'étude des systèmes atomiques. L'anisotropie des photoélectrons de systèmes moléculaires ou nanoparticulaires est largement discutée dans les chapitres 4, 5 et 6. En l'absence de peuplement d'états autoionisants (états qui mènent spontanément à l'éjection d'un électron dans le continuum), l'anisotropie d'éjection des photoélectrons est liée à des paramètres très différents de l'anisotropie d'éjection des photoions. L'échelle de temps d'un départ de photoélectron est de l'ordre de 10^{-15} secondes (voir Chapitre 7). La grandeur d'intérêt ici est le moment cinétique du système. Par simplicité, nous négligeons le couplage spin-orbite et travaillons uniquement sur le moment orbital L . Lors d'une photoionisation, la conservation du moment angulaire total du système implique que l'état initial global [hélicité du photon + L (état initial de l'atome)] ait un moment angulaire égal à celui de l'état final global [L (état final de l'atome) + L (photoélectron)].

Par exemple, dans le cas d'un photoélectron provenant d'une orbitale p , le moment angulaire total de l'état initial est égal au moment du photon ajouté à celui de l'état p , soit en utilisant les coefficients de Clebsch–Gordan pour une somme de moments vectoriels un moment total égal à $1\hbar - 1\hbar = 0$ ou $1\hbar + 1\hbar = 2\hbar$.

Pour ce qui est de l'état final, les règles de transition dipolaire électrique imposent une variation de ± 1 du moment cinétique total du système atomique, donc l'état final de l'atome sera s ou d (correspondant à un moment de 0 ou $2\hbar$). Sachant que la somme [L (état final de l'atome) +

$L(\text{photoélectron})]$ est égal à 0 ou $2\hbar$, on peut alors déduire que le moment angulaire du photoélectron peut être égal à 0 ou $2\hbar$.

Si le moment angulaire du photoélectron est nul, alors cela signifie que le vecteur position et le vecteur vitesse du photoélectron sont colinéaires : l'éjection est radiale. Le motif observé par imagerie de vitesse est la projection d'une sphère (cercle de signal totalement isotrope) et $\beta = 0$. Si le moment angulaire du photoélectron est non nul et égal à $2\hbar$, alors cela signifie que le vecteur position et le vecteur vitesse du photoélectron sont non colinéaires. Cependant, dans le cas d'une polarisation circulaire, la direction de ce moment angulaire est imposée : elle est portée par l'axe de propagation du faisceau, direction qui porte le moment angulaire du photon lors de l'interaction³. En conséquence, le vecteur position et le vecteur vitesse du photoélectron sont dans un plan orthogonal à la direction de propagation du faisceau. Le motif observé par imagerie de vitesse est la projection d'un tore et l'image est anisotrope avec $\beta = -1$.

Dans le cas où le photoélectron porte un moment cinétique 0 ou $2\hbar$, la polarisation observée va résulter d'une interférence entre ces deux canaux d'ionisation, dont le résultat peut être déduit par la formule de Cooper-Zare[22].

3.1.4.4 Autre paramètre d'anisotropie

Au cours de cette thèse, une partie des observations angulaires a porté sur des processus non gouvernés par la photoionisation mais faisant suite à des collisions. La décomposition sur les harmoniques sphériques donnée par les équations 3.23 n'est donc plus valable. Le paramètre d'anisotropie β défini précédemment n'est donc pas pertinent. En conséquence, un paramètre plus direct a également été utilisé, défini comme suit :

$$\chi = \frac{S_b - S_f}{S_b + S_f} \quad (3.28)$$

Les grandeurs S_b et S_f font référence aux signaux totaux enregistrés à gauche ou à droite du centre de l'image en imagerie de vitesse ; autrement dit ces termes décomptent les particules chargées

3. En décomposant une polarisation linéaire comme une somme de deux polarisations circulaires, on peut généraliser le raisonnement aux polarisations linéaires.

ayant une composante de leur vitesse d'ionisation selon l'axe Y $v_{ioni,Y}$ positive ou négative (les lettres b et f renvoient aux mots anglais *backward* et *forward* signifiant respectivement «vers l'arrière» et «vers l'avant»). Si $\chi \leq 0$, alors l'émission d'électrons (ou d'ions) se fait préférentiellement vers l'avant, et si $\chi \geq 0$, l'émission se fait préférentiellement vers l'arrière, en référence à la direction de propagation du laser.

3.1.5 Traitement du signal

Nous avons vu que les images obtenues contiennent la projection en deux dimensions (du plan du détecteur) de sphères de Newton. Dans toutes les expériences réalisées, elles portent un axe de symétrie cylindrique qui est dans le plan du détecteur. Par exemple, les expériences avec des impulsions lasers polarisées linéairement ont été réalisées avec une polarisation orientée selon l'axe X (axe du jet moléculaire). De même, en polarisation circulaire, l'axe de symétrie est orienté selon l'axe Y (axe du faisceau laser). En présence d'une symétrie cylindrique, l'obtention analytique de leur projection en deux dimensions se fait par l'intermédiaire de la transformée d'Abel ci-après :

$$F(y) = 2 \int_y^\infty \frac{f(r)r}{\sqrt{y^2 - r^2}} dr \quad (3.29)$$

Réciproquement, pour obtenir la sphère d'émission à partir de la projection en deux dimensions (les images enregistrées par le détecteur), la transformée d'Abel inverse est utilisée :

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{dF}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (3.30)$$

Afin de réaliser cette inversion, un algorithme nommé pBASEX est utilisé. Il fait appel à des fonctions de bases radiales et angulaires. Les fonctions radiales appelées à décrire $I(r)$ sont des fonctions gaussiennes. Les fonctions angulaires appelées à décrire $I(\theta)$ sont les polynômes de Legendre. D'après la sous-partie 3.1.4.1, cette base de fonctions angulaires est analytiquement exacte pour décrire la distribution angulaire du signal en cas de symétrie cylindrique d'axe X. Le choix de l'ordre des polynômes utilisés pour l'inversion dépend des conditions expérimentales, en l'occurrence le type de polarisation des impulsions laser et le nombre de photons absorbés avant ionisation.

3.2 Spectrométrie de masse à temps de vol

Le principe du spectromètre de masse à temps de vol présente de nombreuses similitudes avec le principe de l'imagerie de vitesse. Mais son but est différent : il consiste à assigner une nature chimique aux ions observés. La grandeur mesurée n'est pas la position d'impact mais le délai entre le passage de l'impulsion laser et le temps d'impact sur le détecteur.

Suite à l'ionisation radiative, les ions créés sont accélérés par des champs électriques produits par les tensions des électrodes répulsive et extractrice. Le temps mis par l'ion pour atteindre le détecteur est fonction du champ électrique accélérateur et du rapport $\frac{m}{q}$ de l'ion étudié, m étant la masse de l'ion et q sa charge. Le champ est connu, en mesurant le temps de vol on remonte donc au rapport $\frac{m}{q}$ de l'ion considéré. De la même manière que pour le spectromètre VMI, la figure 3.8 représente le temps de vol en fonction de $\frac{m}{q}$ dans les différentes zones.

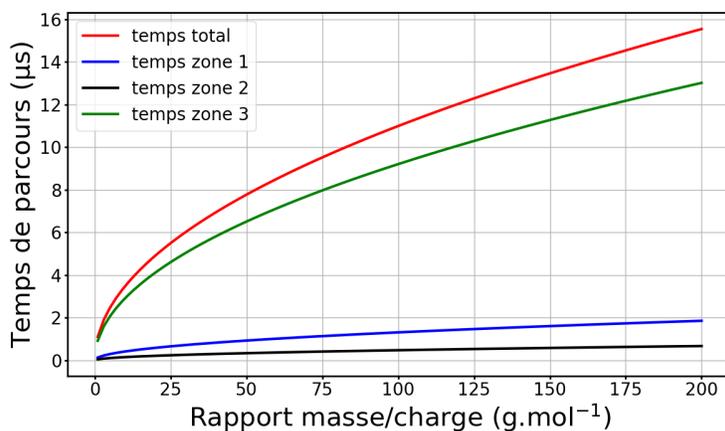


FIGURE 3.8 – Temps de vol en fonction de $\frac{m}{q}$ dans le spectromètre de temps de vol.

Le modèle élaboré dans la partie 3.1.3 est appliqué ici aussi. Il montre que le temps passé dans la zone 3 est de 84 pour cent du temps total (12 % du temps est passé dans la zone 1 et 4% dans la zone 2). Ces temps sont légèrement différents de ceux du spectromètre VMI en raison d'une géométrie légèrement différente et de valeurs différentes de V_{rep} et V_{extr} .

Le schéma des plaques d'extraction du spectromètre à temps de vol est représenté sur la figure 3.9. Pour la spectrométrie de masse à temps de vol, il ne sera également pas possible d'accéder à des ions de trop grandes masses molaires ($> 1000 g.mol^{-1}$) pour les mêmes raisons que pour

l'imagerie : au-delà d'une certaine masse, la composante résiduelle de la vitesse selon l'axe du jet est trop importante pour que l'ion éjecté atteigne effectivement le détecteur.

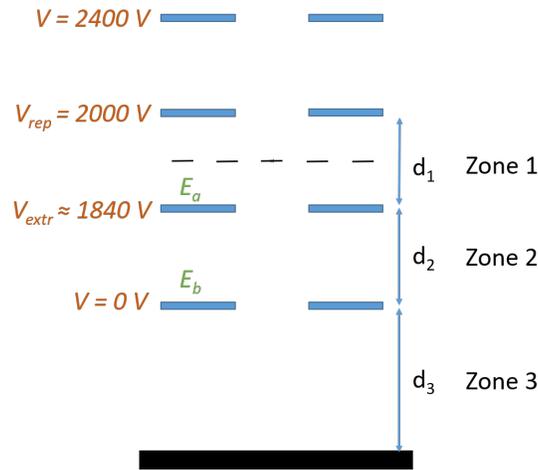


FIGURE 3.9 – Position des différentes électrodes dans le tube de temps de vol. Le détecteur se situe en bas.

Les ions sont accélérés par les tensions imposées à l'électrode répulsive (2000 V) et l'électrode extractrice (1840 V). L'électrode possédant un potentiel de 2400 V a pour rôle de stabiliser le potentiel au niveau de l'électrode répulsive.

Une subtilité de ce montage réside dans le fait que le temps de vol d'un ion dépend aussi de la position où il est formé. En effet, le temps de vol est fonction de la distance au détecteur. Ainsi deux ions chimiquement identiques pourraient être associés à deux temps de vol différents s'ils sont formés à deux distances différentes du détecteur (voir les points A_1 et A_2 de la figure 3.10. Le retard de A_1 sur A_2 est représenté par une trajectoire en pointillés pour A_1 et en trait plein pour A_2). A première vue, un tel effet pourrait diminuer la résolution temporelle du détecteur.

Cependant, si un ion A_1 est formé plus loin du détecteur que l'ion A_2 , l'ion A_1 sera exposé au champ électrique E_a régnant dans la zone 1 plus longtemps que l'ion A_2 . Il subira donc la même accélération mais sur une distance plus longue.

Il sort alors de la zone 1 avec une vitesse supérieure à celle de l'ion A_2 . Puis A_1 et A_2 ont la zone 2 à traverser. Suite à l'action du champ E_b , A_1 et A_2 subissent la même accélération sur la même distance. Etant donné que la vitesse de A_1 est supérieure à celle de A_2 en entrée de la zone 2, elle sera d'autant plus supérieure à celle de A_2 en sortie de la zone 2.

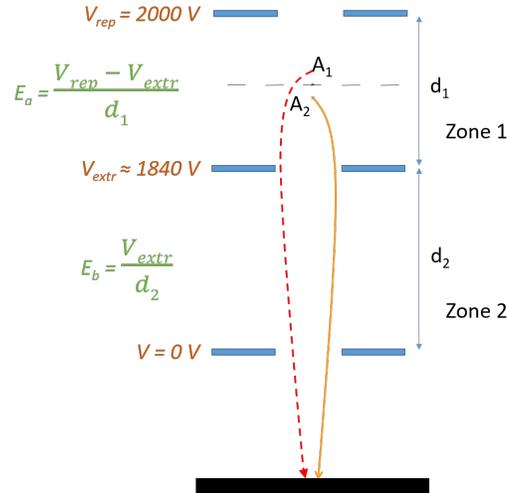


FIGURE 3.10 – Représentation du parcours de deux ions A_1 et A_2 irradiés à deux endroits différents. L'échelle n'est pas respectée. L'ion A_1 a un temps de retard sur l'ion A_2 - représenté par la ligne en pointillés - mais se déplace à une vitesse supérieure à celle de l'ion A_2 - représentée par le code couleur : orange renvoie à une vitesse plus faible que rouge -. Les valeurs des tensions peuvent être ajustées afin d'égaliser les temps d'arrivée.

Dans la zone 3, les deux ions ne subissent plus d'accélération et se dirigent à leur vitesse (constante) vers le détecteur. Dans cette zone, A_1 est à nouveau plus rapide que A_2 . Sur la figure 3.10, cette différence de vitesse est représentée par un code couleur : A_1 est plus rapide que A_2 , sa trajectoire est en rouge alors que la trajectoire de A_2 est en orange.

Afin de maximiser la résolution temporelle du détecteur, les valeurs des champs E_a et E_b sont ajustées précisément de manière à ce que l'ion A_1 rattrape l'ion A_2 au niveau du détecteur. A cette fin, la valeur du champ dans la zone A et dans la zone B sont ajustées par modification du potentiel de l'électrode extractrice.

En particulier, s'il est nécessaire de doubler la valeur de V_{rep} , il faut doubler la valeur du champ par ajustement de V_{extr} . En effet, les ions sont plus rapides, donc pour qu'ils se rejoignent effectivement sur le détecteur il faut qu'ils se rejoignent à un temps plus bref.

La mesure du temps de vol se fait à l'aide de galettes MCP raccordées à un oscilloscope *Lecroy*. Dans cette thèse nous avons utilisé le modèle *Waverunner 62Xi* (8 bits) et le modèle *WaveRunner 610Zi* (14 bits). Le temps de vol de l'ion est proportionnel à la racine du rapport $\frac{m}{q}$ selon l'équation 3.18.

3.3 Dispositif optique

L'interaction lumière-matière est un champ vaste qui inclut de nombreux phénomènes physiques. Afin de connaître précisément le phénomène physique déclenché par l'impulsion laser, il est nécessaire de caractériser précisément la lumière utilisée. Dans le cadre de cette thèse, une mesure du spectre de la lumière a été réalisée pour chaque expérience, de même que la mesure d'énergie par impulsion. En début de série d'expériences, la durée des impulsions laser ainsi que la polarisation ont également été caractérisées. Après une brève présentation des chaînes laser utilisées incluant la caractérisation de leur durée d'impulsion, le dispositif de doublage et triplage de fréquence est exposé. Partant d'impulsions de longueur d'onde $\lambda = 800$ nm, celui-ci permet d'accéder à des impulsions de longueur d'onde 400 nm et 266 nm. Dans les sous-sections suivantes, des systèmes optiques spécifiques aux études menées dans cette thèse sont décrits : la caractérisation de lames quart d'onde, la mise en place de dispositif de type pompe-sonde et la confection d'un diaphragme optique motorisé.

3.3.1 Description du laser à impulsions femtoseconde

Les chaînes laser décrites sont élaborées et maintenues par l'équipe SLIC du laboratoire.

3.3.1.1 Serveur LUCA

Le serveur LUCA a été utilisé cinq mois au cours de cette thèse (juillet 2018 - novembre 2018). Cependant, l'absence de climatisation a rendu difficile les expériences menées durant l'été, à cause de fluctuations importantes du faisceau. Les expériences qui y ont été menées portent sur le dichroïsme circulaire de photoélectrons (chapitre 6).

La formation des impulsions laser femtosecondes suit le parcours suivant. Un laser titane-saphir MIRA centré spectralement autour de 800 nm est pompé par un laser YAG VERDI à 532 nm possédant un taux de répétition de 76 MHz. Après passage dans une cellule de Pockels, les impulsions lumineuses ont un taux de répétition de 20 Hz. Ensuite, les impulsions sont dirigées vers un système d'amplification par dérive de fréquence (CPA en anglais pour Chirped Pulse Amplification) d'où elles ressortent avec une énergie de 15 mJ par impulsion. En sortie du compresseur, leur durée est de l'ordre de 50 à 60 femtosecondes. Elles traversent une lame-séparatrice où 60% du faisceau est

destiné à d'autres expériences.

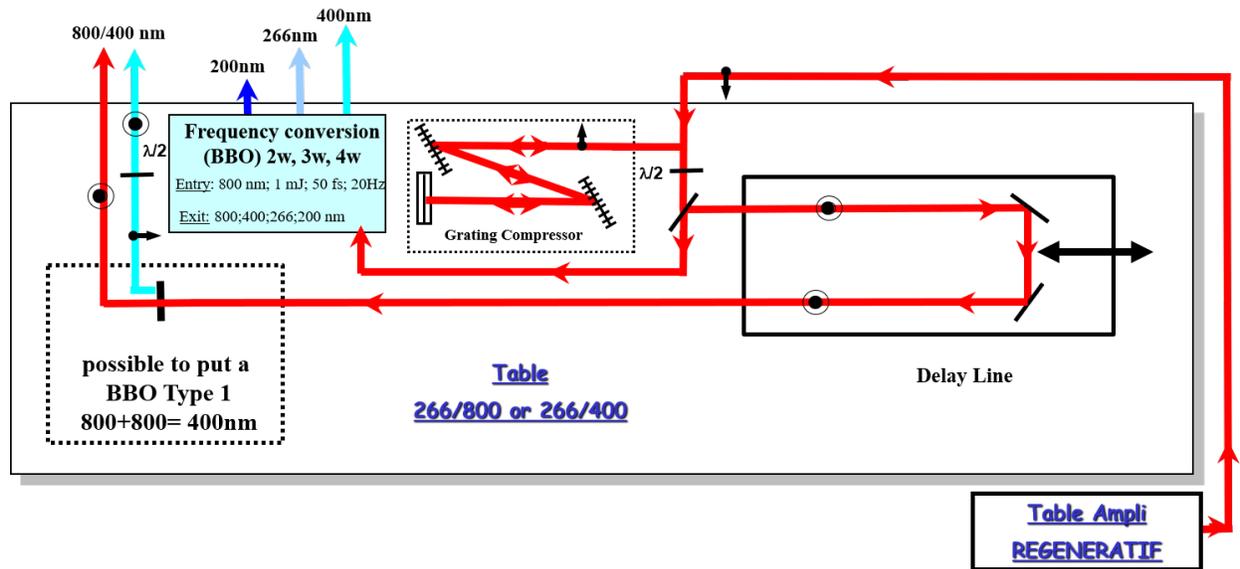


FIGURE 3.11 – Schéma illustrant le trajet optique des impulsions avant envoi dans le dispositif expérimental. Image fournie par Anja Röder.

Les 40% restants (6 mJ, 50 fs, figure 3.11) traversent une lame demi-onde avant de rencontrer une série de polariseurs à coin en incidence rasante. Au premier polariseur, la partie à polarisation verticale est réfléchiée tandis que la partie à polarisation horizontale est transmise. Ce dispositif est donc équivalent à une lame séparatrice totalement ajustable via l'angle donné à la lame demi-onde. Après séparation, une partie du faisceau se dirige vers une platine à retard *ESP300 Motion Controller* dont les caractéristiques de translation sont décrites dans la partie 3.3.4.

L'autre partie du faisceau est injectée dans un dispositif de triplage de fréquence afin d'obtenir des impulsions à 266 nm. Ce dispositif a également été utilisé afin de doubler la fréquence et ainsi générer des impulsions à 400 nm (voir partie 3.3.2).

Caractérisation de la durée d'impulsion

Sur le serveur LUCA, la durée d'impulsion a été déterminée en amont par Olivier Gobert à l'aide d'un dispositif SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction). La durée temporelle des impulsions est de 50 fs. Afin de caractériser la durée des impulsions du faisceau

à 266 nm lors des expériences sur le serveur LUCA, il est possible de vérifier la corrélation croisée de la pompe et de la sonde sur le front montant d'une dynamique connue. Cela a été réalisé à partir du faisceau d'un échantillon de hydroxy-pyridine [62]. La durée de la corrélation croisée 266 nm / 800 nm est mesurée à 130 ± 10 fs.

3.3.1.2 Serveur Attolab

Au cours de cette thèse, la ligne de lumière FAB1 (Femtosecond/Attosecond Beamline) opérant à 1 kilohertz a pu être utilisée. Cette ligne est décrite ci-dessous. Un amplificateur régénératif à une fréquence de 10 kHz délivre des impulsions large bande autour de 800 nm à 17 fs. En amont d'un compresseur, un DAZZLER permet d'injecter les impulsions du système à 1 kHz dans un deuxième amplificateur. L'énergie des impulsions est de 15 mJ, répartie à l'aide d'une lame séparatrice 70 :30 entre la ligne FAB1 et la ligne de lumière FAB1bis, ligne tierce en cours de développement pendant la période de cette thèse. A l'exception des expériences de mesures de délais de photoionisation (Voir Chapitre 7), les données acquises l'ont été sur la ligne FAB1bis. Avant février 2019, le faisceau utilisé fut récupéré en aval du compresseur de l'équipe Atto du LIDYL opérant sur ligne FAB1 et réalisant des expériences variant la compression des impulsions. Cet aléa expérimental a pu mener à un profil temporel et un diagnostic approximatifs sur la ligne FAB1bis. Cela a été amélioré début 2019 par la mise en place d'un deuxième compresseur en parallèle, ce qui a permis d'aboutir à un profil et une durée temporels satisfaisants.

Le faisceau récupéré sur FAB1bis est divisé en deux parties, l'une injectée dans le dispositif de triplage de fréquences présenté dans la partie 3.3.2 pour produire des impulsions à 400 nm ou 266 nm. Ce faisceau est ensuite envoyé dans l'enceinte d'interaction. La seconde partie traverse une lame demi-onde puis est envoyée vers des polariseurs à coin afin d'obtenir un moyen de modérer l'intensité lumineuse de manière analogue à l'installation optique sur le serveur LUCA. L'intensité désirée est dirigée vers la ligne à retard ESP300 Motion Controller (voir partie 3.3.4) avant d'être envoyée dans l'enceinte d'interaction.

Caractérisation de la durée d'impulsion

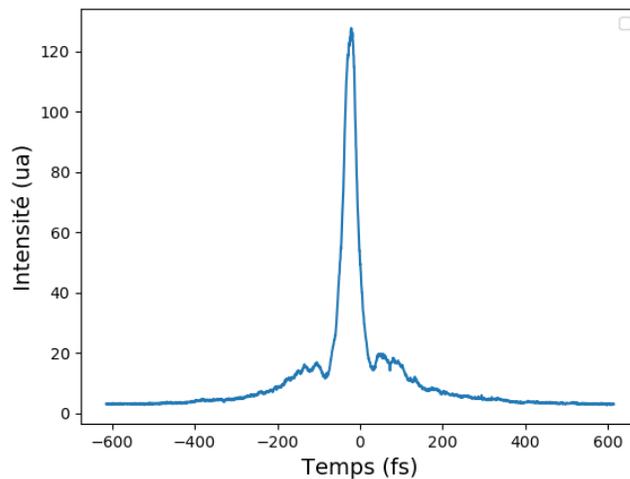


FIGURE 3.12 – Profil temporel du signal d’autocorrélation enregistré sur la ligne FAB1bis.

Sur la plateforme Attolab, à partir de février 2019, un dispositif FROG (Frequency-Resolved Optical Gating) a pu être utilisé. Une durée d’impulsion de 30 fs a été déterminée. Néanmoins le signal d’autocorrélation représenté en figure 3.12 montre que l’impulsion de 30 fs est posée sur un piédestal d’une durée de 200 fs.

3.3.2 Formation d’impulsions à 400 nm et à 266 nm de longueur d’onde

Dans le dispositif à triplage de fréquences, une première étape simple consiste au doublage de fréquence par la traversée d’un cristal non-linéaire de BBO (bêta-borate de baryum) de type I. Un miroir dichroïque permet ensuite la séparation des faisceaux à 400 nm et à 800 nm. Si un faisceau à 400 nm est désiré, le faisceau formé est tout simplement envoyé vers l’expérience. En revanche, la formation d’un faisceau à 266 nm nécessite l’utilisation d’un autre cristal de BBO afin de réaliser un autre processus non-linéaire : une somme de fréquences à partir des faisceaux à 800 nm et de celui à 400 nm fraîchement produit. Cette étape est plus délicate car elle nécessite le recouvrement temporel des deux impulsions à l’intérieur du 2e cristal. Ceci peut être réalisé à l’aide d’une petite platine à retard sur le chemin du faisceau à 800 nm après le miroir dichroïque. Enfin, une condition de correspondance des phases doit être respectée en jouant sur l’angle du cristal (Voir Schéma 3.3.2).

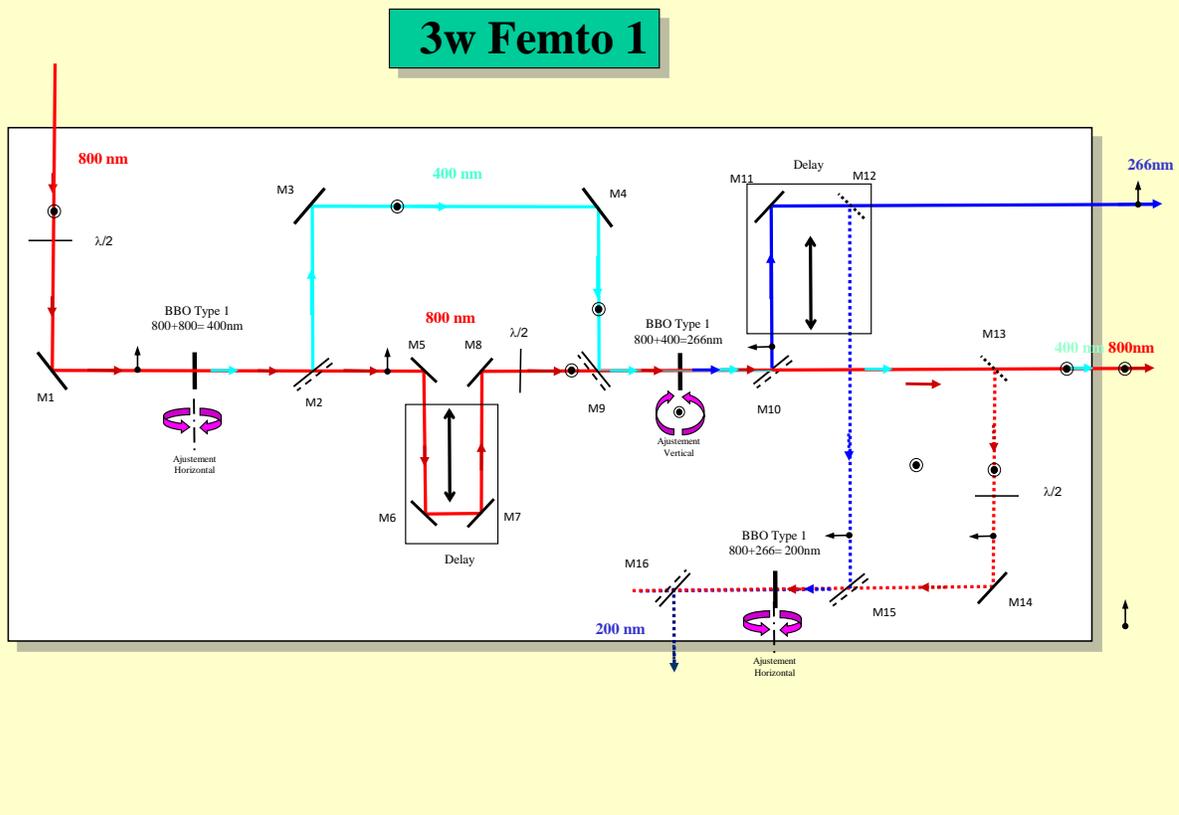


FIGURE 3.13 – Schéma du tripleur utilisé au cours de cette thèse pour produire de la lumière à 266 et à 400 nm. Image fournie par Anja Röder.

La mesure du spectre est réalisée de manière routinière par un spectromètre à fibre optique Ocean Optics.

3.3.3 Caractérisation de la polarisation

Cette thèse fait appel à de la lumière polarisée linéairement ou circulairement. La polarisation circulaire nécessite des précautions pour obtenir une ellipticité de parfaitement $\pm 45^\circ$. Cela impose de bien caractériser les lames quart d'onde utilisées pour son élaboration. Cela a été réalisé en collaboration avec Fabien Lepetit et Olivier Gobert.

La lumière d'une diode laser à 400 nm est envoyée sur une lame séparatrice 50 :50 qui divise le faisceau en deux parties équivalentes. Une partie du faisceau est envoyée sur une photodiode qui renvoie une tension notée U_b . Ce signal sert de référence.

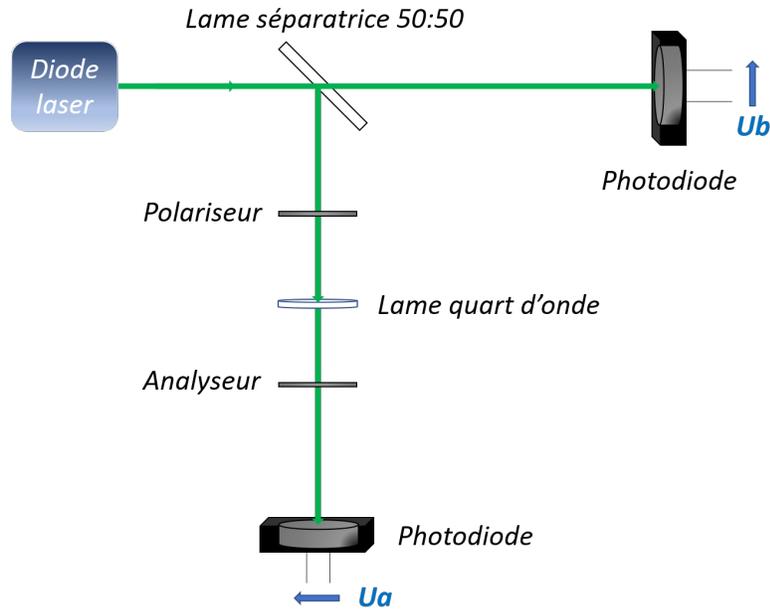


FIGURE 3.14 – Schéma optique du montage de caractérisation des lames d'onde.

L'autre moitié du faisceau traverse un polariseur et un analyseur en polarisation croisée avant d'atteindre une seconde photodiode renvoyant une tension U_a . La lame d'onde est placée entre le polariseur et l'analyseur. Au cours d'une acquisition, la lame d'onde pivote degré par degré et le signal $\frac{U_a}{U_b}$ est tracé en fonction de l'angle de rotation. La rotation s'effectue automatiquement à l'aide d'une platine *Newport URM80PE* pilotée avec un moteur *Newport UE31PP* et un micro-contrôleur *Newport MM4006*.

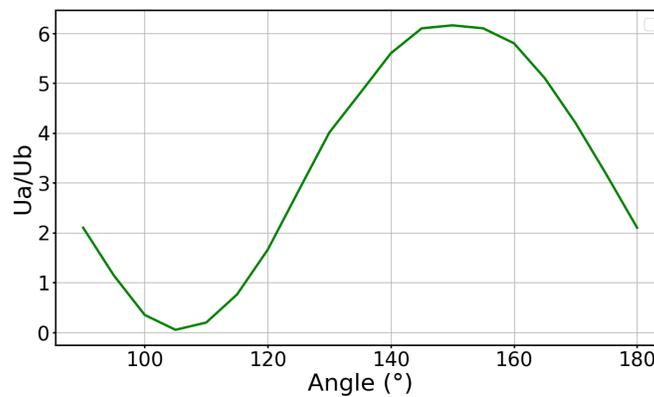


FIGURE 3.15 – Graphe représentant $\frac{U_a}{U_b}$ en fonction de l'angle de rotation de la lame quart d'onde.

La figure 3.15 est obtenue. Le maximum du signal est associé à un angle noté α de la lame quart d'onde et correspond à une lumière polarisé circulairement, gauche ou droite. L'autre polarisation circulaire est associée à $\alpha + 90^\circ$. Le maximum de $\frac{U_a}{U_b}$ correspond à la moitié de la valeur obtenue sans analyseur et sans lame quart d'onde. On note sur la figure des aberrations (malheureusement habituelles) sur la lame, car le signal obtenu n'a pas la forme parfaitement sinusoïdale attendue. Les expériences de dichroïsme circulaire menées au chapitre 6 ont visé à enregistrer les intensités résolues angulairement $I(\theta)$ à l'angle α et à l'angle $\alpha + 90^\circ$ afin d'en extraire la différence $I_{CG}(\theta) - I_{CD}(\theta)$ ⁴.

3.3.4 Dispositif Pompe-sonde

Depuis les expériences menées par Ahmed Zewail dans le dernier quart du 20e siècle [14, 15, 63], les physico-chimistes ont pris conscience du potentiel des lasers femtoseconde pour l'étude de dynamiques chimiques. La durée temporelle de telles impulsions permet de déclencher et de sonder des dynamiques à des échelles de temps non seulement inexplorées jusqu'alors, mais surtout particulièrement pertinentes pour comprendre la dynamique électronique consécutive à l'apport d'énergie, ici sous forme lumineuse. Le principe est le suivant. Une première impulsion laser, nommée impulsion pompe, place le système d'étude dans un état excité après absorption d'un photon. Selon l'énergie de photon et le système étudié il peut se produire divers phénomènes chimiques : dissociation, réaction chimique, émission d'un photon par fluorescence, mécanisme de relaxation Auger... Ensuite, à des délais fixés par l'opérateur, une deuxième impulsion laser, nommée impulsion sonde, va sonder l'état du système à un délai précis après l'impulsion pompe et l'initiation de la dynamique. Dans le cadre de cette thèse, l'impulsion sonde utilisée vise à ioniser le système afin de récupérer des informations sur l'énergie et la direction d'émission du photoélectron émis. Ces informations sont alors enregistrées pour des délais variant sur l'intervalle complet de la dynamique étudiée. Alors que l'impulsion pompe est l'outil servant à initier la dynamique, l'impulsion sonde sert d'appareil photo ultrarapide permettant d'observer l'état du système à un délai de l'ordre de la centaine de femtosecondes. La platine à retard utilisée (sur le serveur LUCA et sur la plateforme Attolab) permet de varier le trajet optique de 40 centimètres soit une amplitude de délais de l'ordre de 1300 picosecondes.

4. Les indices *CG* et *CD* font référence respectivement à une polarisation circulaire gauche et circulaire droite.

Cependant, la relation temps fréquence imposée par la relation de Fourier est une limite importante aux impulsions laser ultracourtes :

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2} \quad (3.31)$$

Plus une impulsion est large spectralement, plus elle peut être étroite temporellement, à condition d'être limitée par la transformée de Fourier. La finesse spectrale permet une sélectivité chimique essentielle à l'étude de dynamiques chimiques : on connaît précisément la quantité d'énergie qui a été fournie au système afin de déclencher la dynamique. Dans le cas de spectroscopie de photoélectrons résolue en temps, l'énergie du photoélectron est directement dépendante de l'énergie de photon. Il est donc essentiel d'avoir une largeur de bande étroite. Dans le cas d'impulsions sub-femtosecondes, comme celles utilisées dans le chapitre 7, nous utiliserons la structuration spectrale pour obtenir des informations temporelles.

3.3.5 Elaboration d'un diaphragme optique motorisé

Pour les expériences portant sur les nanoparticules, l'inhomogénéité de l'éclairement d'un faisceau laser à profil gaussien (ce qui est attendu sans précaution particulière) ne convient pas. Ce type de profil est susceptible d'engendrer une réponse différente selon l'endroit du volume d'interaction où la nanoparticule est irradiée. Nous avons donc été amenés à imaginer la confection d'un faisceau laser de forme «créneau». Cette sous-section décrit comment.

3.3.5.1 Montage optique

Nous avons réalisé le dispositif optique illustré sur la figure 3.16 qui permet d'imager un diaphragme optique dans la zone d'interaction.

Deux lentilles de distance focale f sont utilisées. Le diaphragme optique est situé à $4f$ de la zone d'interaction. Entre ces deux points se situent les deux lentilles. Ce montage est un système afocal de grandissement égal à 1. Afin d'éviter d'importants effets non-linéaires non désirés lors de la focalisation du faisceau (entre les deux lentilles), une enceinte sous-vide pompée par une pompe sèche *ACP 15* est placée au milieu des deux lentilles. Cette enceinte possède des fenêtres d'entrée

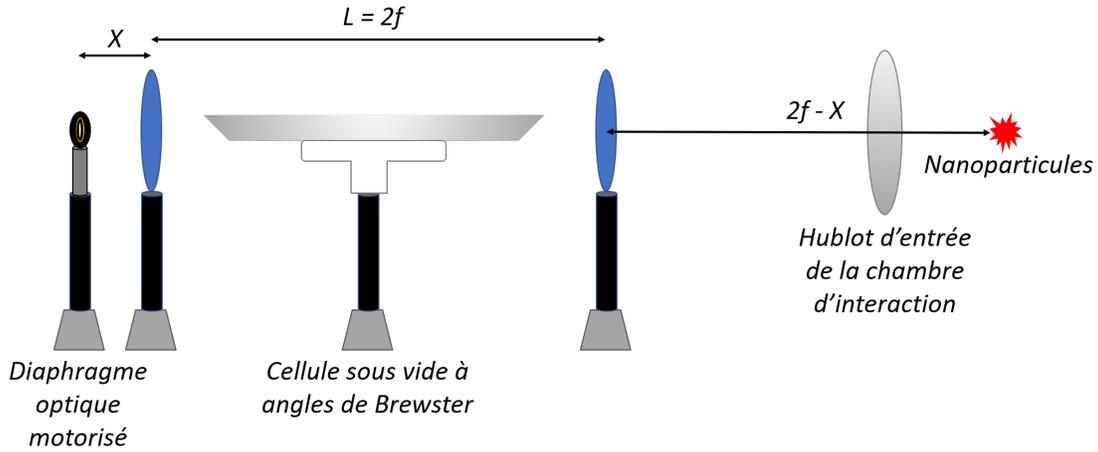


FIGURE 3.16 – Schéma de principe de l'image optique du diaphragme par un système afocal composé de deux lentilles de même distance focale f . Le laser arrive de la gauche.

et de sortie à angles de Brewster afin de transmettre le maximum d'intensité de la lumière incidente polarisée dans le plan d'incidence.

Le faisceau sortant est collimaté et possède un diamètre exactement égal au diamètre d'ouverture du diaphragme. Ce dispositif permet de s'affranchir des problèmes de diffraction. Il a été conçu pour des expériences de type pompe-sonde sur des nanoparticules, mais l'absence de caméra pour faisceau dans le domaine proche-ultraviolet a compliqué l'utilisation de ce montage avec une impulsion pompe à $\lambda = 266nm$. Il a donc servi uniquement pour l'impulsion sonde à 800 nm.

Nous nous sommes intéressés au profil du champ laser dans un plan perpendiculaire à l'axe de propagation du faisceau. Pour un champ électrique d'amplitude E_0 , il a été tracé l'aire dS contenue dans un tel plan pour laquelle il règne un champ E à $dE = 0,01E_0$ près; et ce pour deux types de profils : gaussien et hypergaussien (figure 3.17). Pour une molécule ou une nanoparticule, cela représente la probabilité de subir le champ E à dE près.

Pour le profil hypergaussien, l'éclairement maximale est d'environ $0,8^2 E_0^2$ alors que pour le profil gaussien il est supérieur, égal à E_0^2 . Mais l'intérêt du profil hypergaussien est d'homogénéiser efficacement l'éclairement, la plupart des autres valeurs de champs E ayant des surfaces associées très limitées. Ainsi, sur la courbe associée au profil hypergaussien, le pic visible à $0,81E_0$ signifie qu'une grande section subit un champ électrique de module $0,81 E_0$; en parallèle, les régions subissant

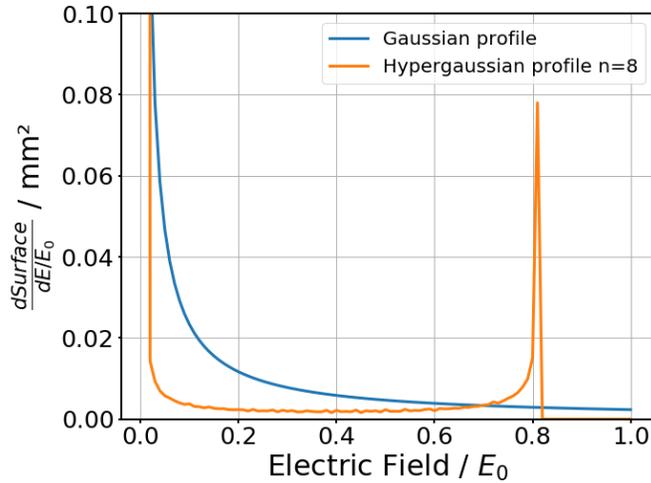


FIGURE 3.17 – Section dS (en mm^2) pour laquelle le champ électrique est de module E à dE près, pour un profil gaussien et pour un profil hypergaussien, pour deux énergies d’impulsion identiques.

des valeurs de champ électrique supérieure n’existent pas et celles subissant une valeur inférieure sont marginales, à l’exception bien entendu d’une valeur de E proche de $0V.m^{-1}$. Le profil gaussien présente lui une forte hétérogénéité.

3.3.5.2 Montage électronique

Un diaphragme optique motorisé a été assemblé et programmé intégralement. Il permet de réaliser des diamètres d’ouverture parfaitement reproductibles d’un jour sur l’autre, grâce à la mémoire de la consigne d’ouverture demandée au moteur. Couplé au montage précédent, il permet de contrôler parfaitement la surface irradiée dans le volume d’interaction.

Sur la gauche de la figure 3.18 se trouve le contrôleur du moteur. Ce contrôleur est emboîté sur une carte *Arduino UNO* possédant un microcontrôleur. L’ensemble électronique est relié à l’ordinateur de contrôle par connexion USB, ce qui joue aussi le rôle d’alimentation. Le moteur est alimenté indépendamment. L’objet situé sur la droite (diaphragme et moteur fixés à une plaque métallique) est conçu pour être fixé à des tiges optiques communes de type *Thorlabs*. En annexe 7.3, nous décrivons les critères de choix des composants, l’architecture du circuit électrique et l’écriture du code qui ont permis d’aboutir à un diaphragme optique pilotable depuis l’ordinateur de contrôle.

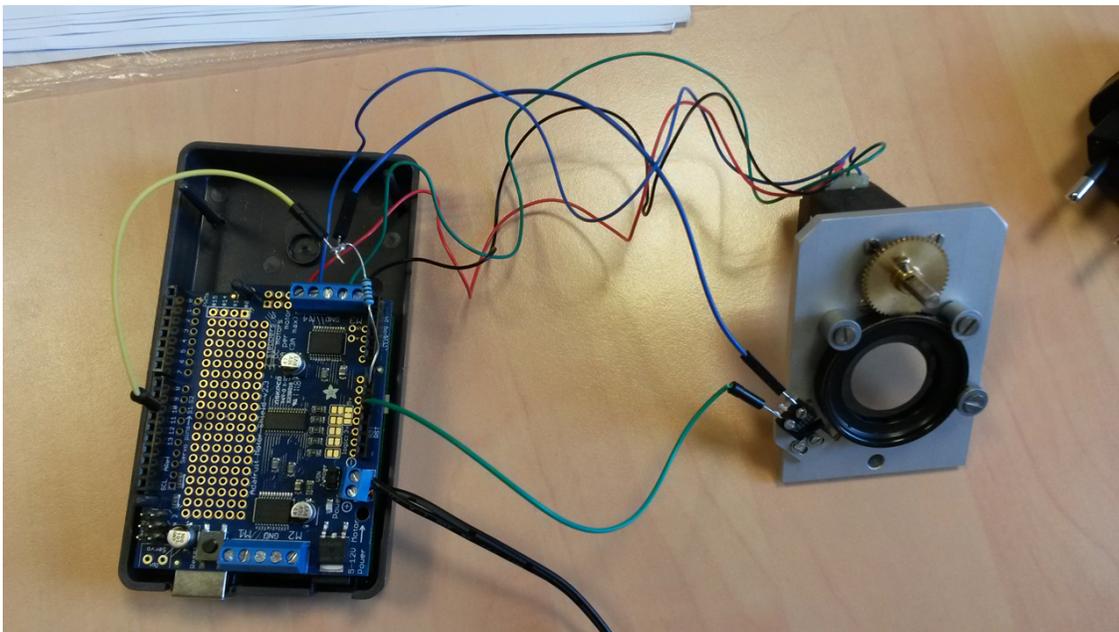


FIGURE 3.18 – Photo prise lors de l'élaboration du diaphragme optique motorisable.

Deuxième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 4

Nanoparticules isolées : dynamiques d'ionisation par champ fort

4.1 Introduction

L'interaction d'un champ électrique avec des sphères de l'ordre du micron a été décrite par la théorie de Mie [64] dans l'approximation du champ lointain au début du XX^{ième} siècle . Cependant la modélisation en champ proche n'a été possible qu'au début des années 2000 grâce aux progrès des capacités de calcul [65, 66]. A l'interface d'une microsphère, la continuité de la composante tangentielle du champ électrique impose une courbure des lignes de champs [65]. Cette courbure provoque alors une focalisation du champ dont l'intensité augmente de plusieurs ordres de grandeur dans un espace très réduit [67] pour former un «nanojet photonique» [66, 68]. Ces nanojets sont de taille inférieure à la limite de diffraction et peuvent augmenter de plusieurs ordres de grandeurs l'intensité de la lumière diffusée par des nano-objets. On considère alors que le système nanométrique agit comme une lentille photonique. En conséquence, l'interaction de nano-objets diélectriques avec une impulsion laser femtoseconde à 800 nm d'intensité avoisinant les $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ peut provoquer une augmentation locale du champ électrique très intense sur la face arrière de la nanoparticule [69], champ qui pourra être suffisamment intense pour ioniser un certain nombre d'atomes de la particule par effet tunnel [70] (éjectant jusqu'à un électron par atome [71]). Tant que le champ électrique

oscille (intervalle de temps correspondant à la durée de l'impulsion laser femtoseconde), ces électrons vont osciller avec lui dans le champs électrique des ions et provoquer de nouvelles ionisations par collisions avec d'autres électrons liés [72]. Ainsi, la formation d'un nanoplasma peut être observée [67, 69]. La revue de T. Fennel *et al.* [69] donne un aperçu de la diversité et de la complexité des interactions lors de dynamiques provoquées par un champ laser intense (10^{12} à 10^{15} $W.cm^{-2}$). D'autre part, la possibilité d'avoir des faisceaux de dimensions inférieures à la longueur d'onde ouvrent des perspectives dans des domaines divers : le micro-usinage [73], la confection de nano-accélerateurs d'électrons [74], et bien entendu la microscopie [75, 76].

La formation d'un nanoplasma peut être étudiée à divers égards par exemple à travers l'étude directe du rendement de photoélectron et de l'anisotropie de photoémission à l'aide d'un spectromètre VMI [67, 77], ou bien l'étude pompe/sonde d'une transition résonante induisant des mouvements électroniques collectifs de large amplitude [78]. La nature chimique des charges collectées lors de ses mesures a fait l'objet d'études plus approfondies, y compris par la détection de rayons X, qui ont mis en évidence la présence d'ions Xe^{40+} [79]; l'éventuel impact des champs extracteurs sur les recombinaisons électroniques a également été étudié [80].

De nombreux paramètres des nanoparticules sont très sensibles à l'arrivée brutale d'une impulsion laser femtoseconde intense, à commencer par la taille et la forme des nanoparticules [67, 78, 81]. Bien entendu la longueur d'onde de l'impulsion laser ainsi que l'indice de réfraction complexe du nano-objet sont aussi des paramètres clés [77]. Le spectromètre imageur de vitesse est un outil d'étude privilégié de ces nanoplasmas : en effet si l'on suppose les nanoparticules parfaitement sphériques, alors on peut émettre l'hypothèse qu'une particule chargée provenant de cette nanoparticule est éjectée avec une vitesse totalement radiale. Ainsi, la vitesse d'éjection des particules chargées, enregistrée sur les cartes d'imagerie de vitesse, est corrélée à la position d'éjection de cette même particule. Le spectromètre VMI nous permet donc d'imager la position d'émission de ces particules chargées.

4.2 Echantillons étudiés

Nous avons retenu trois types d'échantillons pour les étudier :

- échantillon de nanoparticules organiques polydispersé : L(-)-Tryptophane commercial *Acros Organics* 140590250, 99% mis en solution à 1 g.L^{-1}
- échantillon de nanoparticules inorganiques polydispersé : NaCl commercial *Sigma Aldrich* 746398, $\geq 99\%$ mis en solution 1 g.L^{-1}
- échantillon de nanoparticules inorganiques monodispersé : *SiO₂* commercial *Sigma Aldrich LUDOX AS-30* mis en solution à $1,2 \text{ g.L}^{-1}$

L'eau utilisée pour effectuer les solutions est de l'eau ultrapure produite par un système *Millipore Milli-Q* équipé d'un module de décontamination automatique. Le passage en phase gazeuse pour l'étude par imagerie de vitesse est décrit dans la partie 1.2.3.

4.2.1 Caractérisation : de la génération à la détection

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.2.3 les nanoparticules sont créées par un nébulisateur, puis sont séchées avant d'être introduites dans la lentille aérodynamique. Elles en sortent focalisées pour arriver dans la zone d'interaction.

Les nanoparticules que nous avons étudiées sont donc passées par une succession de filtres :

- Le nébulisateur produit des gouttellettes qui sont séchées. Il faut donc observer la distribution produite avant introduction dans la lentille aérodynamique. Nous utilisons pour cela le SMPS décrit dans le chapitre 1.2.3.2.
- La lentille ne va focaliser que les nanoparticules ayant le diamètre qui lui est adapté. Nous allons donc utiliser les simulations, telle que décrite dans le chapitre 2.3.2 pour estimer le filtre réalisé sur la distribution introduite.
- Enfin, les nanoparticules interagissent avec la lumière. La section efficace d'absorption est liée à la géométrie des particules, qui va donc évoluer avec le rayon. Nous allons donc considérer la distribution au regard de la section efficace des particules.

4.2.2 Génération

La détermination de la distribution en diamètre a été faite pour les échantillons de nanoparticules de NaCl, de tryptophane et de *SiO₂* par SMPS comme décrit dans la partie 1.2.3.2. L'échantillon

SiO_2 , réputé monodispersé, est présenté sur la figure 4.1. La mesure donne une distribution très piquée : $16.6 \pm 2nm$, identique à celle donnée par le fournisseur. On observe aussi qu'il n'y a pas d'agglomération des particules lors de la traversée des desséchants. Une autre information importante que l'on tire de ce spectre est l'absence de distribution liée à l'eau, puisque la distribution est celle attendue de SiO_2 . Le dessiccateur tient donc bien son rôle.

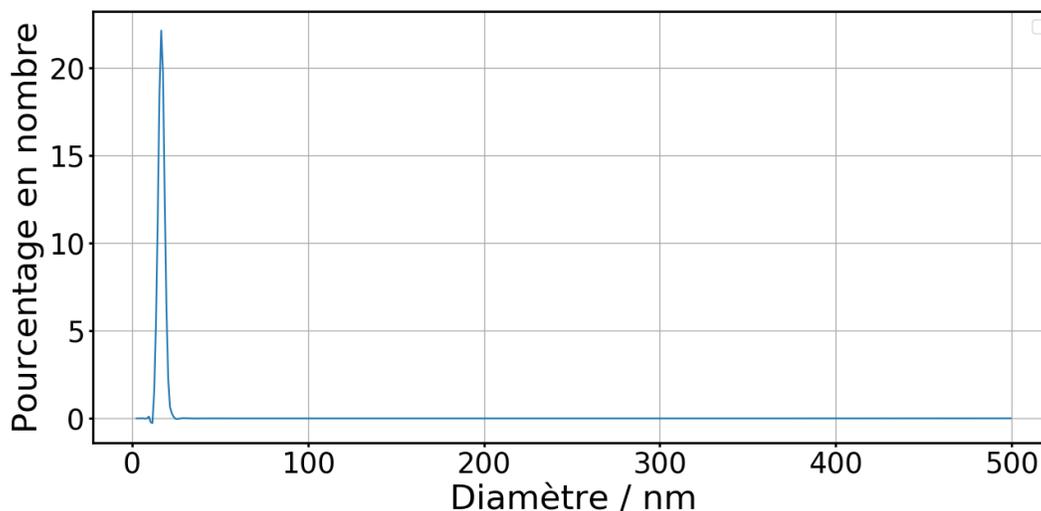


FIGURE 4.1 – Distributions en nombre des diamètres de nanoparticules de SiO_2 présentes après traversée des desséchants. Les données sont traitées par la procédure décrite dans la partie 1.2.3.2. L'axe des y est gradué en pourcentages.

Pour les deux autres échantillons, les distributions en diamètres sont données sur la figure 4.2. Les distributions ont des formes similaires, avec un maximum autour de $60 nm$, mais l'échantillon de tryptophane montre une distribution plus étendue vers les grandes tailles.

4.2.2.1 Le filtre de la lentille aérodynamique

4.2.2.2 Section efficace relative

La forme des nanoparticules n'a pas pu être étudiée, néanmoins des études utilisant un nébulisateur similaire font état de particules de formes cubiques arrondies à leurs coins, avec une distribution angulaire de photoélectrons plus proche de celle d'une sphère que de celle d'un cube [82].

Au vu de cette étude, et en l'absence d'informations complémentaires, nous pouvons estimer que la section efficace relative des nanoparticules est proportionnelle à la section géométrique des

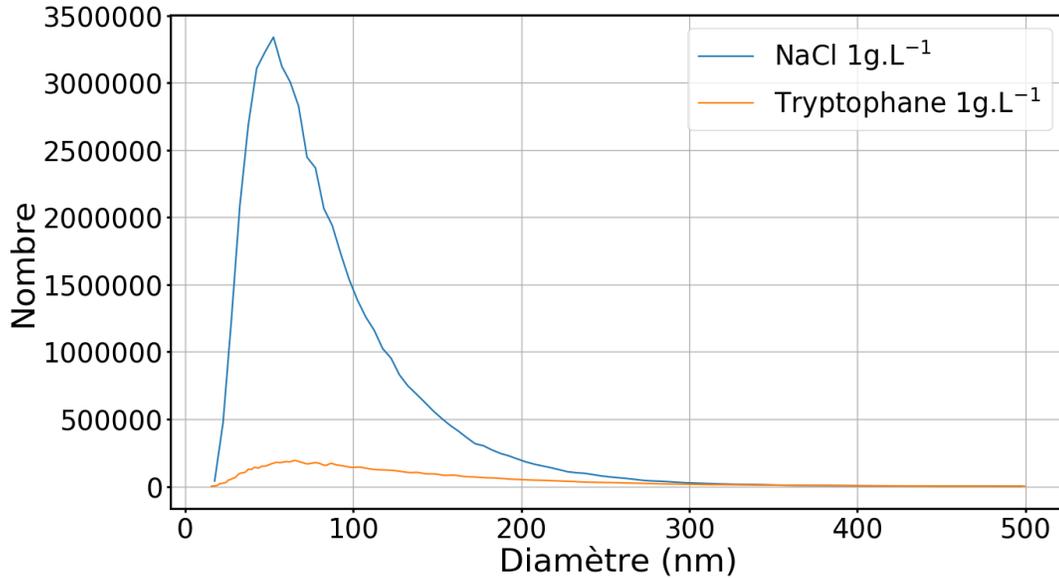


FIGURE 4.2 – Distributions en nombre des diamètres de nanoparticules présentes après traversée des desséchants. Les données sont traitées par la procédure décrite dans la partie 1.2.3.2.

particules. Afin de mieux quantifier quelles sont les nanoparticules les plus irradiées par le laser, des distributions en surface ont été tracées (voir figure 4.3). Ces distributions indiquent pour un diamètre donné le poids relatif des nanoparticules correspondantes dans la surface totale de l'échantillon.

La distribution en surface amène une information sur la taille des nanoparticules qui contribuent le plus au signal. Ainsi, pour l'échantillon de NaCl, le diamètre de nanoparticules le plus irradié dans l'expérience est voisin de 100 nm. Cependant, les nanoparticules à 200 nm représentent en surface la moitié des nanoparticules à 100 nm. Dans le contexte de l'étude de E. Antonsson et collaborateurs [81], où une forte dépendance de l'anisotropie avec le diamètre est établie pour ce rang de diamètres, cette information peut s'avérer essentielle pour l'interprétation des résultats. Pour l'échantillon de tryptophane, la distribution en surface s'étend sans décroître brutalement, ce qui permet de supposer que le signal observé provient d'une distribution en diamètre large de plusieurs centaines de nanomètres.

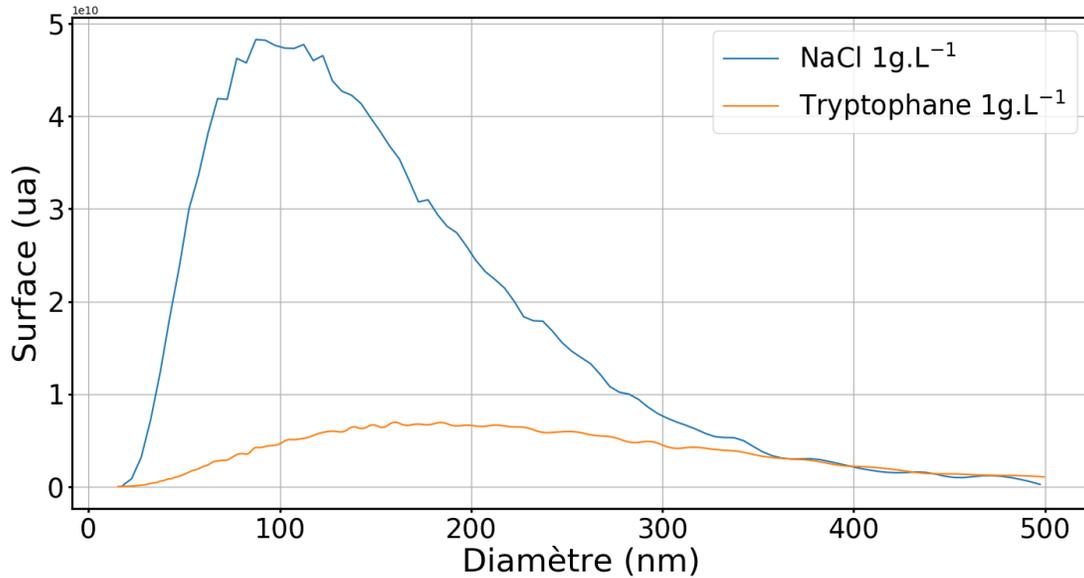


FIGURE 4.3 – Distributions en surface des diamètres de nanoparticules présentes après traversée des desséchants. Les données sont traitées par la procédure décrite dans la partie 1.2.3.2.

4.3 Régime de formation de nanoplasmas

L'ensemble des expériences de cette partie ont été menées sur le laser ATTOLab/FAB1. La première session a eu lieu en décembre 2017, la deuxième session d'expériences au printemps 2019. Les deux sessions n'ont pas été effectuées avec les mêmes conditions de laser. Pour la première session, l'intensité des impulsions à 800 nm est de l'ordre de $10^{14} W.cm^{-2}$. La polarisation est linéaire selon l'axe Y. Pour la deuxième session, l'intensité des impulsions à 800 nm était de $3,5 \times 10^{14} W.cm^{-2}$ avec une polarisation circulaire (sauf mention explicite). La raison de ce choix de polarisation est énoncée en partie 4.5.1.

4.3.1 Intensité laser sur cible

Dans cette sous-section, nous cherchons à caractériser le type d'interaction laser-matière mis en jeu. Avant d'introduire le paramètre de Keldysh, nous présentons les diamètres de faisceaux et distances focales utilisées pour les impulsions à 266 et à 800 nm dans le tableau 4.1. Les distances focales indiquées sont celles qui figurent sur les notices des lentilles utilisées, qui sont large bande et dont la distance focale varie légèrement avec la longueur d'onde.

| Faisceau | Diamètre (mm) | Distance focale (mm) | Durée d'impulsion (fs) | Energie (μJ) |
|----------|---------------|----------------------|------------------------|---------------------------|
| 266 nm | 10 | 500 | 100 | 30 |
| 800 nm | 17 | 750 | 30 | 450-600 |

TABLE 4.1 – Diamètres de faisceaux et distances focales utilisées pour les faisceaux à 266 et à 800 nm.

Le paramètre de Keldysh sert à déterminer si l'ionisation s'effectue plutôt par effet tunnel ou bien par un processus multiphotonique. Il est construit comme étant le produit de la pulsation du laser et du temps que mettrait un électron pour être éjecté par effet tunnel [69].

$$\gamma = \omega\tau_{tunnel} \quad (4.1)$$

Le temps τ_{tunnel} est le temps caractéristique de l'effet tunnel, directement dépendant de l'énergie d'ionisation E_{IP} (en J) et du module du champ électrique E_0 (en $V.m^{-1}$)

$$\tau_{tunnel} = \sqrt{\frac{2mE_{IP}}{e^2E_0^2}} \quad (4.2)$$

où m et e représentent la masse et la charge élémentaire. Si $\gamma \leq 1$ l'ionisation par effet tunnel est dominante ; si $\gamma \gg 1$ l'ionisation se fait de manière multiphotonique [69]. Les valeurs correspondantes sont présentées dans le Tableau 4.2.

Pour les solides, le paramètre de Keldysh s'exprime différemment :

$$\tau_{tunnel} = \sqrt{\frac{m_r\Delta}{e^2E_0^2}} \quad (4.3)$$

où Δ est la largeur de la bande interdite située entre la bande de valence et la bande de conduction et m_r la masse réduite de la paire électron-trou, prise égale à la masse de l'électron. Par rapport au cas d'un atome, il apparaît un facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ supplémentaire.

Nous considérons ici ce paramètre comme un indicateur du mode d'ionisation en jeu, à ce titre nous faisons figurer dans le tableau 4.2 la valeur de ce paramètre calculée en considérant les espèces en phase gazeuse puis en phase solide (entre parenthèses dans le tableau 4.2).

Dans un premier temps, les paramètres de Keldysh ont été calculés selon la formule 4.2. Le

| Session expérimentale | Module de E_0 | Intensité | γ_{NaCl} | γ_{Trp} | γ_{SiO_2} | γ_{Eau} | γ_{N_2} |
|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|
| Hiver 2017 266 nm | $2,8 \times 10^{10}$ | $1,1 \times 10^{14}$ | 2,4 (1,8) | 2,4 (1,7) | non étudié | 3,0 | 3,4 |
| Hiver 2017 800 nm | $5,4 \times 10^{10}$ | $3,9 \times 10^{14}$ | 0,42 (0,31) | 0,41 (0,29) | non étudié | 0,52 | 0,58 |
| Printemps 2019 266 nm | $6,3 \times 10^{10}$ | $5,2 \times 10^{14}$ | 1,1 (0,80) | 1,1 (0,76) | 1,3 (0,80) | 1,3 | 1,5 |
| Printemps 2019 800 nm | $1,8 \times 10^{11}$ | $4,3 \times 10^{15}$ | 0,13 (0,09) | 0,12 (0,09) | 0,15 (0,09) | 0,16 | 0,17 |

TABLE 4.2 – Paramètres de Keldysh sur cible en fonction des conditions expérimentales (entre parenthèses ceux du solide).

potentiel d’ionisation de NaCl gaz a été pris comme étant égal à 8,2 eV [82, 83] ; celui du tryptophane à 7,8 eV [84]. Dans le cas des nanoparticules de SiO_2 , la distribution est étroite autour d’une valeur faible (voir partie 4.2.2) ce qui contraint à considérer une énergie d’ionisation différente de celle du cristal [85]. La valeur choisie est de 11,9 eV, mesurée dans des films fins de SiO_2 [86]. Dans un second temps, la formule 4.2 a été utilisée. NaCl cristal a une largeur de bande interdite de 8,9 eV [87]. La largeur de bande des nanoparticules est peu modifiée dans la gamme de taille étudiée [88] nous supposons dans la suite que les largeurs de bande interdite des échantillons de NaCl et tryptophane sont similaires à celles du solide. Pour l’échantillon de SiO_2 , la largeur de bande interdite de SiO_2 solide est de l’ordre de 9 eV [89]. Pour l’échantillon de tryptophane, nous n’avons pas trouvé cette grandeur dans la littérature et supposons qu’elle est proche de 8 eV.

Les différents paramètres de Keldysh figurent dans le tableau 4.2. Il est intéressant de souligner le fait que l’ionisation par effet tunnel est non négligeable dans l’ensemble des conditions expérimentales établies. Pour la seconde session, le paramètre de Keldysh est plus faible car le module du champ électrique est plus important, ce qui a pour conséquence d’augmenter la part de l’effet tunnel dans les processus d’ionisation.

4.3.2 Mise en évidence de nanoplasmas

L’apparition de milliers d’impacts simultanées sur le détecteur a mis en évidence la formation ultrarapide de nanoplasmas. Cependant, les positions de ces impacts sur les cartes d’imagerie de vitesse se sont révélées très diverses selon les conditions.

La figure 4.4 montre une image VMI enregistrée pour l’échantillon de NaCl à 266 nm. Le centre de l’image est déterminée sur une image enregistrée sans nanoparticules. Une anisotropie dans la direction de propagation du laser est constatée. Quels sont les paramètres impliqués dans l’anisotropie

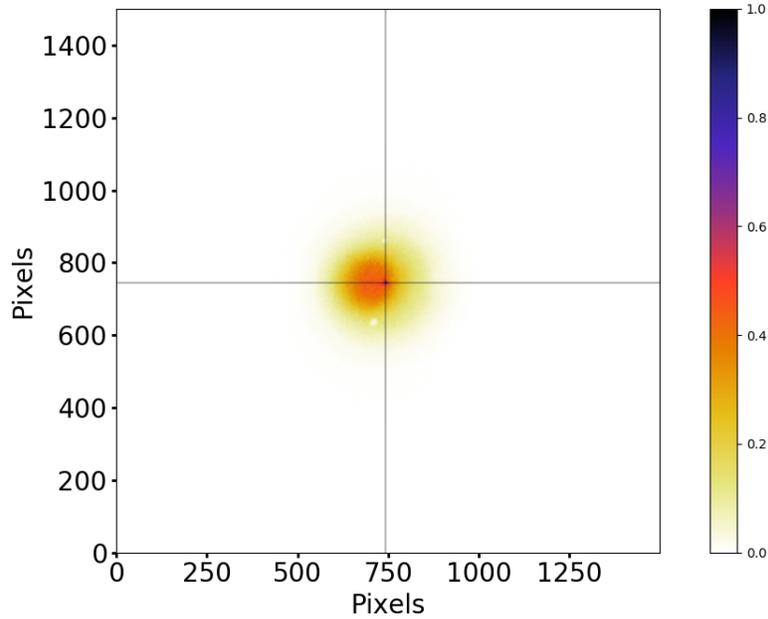


FIGURE 4.4 – Image du spectromètre VMI enregistrée en mode photoélectrons pour l'échantillon de NaCl à $\lambda = 266$ nm. Le laser vient de la droite.

d'émission des électrons? Les résultats présentés dans la littérature montrent que trois paramètres sont déterminants : la longueur d'onde, le rayon de la nanoparticule et son indice de réfraction complexe. Nous allons détailler cela dans la suite.

4.4 Nanofocalisation ou écrantage? Paramètres déterminants

4.4.1 Ecrantage

L'écrantage provient d'une forte absorption sur la face directement irradiée. Les photoélectrons sont alors émis préférentiellement depuis cette face. L'absorption par les porteurs de charges émis depuis cette face ne favorisent pas la transmission totale du champ électrique sur le reste de la nanoparticule ; selon la densité de porteurs de charge, un effet réflexif pour le champ électrique peut apparaître et former ce qui est appelé un miroir plasma [90, 91]. D'après le Handbook of Optics 2009 [92], le coefficient d'absorption α exprimé en m^{-1} est égal à :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.4)$$

où k est la partie imaginaire de l'indice de réfraction. On peut alors définir une longueur d'absorption pour la comparer au rayon R de la nanoparticule [77] :

$$L_{abs} = \frac{\lambda}{4\pi k} \quad (4.5)$$

Si $L_{abs} \ll R$ alors l'absorption l'emporte sur la nanofocalisation.

4.4.2 Nanofocalisation

La nanofocalisation intervient quand la nanoparticule agit comme une lentille optique. Cela est possible si l'absorption est faible et si la condition suivante est vérifiée :

$$\frac{\lambda}{2\pi|N|} \leq R \leq L_{abs} \quad (4.6)$$

avec N l'indice de réfraction complexe $N = n + ik$.

Dans la gamme de diamètres étudiés, cette condition est très restrictive, comme le montre Antonsson *et al.* dans leur étude parue en 2019 [81]. Leur étude montre que pour des nanoparticules de NaCl irradiées à 800 nm, la nanofocalisation devient possible seulement pour des diamètres supérieurs à 100 nm. L'anisotropie observée dans le signal total est attribuée aux particules de grande taille qui sont en fait minoritaires. Le matériel de mise en aérosol utilisé par cette équipe est identique à celui utilisé au cours de cette thèse (*TSI3076*), et en conséquence les distributions en diamètre sont également similaires. Il est important de notifier que le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse ne permet pas de trier en diamètre les nanoparticules irradiées.

Une étude de cet effet via la modélisation par calcul de différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain en anglais) est présentée en partie 4.4.3.

4.4.3 Simulations numériques

4.4.3.1 Mode opératoire

Des simulations numériques de type FDTD (Finite-Difference Time Domain en anglais, calcul de différences finies dans le domaine temporel) ont été menées par Malay Dalui, post-doctorant dans

le groupe. Elles s'appuient sur le logiciel libre d'accès MEEP (acronyme de MIT Electromagnetic Equation Propagation). L'espace est décomposé en une grille de points et le temps est décomposé en pas discrets Δt . Les équations de Maxwell sont utilisées pour faire évoluer la valeur du champ en tout point de la grille pendant le temps Δt . Puis les charges et sources de courant sont réinitialisées avant une nouvelle itération à l'aide des équations de Maxwell.

Les conditions utilisées visent à mimer le comportement de l'échantillon de NaCl exposées à un champ laser de longueur d'onde 266 nm. En effet, l'absorption n'est pas prise en compte et celle-ci est importante pour le tryptophane à cette longueur d'onde. Les nanoparticules sont décrites par une zone de constante diélectrique égale à 2,79. La polarisation est linéaire selon l'axe z. Pour un champ incident se propageant suivant l'axe x, différents rayons de particules supposées sphériques ont été testées. Les géométries parallépipédiques donnaient des résultats qualitativement identiques.

Dans la suite de la description, nous nommerons $I_0(x,y)$ l'intensité du champ aux coordonnées (x,y) en l'absence de nanoparticules et $I_{max}(x,y)$ l'intensité du point de coordonnées (x,y) en présence de nanoparticules. Ces deux intensités désignent les intensités maximales à la position (x,y) qui ont été calculées au cours de la simulation de propagation du champ. Les rapports $I_{max}(x,y)/I_0(x,y)$ sont représentés en tout point de l'espace que traverse l'onde électromagnétique sur la figure 4.5.

4.4.3.2 Discussion

Comme supposé par l'équation 4.6, l'effet est plus marqué pour des rayons plus élevés. Les images laissent entrevoir l'augmentation de l'intensité dans une zone très localisée à l'arrière de la nanoparticule : il s'agit du nanojet photonique décrit dans l'introduction du chapitre. La largeur minimale de faisceau dite «waist» est estimée à 10 μm dans le cas du laser 266 nm (et 20 à 30 μm dans le cas du laser 800 nm) ce qui est un à deux ordres de grandeur supérieur au rayon des nanoparticules. En conséquence, l'onde électromagnétique est supposée collimatée dans les simulations. La figure 4.6 montre une nette augmentation du champ et de son intensité avec le diamètre, jusqu'à 3 fois le module du champ incident et environ 16 fois l'intensité du champ incident (pour une nanoparticule de 800 nm, soit le triple de la longueur d'onde incidente). Cette étude appuie les résultats publiés par E. Antonsson *et al.* [81] qui considéraient dans leurs simulations des particules parfaitement

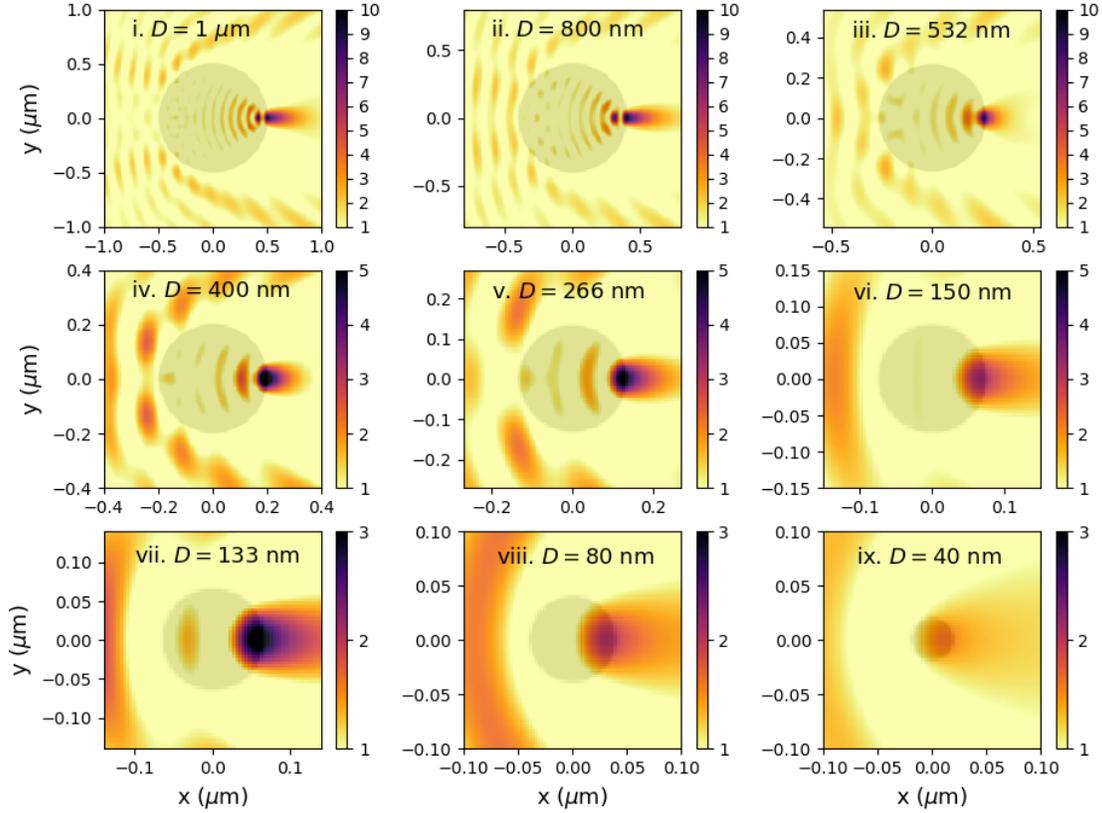


FIGURE 4.5 – Rapport $I_{max}(x,y)/I_0(x,y)$ impulsion incidente à 266 nm de 26 fs.

cubiques. Afin de compléter les études de cartographie de champ citées, les études de type "Particle in Cell" (PIC) incluant les dynamiques collisionnelles conséquentes à l'ionisation seraient utiles pour rationaliser de manière plus exhaustive l'anisotropie totale du signal observé.

4.4.3.3 Perspectives

Ces simulations prennent en compte la taille de la nanoparticule, son indice de réfraction et la longueur d'onde du laser. D'autres paramètres sont susceptibles de jouer un rôle déterminant, à l'instar de la géométrie des nanoparticules dont les effets restent à approfondir. Des simulations complémentaires sur des surfaces carrées ont montré des effets de nanofocalisation similaires. La possibilité de changer les propriétés optiques du matériau en cours de simulation pourrait être particulièrement intéressant étant donné que la formation d'un nanoplasma devrait modifier considérablement les propriétés optiques de l'échantillon à l'échelle femtoseconde [69]. Dans un futur

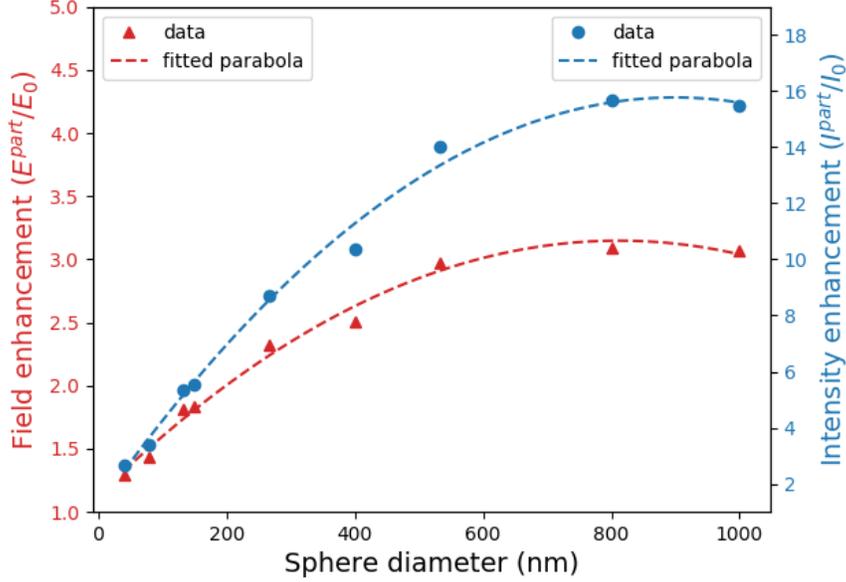


FIGURE 4.6 – Evolution de l’augmentation du champ et de l’intensité du champ en fonction du diamètre des nanoparticules pour une lumière incidente à 266 nm. Les paraboles en pointillés servent à guider les yeux.

proche, notre attention en ce qui concerne les simulations se porte plus spécifiquement sur les simulations PIC : celles-ci permettent de remonter à la dynamique de formation et d’expansion du plasma à l’échelle femtoseconde ce qui devrait amener des éléments de réponses supplémentaires aux observations présentées dans ce chapitre.

4.5 Nanoplasma

Dans cette partie, nous nous intéressons aux effets induits par l’interaction du laser focalisé sur les nanoparticules. Nous observons les émissions de particules (électrons, cations, anions) issues de cette interaction.

4.5.1 Protocole

Sans précision explicite, les résultats exposés seront issus de la deuxième session d’expériences, pour une énergie d’impulsion avoisinant les 30 μJ à 266 nm et 450 μJ à 800 nm. La polarisation est

circulaire. Ainsi, nous conservons la même symétrie d'émission de photoélectrons, qu'ils proviennent du gaz résiduel (émission à symétrie imposée par la direction du champ) ou de nanoparticules (émission à symétrie imposée par l'axe de propagation du laser) : dans les deux cas, l'axe de symétrie est l'axe de propagation du laser.

Le point focal du laser est placé sur le jet des nanoparticules. En supposant les particules de symétrie sphérique, l'axe horizontal est axe de symétrie cylindrique du système sur toutes les images qui seront présentées.

4.5.1.1 Volume d'interaction

Estimation de la taille du jet de nanoparticules

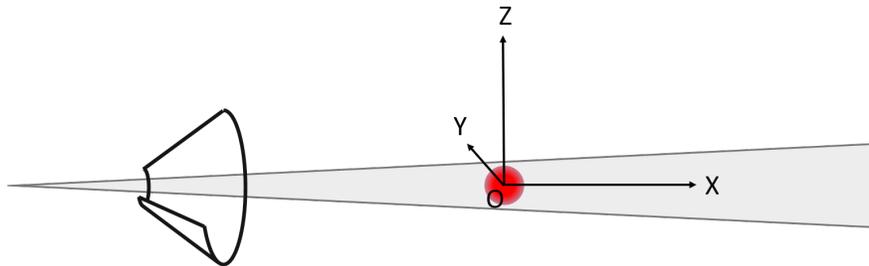


FIGURE 4.7 – Représentation du repère (O, X, Y, Z) ; la tâche rouge représente le faisceau laser dans le volume d'interaction, la bande grise représente le faisceau de nanoparticules transmis dans l'enceinte d'interaction.

La figure 4.7 rappelle les dimensions X , Y et Z telles qu'elles ont été définies dans le chapitre 3. Dans les dimensions X et Y , la taille du jet de nanoparticules est estimée à $2 \times 10^{-4} m$, sur la base de ce qui a été mesuré pour des nanoparticules de tryptophane pour une lentille similaire [57] (avec néanmoins une largeur à mi-hauteur de la distribution à $7 \times 10^{-5} m$, démontrant la non-homogénéité de densité dans le jet).

Selon l'axe Z , dans l'enceinte d'interaction, il peut y avoir un étalement dû à l'interaction des charges avec le champ électrique E . Cet étalement est défini comme l'allongement du faisceau dans la direction Z ; il faut donc prendre en compte les charges positives (étalement selon $+Z$) et négatives

(étalement selon -Z). Pour l'estimer, nous considérons une nanoparticule de NaCl, de diamètre 100 nm et de charge $q = +1$, parfaitement sphérique. Cette nanoparticule de masse m sort de la lentille aérodynamique avec une vitesse $V = V_x$. On applique le principe fondamental de la dynamique selon l'axe Z à cette nanoparticule sur son trajet jusqu'à la zone d'intersection avec le laser.

En prenant en compte un allongement du faisceau dans la direction opposée pour une particule de charge -1, on aboutit à :

$$E_{talement} = \frac{q}{m} E \times \left(\frac{d}{v}\right)^2 \quad (4.7)$$

avec d la distance parcourue entre les électrodes extractrice et répulsives (4,0 cm), E le champ régnant dans cette zone, et v la vitesse du jet, supposée constante et égale à 130 m.s^{-1} (140 m.s^{-1} dans le cas du tryptophane). Cette vitesse a été déterminée par Olivier Sublemontier avec le logiciel *Flow EFD 14*. L'étalement est estimé pour une masse volumique 2165 kg.m^{-3} , ce qui implique une masse de $1,13 \times 10^{-18} \text{ kg}$ pour une nanoparticule de diamètre 100 nm. On trouve alors un étalement de 1,3 cm. Cette grandeur est supérieure à la taille du faisceau en l'absence d'étalement, soit 0,2 mm.

Le calcul pour une nanoparticule de tryptophane de 100 nm parfaitement sphérique de masse volumique 1340 kg.m^{-3} est également réalisée et donne un étalement de 1,8 cm, supérieur à celui de NaCl en raison d'une plus faible densité. Pour l'échantillon de SiO_2 (rayon de 8,5 nm, densité de $2,33 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et vitesse prise à 170 m.s^{-1}), l'étalement est de 7,4 cm, ce qui est énorme ; une nanoparticule chargée n'a aucune chance d'être irradiée par le laser même en conditions de défocalisation (partie 5.2).

Estimation de la taille du volume d'interaction

Les dimensions du volume d'interaction sont données par les dimensions de la zone d'intersection entre le faisceau laser et le jet de nanoparticules. Nous allons déterminer ces dimensions dans les trois directions X, Y et Z.

La figure 4.8 présente le profil du champ noté E_0 au foyer, hétérogène à l'échelle de $10 \mu\text{m}$.

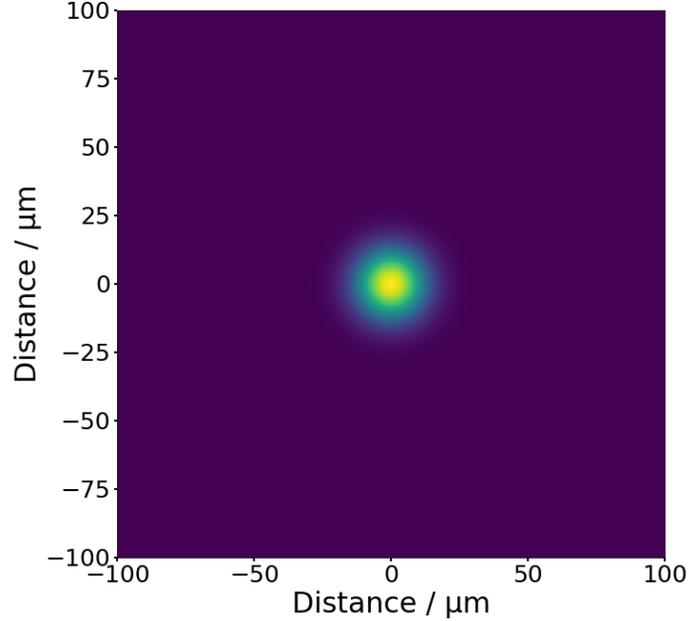


FIGURE 4.8 – Profil du champ laser E_0 calculé dans le plan focal image (le plan (XZ)).

Les dimensions du volume focal dans le plan focal (le plan (XZ)) sont de l'ordre de la dizaine de micromètres. Le laser y rencontre le faisceau de nanoparticules de l'ordre du millimètre selon la direction Z et de la centaine de micromètres selon la direction X donc selon ces deux directions, les dimensions du volume d'interaction sont déterminées par le volume du focal laser. Les dimensions relatives au volume focal du laser dans les différentes conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 4.3.

Lors de la focalisation d'un faisceau laser de profil gaussien, la dimension minimale du faisceau, appelée waist, est notée w_0 (voir figure 4.9). Des estimations du waist en conditions d'expériences ont été réalisées à partir des paramètres du laser, et sont présentées tableau 4.3.

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (4.8)$$

Selon l'axe Z, la dimension est micrométrique, nettement inférieure à la dimension du jet moléculaire selon le même axe, qui est de l'ordre du centimètre. La taille du volume d'interaction selon l'axe Z est donc limitée par la taille du faisceau laser.

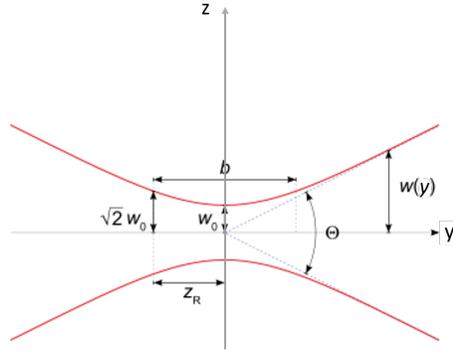


FIGURE 4.9 – Schéma illustrant la longueur de Rayleigh z_R adapté de [93].

| Session expérimentale | w_0 (μm) | z_R (mm) | Volume d'interaction (mm^3) |
|-----------------------|-------------------------|------------|--|
| Hiver 2017 266 nm | 10,6 | 1,3 | $1,4 \times 10^{-4}$ |
| Hiver 2017 800 nm | 31,8 | 4,0 | $1,3 \times 10^{-3}$ |
| Printemps 2019 266 nm | 8,5 | 0,85 | $9,1 \times 10^{-5}$ |
| Printemps 2019 800 nm | 19,1 | 1,4 | $4,6 \times 10^{-4}$ |

TABLE 4.3 – Waists et longueur de Rayleigh des faisceaux laser en fonction des conditions expérimentales.

Selon l'axe X qui est l'axe de propagation du jet de nanoparticules, le volume d'interaction est également limité par le volume focal du laser. Le faisceau laser étant supposé de profil gaussien, la volume focal est de dimension identique selon les axes X et Z. Cette dimension est estimée à $\sqrt{2}w_0$.

Selon l'axe Y, il est nécessaire de comparer la dimension du faisceau laser selon cette direction, en l'occurrence la longueur de Rayleigh, à la dimension du faisceau de nanoparticules dans cette direction, en l'occurrence prise égale à 0,2 mm. La longueur de Rayleigh indique la moitié de la longueur du faisceau selon l'axe Y pour laquelle la largeur du faisceau reste inférieure à $\sqrt{2}w_0$ (voir figure 4.9). Les valeurs de longueurs de Rayleigh associées à celles du waist figurent dans le tableau 4.3.

La longueur de Rayleigh est de l'ordre du millimètre pour toutes les conditions expérimentales, dépassant donc la dimension du jet de nanoparticules. Selon l'axe Y, on choisira donc la dimension du jet de nanoparticules pour l'estimation de la taille du volume d'interaction.

Le volume d'interaction est assimilé à un cylindre de rayon 0.2 mm et de hauteur $\sqrt{2}w_0$. Son volume peut alors être estimé par le produit $\pi \times (\sqrt{2}w_0)^2 \times 0.2$. Ces grandeurs sont calculées dans le tableau 4.3.

Maintenant que nous avons déterminé l'extension du volume d'interaction, nous allons nous intéresser à la densité de nanoparticules s'y trouvant.

4.5.1.2 Densité de nanoparticules dans le jet

Hypothèses

Afin de déterminer la densité de nanoparticules au niveau du volume d'interaction, nous allons nous appuyer sur plusieurs hypothèses :

- la lentille transmet 100% des nanoparticules.
- la transmission de la lentille est isotherme ; cette hypothèse est discutée en partie 2.2.3. Elle permet d'estimer la pression dans la chambre 1 notée P_E .
- Le faisceau de nanoparticules est parfaitement collimaté, ce qui est à peu près vrai.
- les nanoparticules sont parfaitement équiréparties sur toute la longueur du jet de nanoparticules. Cette hypothèse n'est pas vérifiée au moins pour le tryptophane d'après le profil du faisceau de la référence [57] où le profil est lorentzien.
- le nombre de nanoparticules chargées est négligeable devant le nombre de nanoparticules neutres. Cette hypothèse a tendance à surestimer la densité de particules au foyer.

L'estimation est menée pour les échantillons de NaCl et de tryptophane.

Estimation de la densité

Dans ce paragraphe, nous cherchons à donner un ordre de grandeur pertinent de la densité de nanoparticules au niveau du volume d'interaction. Nous pouvons essayer d'estimer la densité de nanoparticules attendue, sans prendre en compte l'étalement dû au champ électrique.

Pour une transmission de 100% des nanoparticules, la conservation de la matière implique que le rapport des densités à la sortie et à l'entrée de la lentille aérodynamique est inversement égal au rapport des flux correspondants noté F_c , appelé facteur de compression.

$$F_c = \frac{\phi_E}{\phi_S} \quad (4.9)$$

ϕ_E et ϕ_S désignent les débits volumiques de gaz (en $m^3.s^{-1}$) en entrée et en sortie de la lentille aérodynamique. Le but de ce calcul est de remonter à la valeur de densité en sortie, à partir du calcul de F_c et de la détermination expérimentale de la densité en entrée. Commençons par déterminer le facteur de compression F_c .

Le flux de sortie est égal au produit de la surface du jet en sortie et de la vitesse du jet en sortie (équation 4.10). La surface du jet en sortie est estimée sur la base d'un faisceau de diamètre $2 \times 10^{-4} m$ [57], valeur obtenue pour un échantillon de tryptophane. Pour vitesses, nous prenons les valeurs de $130 m.s^{-1}$ pour NaCl et $140 m.s^{-1}$ pour le tryptophane, sur la base des résultats de simulations exposés en figure 2.4.

$$\phi_S = S_S \times V_S \quad (4.10)$$

Le flux de sortie est donc estimé à $4,1 \times 10^{-6} m^3.s^{-1}$ pour NaCl et $4,4 \times 10^{-6} m^3.s^{-1}$ pour le tryptophane.

Le flux en entrée peut être connu à partir de la pression et de la perte de charge par débit (en $bar.m^3.s^{-1}$). Celle-ci a été mesurée à $2,17 \times 10^{-6} bars.m^3.s^{-1}$ sur une lentille aérodynamique d'orifice critique $220 \mu m$. Au premier ordre, cette grandeur varie avec le carré de l'orifice critique ce qui permet d'estimer la perte de charge par débit sur notre lentille (orifice critique $200 \mu m$) à $1,79 \times 10^{-6} bars.m^3.s^{-1}$.

Afin de convertir ce débit en $m^3.s^{-1}$ nous avons besoin de la valeur de P_E , pression en entrée de la lentille. Les simulations menées dans le chapitre 2 s'appuyant sur un écoulement isotherme font état d'une pression de 7,03 mbar dans la chambre 1 après l'orifice critique en utilisant une buse de $200 \mu m$ avec une pression amont de 1 bar. On obtient alors :

$$\phi_E = \frac{1,79 \times 10^{-6}}{7,03 \times 10^{-3}} = 2,55 \times 10^{-4} m^3.s^{-1} \quad (4.11)$$

Les valeurs du facteur de compression sont déduites de l'équation 4.9 : 62 pour NaCl et 58 pour

le tryptophane.

Cependant, le débit volumique en entrée est fortement réduit par le passage de l'orifice critique, à l'entrée de la lentille. On en déduit que la pression en entrée est égale à la pression en amont multipliée par un coefficient de réduction R :

$$P_E = R \times 2P^0 \quad (4.12)$$

L'expression du facteur de compression de la lentille, initialement décrit par l'équation 4.9, est en fait égale à :

$$F_{tot} = F_c \times R \quad (4.13)$$

Nous pouvons donc déterminer R à partir de l'égalité 4.12. Dans le cadre des expériences réalisées, la pression en amont est le plus souvent située autour de 2 bars. On trouve $R = 3,5 \times 10^{-3}$.

Etant donné que F_{tot} est lié au rapport des densités en entrée et en sortie, la densité du jet en sortie notée d est donc égale à :

$$d = d_{entree} \times F_c \times R \quad (4.14)$$

L'inconnue restante est la densité en entrée. Par la technique SMPS (voir partie 1.2.3.2), il est possible de remonter à des valeurs de densité de l'ordre de 10^6 cm^{-3} . Une nouvelle mesure nous est nécessaire afin de déterminer précisément la densité de particules de notre jet. Dans l'attente de cette nouvelle mesure, nous travaillons avec la valeur de 10^6 cm^{-3} , au vu des résultats trouvés dans la littérature : avec le même nébuliseur, une solution de NaCl de 1 g.L^{-1} donne une concentration particulaire de $8,3 \times 10^5 \text{ particules.cm}^{-3}$ [94] et une solution de tryptophane à 2 g.L^{-1} donne une concentration particulaire de $2,5 \times 10^6 \text{ particules.cm}^{-3}$ [57].

La densité du jet en sortie de la lentille est alors égale à :

$$d = d_{SMPS} \times F_c \times R \quad (4.15)$$

| Session expérimentale | Volume d'interaction (cm^3) | N_{NaCl} | $N_{tryptophane}$ |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Hiver 2017 266 nm | $1,4 \times 10^{-7}$ | $3,1 \times 10^{-2}$ (1,5) | $2,9 \times 10^{-2}$ (1,4) |
| Hiver 2017 800 nm | $1,3 \times 10^{-6}$ | $2,8 \times 10^{-1}$ (14) | $2,6 \times 10^{-1}$ (13) |
| Printemps 2019 266 nm | $9,1 \times 10^{-8}$ | $2,0 \times 10^{-2}$ (0,97) | $1,8 \times 10^{-2}$ (0,91) |
| Printemps 2019 800 nm | $4,6 \times 10^{-7}$ | $1,0 \times 10^{-1}$ (4,9) | $9,3 \times 10^{-2}$ (4,6) |

TABLE 4.4 – Estimations des volumes d'interaction et du nombre de particules attendues dans ces volumes d'interaction pour les différentes conditions expérimentales rencontrées au cours de ces travaux. Pour la mise en relation avec une image VMI, le nombre de particules attendues est multiplié par 49 entre parenthèses.

Soit en reprenant les équations 4.9 et 4.12 :

$$d = d_{SMPS} \times F_c \times \frac{P_E}{2P^0} \times \frac{\phi_E}{\phi_S} \quad (4.16)$$

On trouve une densité en sortie du jet de $2,2 \times 10^5 cm^{-3}$ pour l'échantillon de NaCl et $2,0 \times 10^5 cm^{-3}$ pour l'échantillon de tryptophane. On peut alors calculer le nombre de particules irradiées par tir laser

4.5.1.3 Probabilité d'interaction avec une nanoparticule pour une impulsion laser

En supposant le faisceau de nanoparticules parfaitement collimaté, ce qui est une hypothèse raisonnable, on a alors un nombre de particules dans le volume d'interaction égal à :

$$N = d \times V_{interaction} \quad (4.17)$$

avec d la densité en sortie de lentille déterminée au paragraphe précédent en cm^{-3} et $V_{interaction}$ exprimé en cm^3 . Les nombres de particules au volume d'interaction en fonction des conditions expérimentales sont présentés dans le tableau 4.4. Ce nombre est assimilable au nombre de particules irradiées par tir laser. A côté, entre parenthèses, ce nombre est multiplié par 49 pour être assimilé au nombre de particules irradiées par image VMI, qui sont acquises durant 49 ms donc couvrant 49 tirs laser.

Les résultats présentés dans ce chapitre proviennent principalement de la session de printemps 2019, pour laquelle le nombre de particules est largement inférieur à 1 pour les faisceaux laser à 266

nm et 800 nm.

En conséquence nous considérons dans la suite de ce chapitre que nous irradions au plus une nanoparticule par tir laser, et donc que nous observons la réaction de nanoparticules uniques.

4.5.1.4 Procédure d'aquisition

Les spectres de temps de vol enregistrés dans cette partie font figurer pour chaque ratio $\frac{m}{q}$ l'enveloppe du signal collecté ainsi que sa moyenne, pour 5000 tirs laser consécutifs. Ceci permet d'estimer le caractère erratique du signal. En effet, un signal récurrent stable fournit une enveloppe maximale et minimale égale à la moyenne, alors qu'un signal instable va montrer pour ces grandeurs 3 courbes totalement différentes.

Pour les mesures en imagerie de vitesse, le délai d'application de la tension pulsée appliquée aux galettes de micro-canaux (voir partie 3.1.2) est réglé sur le temps de vol d'une espèce chargée d'intérêt, par exemple $0,7 \mu\text{s}$ pour H^+ . Le temps d'acquisition de la caméra est fixé à 49 ms, correspondant au produit de l'interaction avec 49 tirs lasers. La caméra est en mode «double shutter», son temps d'ouverture et de fermeture des shutters est de 7 ms. Ainsi, sur les 49 tirs lasers, 14 correspondent à des images tronquées. Lorsque le signal collecté est régulier, cela a peu d'importance dans la mesure où le biais induit par l'ouverture est compensé par celui produit par la fermeture des shutters. En revanche, pour un signal erratique, l'effet peut être important. Nous sommes donc attentifs à ce problème. Les résultats présentés sont issus d'enregistrements d'un grand nombre d'images VMI, typiquement 1000 (chacune acquise sur 49 ms) afin d'atténuer cet effet.

4.5.1.5 Correction des images

La session expérimentale d'hiver 2017 ayant été réalisée sans diagnostic de la forme spatio-temporelle du faisceau, et en aval de la compression d'une autre équipe de recherche, la grande majorité des résultats présentés ici proviennent de la session de printemps 2019, pendant laquelle le détecteur a malheureusement été irréversiblement endommagé par le très grand nombre d'impacts ioniques provenant des expériences sur les échantillons de nanoparticules.

Afin de prendre en compte cette détérioration, une correction des images a été effectuée. Sur

une expérience sans nanoparticules qui a porté sur 7500 images, des histogrammes d'intensités ont été tracés en fonction de la position des impacts, sur des zones de 6x6 pixels. Un coefficient de normalisation par zone a été calculé pour superposer les histogrammes et a été appliqué comme facteur de correction.

De plus, il a été observé que certaines zones n'avaient plus de capacité de détection. Elles peuvent perturber le calcul des anisotropies. Elles ont donc été identifiées et retirées du calcul, ainsi que leurs symétriques. Elles apparaissent comme des petits carrés blanc sur les images qui seront présentées dans la suite. L'image correction est présentée figure 4.10.

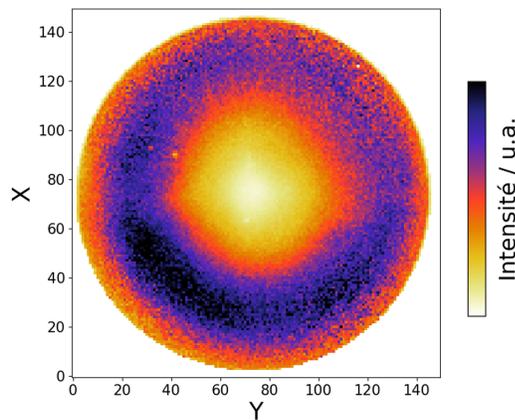


FIGURE 4.10 – Image représentant les histogrammes d'intensité par zone tracés pendant la procédure de correction. Les carrés blancs correspondent aux zones avec une sensibilité de détection nulle, ou bien à leur symétrique.

Par ailleurs, cette procédure de correction a été réalisée sur une série enregistrée après toutes les expériences présentées. La détérioration a pu être davantage marquée à ce moment qu'au début de la session d'expériences. Il est donc possible que certaines données soient sur-correctées, mais nous n'avons pas enregistré de données permettant de réaliser des corrections fréquemment actualisées.

4.5.2 Mise en forme des résultats

L'anisotropie d'émission a été la grandeur d'intérêt pour les ions et les électrons détectés. Le choix de détection d'une espèce chimique en particulier a été décidé sur la base du nombre d'impacts observés lors d'acquisitions en temps réel.

Le paramètre d'asymétrie χ présenté en partie 3.1.4.4 est tracé en fonction du signal total observé. Les graphes à venir sont spécifiques d'une espèce chimique ; ils font figurer χ en orange pour toutes les images ayant été enregistrées qui correspondent à cette espèce chimique. Il y a donc un nombre de valeurs de χ identiques au nombre d'images enregistrées.

En parallèle, l'asymétrie par rapport à l'axe laser est également tracée et sert davantage à quantifier la qualité des données enregistrées qu'à échafauder des interprétations physiques. Elle permet cependant de donner une information sur le caractère plus ou moins contrôlé de l'expérience. Tous les paramètres physiques imposent une symétrie selon cette axe, donc un écart à la symétrie observée provient d'un paramètre incontrôlé et potentiellement asymétrique (par exemple la forme individuelle d'une particule irradiée, ou bien un défaut de sensibilité du détecteur). La valeur attendue est zéro pour toutes les espèces. Elle figure en bleu sur les graphes à venir.

Ajoutées à ces valeurs tracées en orange et en bleu, il est affiché en légende une valeur de χ et une valeur de l'asymétrie par rapport à l'axe du laser. Ces valeurs renvoient aux asymétries d'une image «somme» hypothétique qui serait la somme de toutes les images enregistrées pour une espèce chargée donnée.

Comme nous l'avons vu, beaucoup d'impulsions laser n'irradient pas de nanoparticules. Un grand nombre d'images VMI ne font donc figurer que du bruit (voir les valeurs entre parenthèses du tableau 4.4). Afin d'observer le signal issu de l'interaction avec une nanoparticule, seules les images avec le plus de signal sont retenues dans les graphes. Sauf précision explicite, les valeurs de χ tracées en orange ainsi que les valeurs de l'asymétrie par rapport à l'axe du laser tracées en bleu concernent les 30% des images les plus intenses. Dans le même temps, les valeurs figurant en légende concernent l'image «somme» des 30% des images les plus intenses. Cela permet de supprimer de supprimer un certain nombre d'images n'ayant pas enregistré d'irradiation de nanoparticules.

Nous rappelons la définition du paramètre d'asymétrie χ présenté en partie 3.1.4.4 :

$$\chi = \frac{S_b - S_f}{S_b + S_f} \quad (4.18)$$

Si $\chi \leq 0$, alors l'émission d'électrons (ou d'ions) se fait préférentiellement vers l'avant, et si $\chi \geq 0$, l'émission se fait préférentiellement vers l'arrière. Nous rappelons également que dans

l'hypothèse de vitesses d'émissions d'électrons et d'ions parfaitement radiales, la direction d'émission renseigne sur la position d'origine de la particule chargée, en l'occurrence la face directement irradiée pour une émission vers l'arrière, et la face non irradiée directement pour une émission vers l'avant.

4.5.3 Expériences sur l'eau pure

L'eau est le solvant utilisé dans le nébulisateur. A ce titre, le signal de H_2O pur est important pour s'assurer du fait que le signal pour les échantillons étudiés n'est pas simplement dû à H_2O .

4.5.3.1 Irradiation à 266 nm

Dans un premier temps, nous montrons un spectre de masse enregistré sur 5000 tirs lasers (figure 4.11).

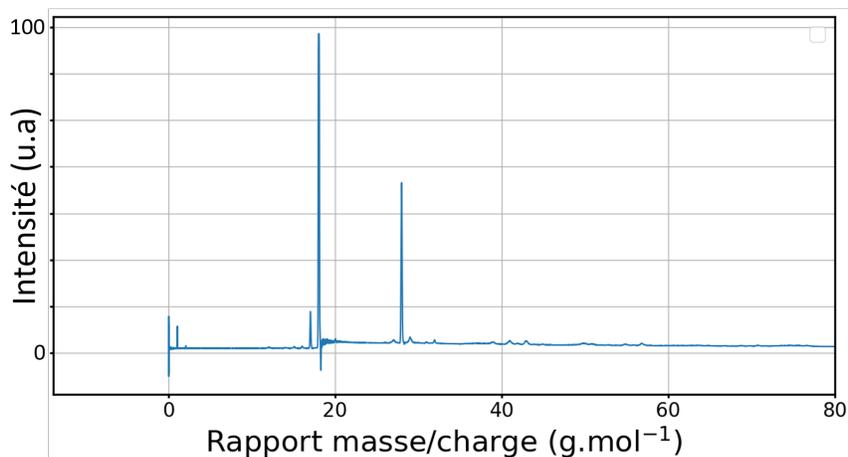


FIGURE 4.11 – Spectre de masse enregistré sur 5000 tirs laser pour l'eau pure à 266 nm.

Seulement H^+ , OH^+ , H_2O^+ et N_2^+ sont visibles, démontrant qu'il n'y a pas de nanoparticules lorsque l'échantillon d'eau est en place.

Photoélectrons

Les résultats de photoélectrons sont présentés en figure 4.12. Le signal moyen est de $2.1 \pm 0.5 \times 10^6$ représentant une fluctuation de 21 % ce qui est élevé. Cette fluctuation est due à la dispersion en intensité du laser exacerbée par le caractère multiphotonique de l'ionisation.

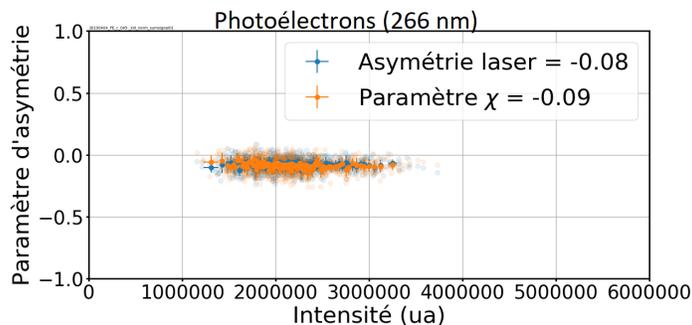


FIGURE 4.12 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons (égal au temps d’arrivée du laser). Expérience sur l’eau pure à 266 nm.

Nous pouvons remarquer que l’asymétrie laser n’est pas égale à zéro, illustrant une erreur systématique dans la détection. Cela peut être dû à une appréciation imparfaite du centre ou bien à la procédure de correction qui n’est pas parfaitement optimisée. Dans la suite du chapitre, nous considérerons comme significatives les asymétries supérieures à 10 % (parfois dites «fortes»); les asymétries inférieures étant qualifiées de «faibles asymétries» devant être confirmées. Nous prêterons également attention aux variations d’asymétrie constatées dans des conditions expérimentales similaires.

4.5.3.2 Irradiation à 800 nm

Description

Sur le signal de photoélectrons figure 4.13, une forte asymétrie par rapport à l’axe laser est constatée. Ceci est dû au problème de détection, pour lequel la correction n’a pas permis de passer outre le souci. La somme des images enregistrées est représentée en figure 4.14.

Le tableau 4.5 récapitule l’ensemble des ions observés, leur rapport $\frac{m}{q}$, leur temps d’arrivée et leur intensité sur les images VMI (normalisée par le nombre d’images enregistrées). Le temps d’arrivée noté est le temps de déclenchement de la porte d’acquisition, qui dure 300 ns. Il est donc possible que des ions soient attribués à des ratios $\frac{m}{q}$ un peu plus petits s’ils arrivent vers la fin de

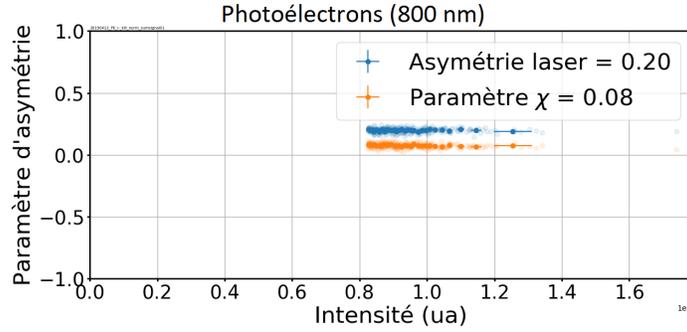


FIGURE 4.13 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons (égal au temps d’arrivée du laser). Expérience sur l’eau pure à 800 nm.

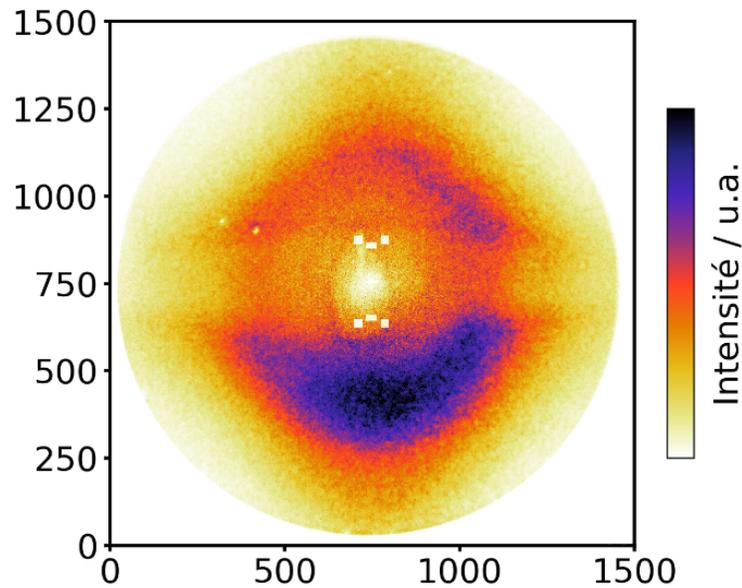


FIGURE 4.14 – Image somme des détections de photoélectrons lors des expériences sur l’eau pure à 800 nm.

la porte d’acquisition. Certains ions ne sont pas attribués avec certitude, ils sont alors accompagnés d’un point d’interrogation. Cela est le cas pour l’ensemble des tableaux analogues présentés dans ce chapitre.

Les ions H_2O^+ ne figurent pas dans le tableau car le signal était trop élevé pour effectuer une acquisition sur autant d’images, sans prendre le risque d’augmenter la détérioration du détecteur.

Voyons plus en détail le cas des photoions. Sur les ions H^+ (figure 4.15), aucune asymétrie particulière n’est constatée. Un ensemble d’autres ions positifs ont également été détectés. Les

| Ion observé | $\frac{m}{q}$ | Temps d'arrivée (μs) | Intensité par image (en k) |
|----------------|---------------|-----------------------------|----------------------------|
| H^+ | 1 | 0,7 | $1,31.10^4 k$ |
| $O^{3+} ?$ | 5 | 1,3 | 85,2k |
| $O^{2+} ?$ | 7,5 | 1,7 | 316k |
| N^+/N_2^{2+} | 13 | 2,3 | $4,16.10^3 k$ |
| N_2^+ | 24 | 3,1 | $6,26.10^3 k$ |

TABLE 4.5 – Ions observés lors de l’irradiation de H_2O à 800 nm. Le temps d’arrivée correspond au temps de début d’acquisition par le détecteur pendant une fenêtre de 300 ns. L’intensité par image est obtenue par moyenne arithmétique sur toutes les images enregistrées au délai indiqué.

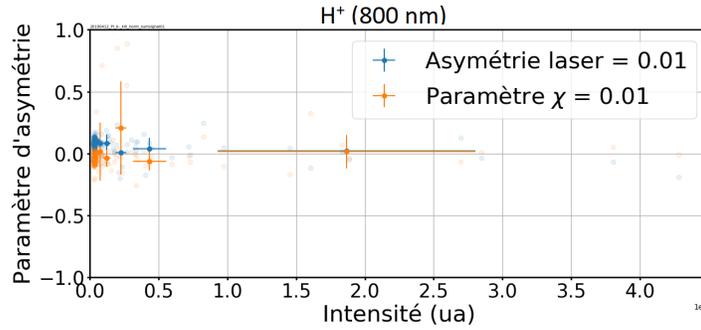


FIGURE 4.15 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions H^+ . Expériences sur l’eau pure à 800 nm.

résultats sont présentés figure 4.16.

Les valeurs d’asymétrie sont faibles, mise à part l’asymétrie laser pour N^+/N_2^{2+} (en bas à gauche sur la figure 4.16) qui est nettement positive pour la même raison que l’asymétrie des photoélectrons.

4.5.3.3 Discussion

N’ayant pas observé de nanoparticules d’eau par SMPS de l’échantillon d’eau pure, ni observé de traces de complexes dans les spectres de masse, l’ensemble de ces résultats sont attribués aux gaz résiduels, H_2O et N_2 . Par conséquent, les valeurs des anisotropies sont supposées être nulles dans tous les cas. L’écart observé par rapport à cette valeur théorique nous informe donc sur la fiabilité de notre mesure. Cependant, les valeurs relevées sont différentes de zéro et sont indépendantes de l’intensité du signal, suggérant une erreur systématique due à la détection. A cela s’ajoutent les détections de photoélectrons et de N^+/N_2^{2+} très impactées par la détérioration du détecteur.

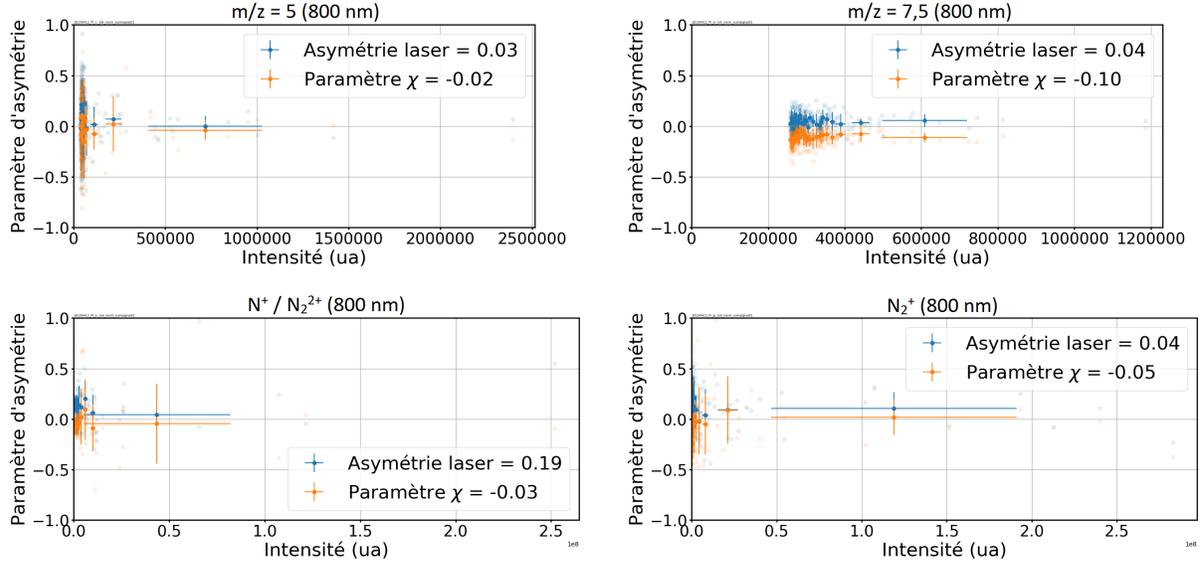


FIGURE 4.16 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions $m/z = 5$ (en haut à gauche, O^{3+} ?), $m/z = 7,5$ (en haut à droite, O^{2+} ?), N^+/N_2^{2+} (en bas à gauche) et N_2^+ (en bas à droite). Expériences sur l’eau pure à 800 nm.

En conséquence de ces problèmes de détection, nous considérerons comme non pertinentes les valeurs absolues, néanmoins nous regarderons avec attention les variations d’anisotropie en fonction de l’intensité totale pour les résultats qui seront décrits par la suite, ainsi que les variations d’anisotropie d’une espèce chargée à une autre.

4.5.4 Expériences sur nanoparticules de NaCl

De récents travaux ont porté sur la formation de nanoplasma dans des nanoparticules de NaCl suite à des irradiations à 800 nm [67, 78]. L’impact de la taille des nanoparticules sur l’anisotropie d’émission a été décrit par Antonsson *et al.* en 2019 [81]. Dans cette partie, nous étudions l’anisotropie d’émission en fonction des différentes espèces chargées émises, et nous réalisons ces études à 266 et à 800 nm.

Le potentiel d’ionisation est pris égal à 8,2 eV [82]. Cela implique que le processus multiphotonique pour NaCl est de 2 photons pour l’irradiation à 266 nm ($E_{266} = 4,65$ eV) et 6 photons pour l’irradiation à 800 nm.

4.5.4.1 Impulsions à $\lambda = 266$ nm

Photoélectrons

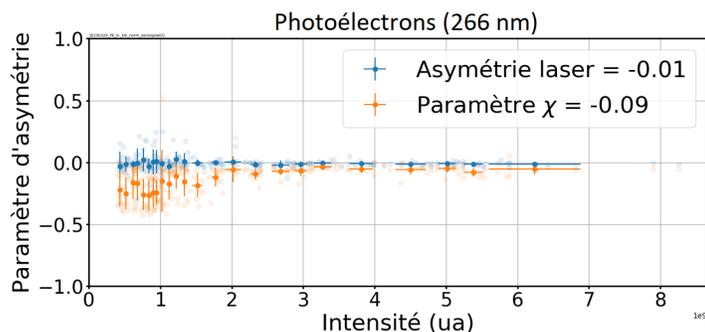


FIGURE 4.17 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons. Expériences sur NaCl à 266 nm.

Le signal de photoélectrons (présenté sur la figure 4.17) possède une asymétrie légèrement négative qui résulte de la combinaison d’une anisotropie à fort signal quasi-nulle et d’une asymétrie négative pour un signal un peu plus faible. Cette différence, visible sur la figure 4.17, est illustrée par deux images individuelles en figure 4.18 : à gauche se trouve une image dans la zone d’intensité 1×10^9 pour laquelle l’anisotropie est marquée (-0,4) et à droite une des images à plus haut signal, 5×10^9 avec une anisotropie quasi-nulle.

Photoions

De nombreux cations et anions ont été détectés et ont aussi donné lieu à ce type d’études. Dans un premier temps, la figure 4.19 présente un spectre de masse des cations éjectés des nanoparticules de NaCl après irradiation à 266 nm.

Ce spectre de masse enregistré à $10 \mu\text{J}$ laisse penser que seulement trois espèces chargées positivement, H^+ , Na^+ et Na_2Cl^+ sont éjectées des nanoparticules. A $30 \mu\text{J}$, des événements ont aussi été détectés pour des ratios de 11, 5, soit Na^{2+} .

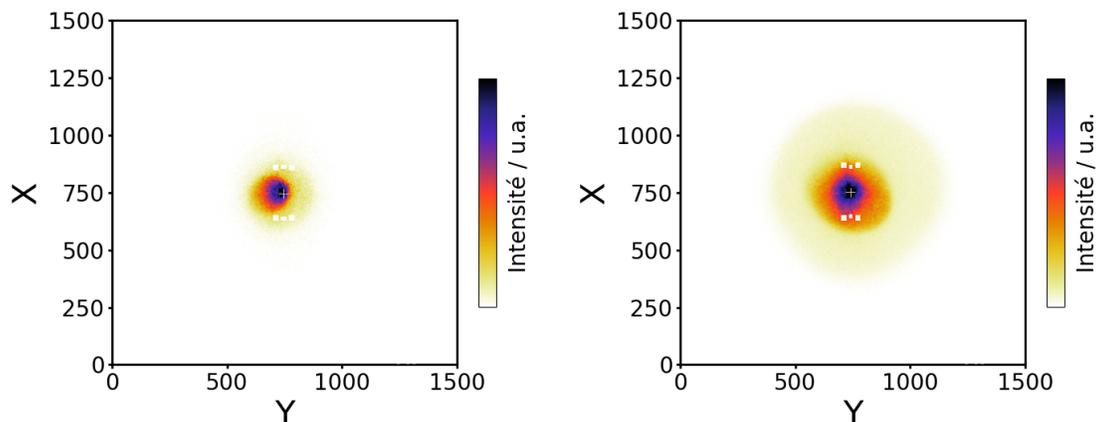


FIGURE 4.18 – Images enregistrées par le spectromètre VMI correspondant aux photoélectrons de l'échantillon de NaCl irradié à 266 nm. A gauche le signal total est de $1,08 \cdot 10^9$ alors qu'à droite il est de $5,77 \cdot 10^9$. Les deux images sont enregistrées pour des conditions expérimentales identiques.

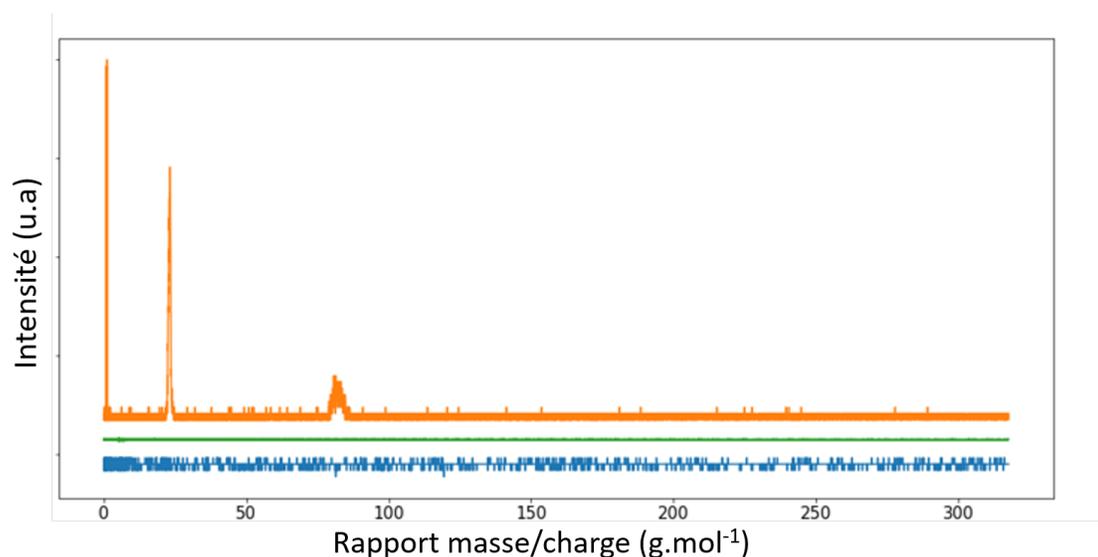


FIGURE 4.19 – Spectromètre de masse enregistrée pour les nanoparticules de NaCl lors de la session 1 de mesures, à $\lambda = 266$ nm. Ce spectre fait figurer en abscisse le ratio $\frac{m}{q}$. L'ordonnée est graduée en unité arbitraires.

Le tableau 4.6 récapitule l'ensemble des ions observés, leur rapport $\frac{m}{q}$, leur temps d'arrivée et leur intensité sur les images VMI (normalisée par le nombre d'images enregistrées).

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux ions H^+ et H^- , dont les résultats sont présentés en figure 4.20.

Les ions H^+ et H^- montrent une asymétrie vers l'avant similaire relativement faible (-0,04 et

| Ion observé | $\frac{m}{q}$ | Temps d'arrivée (μs) | Intensité par image (en k) |
|------------------------|---------------|-----------------------------|----------------------------|
| H^+ | 1 | 0,7 | $7,21 \cdot 10^4 k$ |
| $O^{2+} ?$ | 7 | 1,6 | 348k |
| $Na^{2+} ?$ | 12 | 2,2 | $2,07 \cdot 10^3 k$ |
| $(O)^+ ?$ | 15,5 | 2,5 | $2,05 \cdot 10^3 k$ |
| $(H_2O)^+ / (Cl)^{2+}$ | 17 | 2,6 | $5,03 \cdot 10^3 k$ |
| $(H_2O)^+ / (Cl)^{2+}$ | 18 | 2,7 | $2,09 \cdot 10^5 k$ |
| Na^+ | 24 | 3,1 | $3,43 \cdot 10^5 k$ |
| Cl^+ | 35 | 3,8 | $2,67 \cdot 10^3 k$ |
| $(Na_2H_2O)^+ ?$ | 63 | 5,1 | 150k |
| $(Na_2Cl)^+$ | 81 | 5,8 | $2,86 \cdot 10^3 k$ |
| $(Na_3Cl_2)^+$ | 139 | 7,6 | 91,2k |
| H^- | -1 | 0,7 | $2,00 \cdot 10^3 k$ |
| Cl^- | -35 | 3,8 | $3,89 \cdot 10^4 k$ |
| $(NaCl_2)^-$ | -93 | 6,2 | $3,10 \cdot 10^4 k$ |
| $(Na_2Cl_3)^-$ | -154 | 8,0 | 261k |

TABLE 4.6 – Ions observés lors de l’irradiation de l’échantillon de NaCl à 266 nm. Le temps d’arrivée correspond au temps de début d’acquisition par le détecteur pendant une fenêtre de 300 ns. L’intensité par image est obtenue par moyenne arithmétique sur toutes les images enregistrées au délai indiqué.

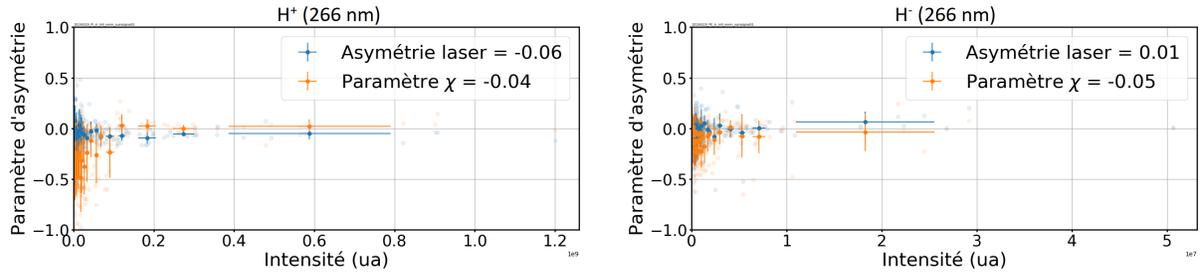


FIGURE 4.20 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions H^+ (à gauche), et sur celui des ions H^- (à droite) pour NaCl à 266 nm.

-0,05). A fort signal ces asymétries tendent vers une valeur nulle, ce qui rappelle le comportement observé pour les photoélectrons.

La figure 4.21 présente les résultats pour une série d’anions dont le rapport $\frac{m}{q}$ varie de 58 $g.mol^{-1}$, soit une unité NaCl.

L’asymétrie observée pour la série d’anions présentée en figure 4.21, série qu’on pourrait appeler *série de l’ion chlorure*, est fortement décroissante avec la masse de l’ion. Elle est de -0,30 pour l’ion

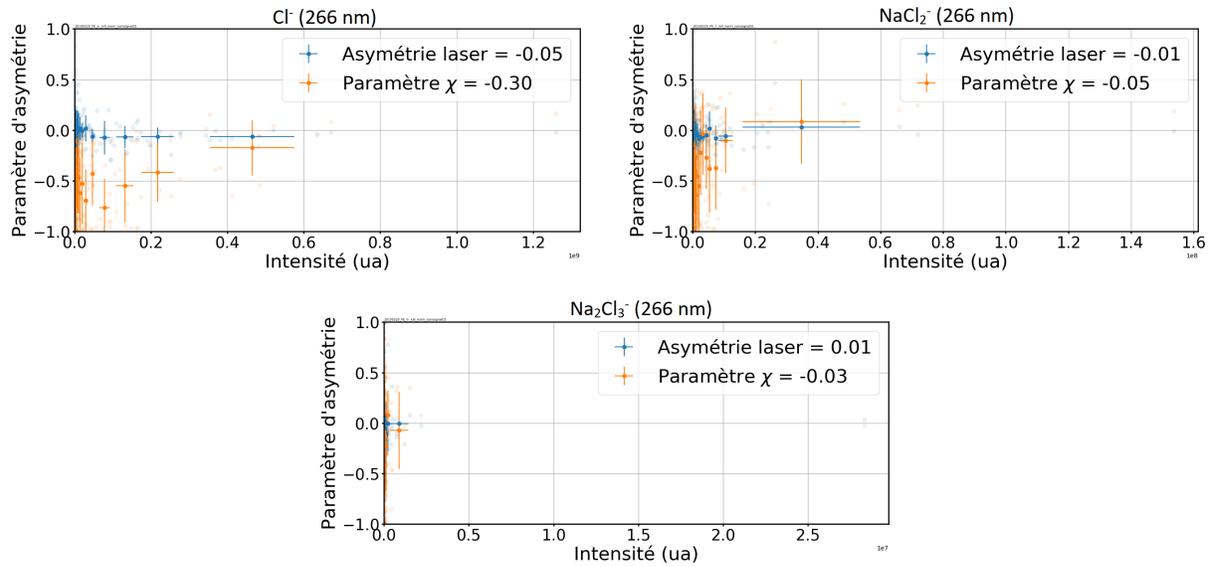


FIGURE 4.21 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions Cl^- (en haut à gauche), $NaCl_2^-$ (en haut à droite) et $Na_2Cl_3^-$ (en bas). Expériences à 266 nm.

Cl^- , -0,05 pour $NaCl_2^-$ et -0,03 pour $Na_2Cl_3^-$.

L’image somme enregistrée pour Cl^- est présentée en figure 4.22.

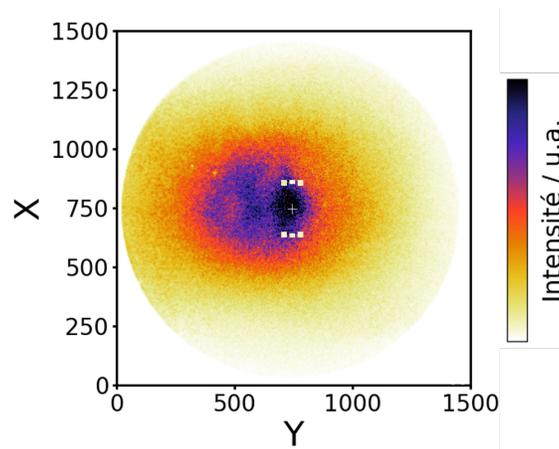


FIGURE 4.22 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour l’anion Cl^- . Expériences sur NaCl à 266 nm.

Après cet ensemble d’anions, un certain nombre de cations ont été observés, dont les ions Na^{2+} , Na^+ et Na_2Cl^+ .

Le paramètre d’asymétrie est négatif pour chacun de ces ions, à l’exception de $Na_3Cl_2^+$. De la

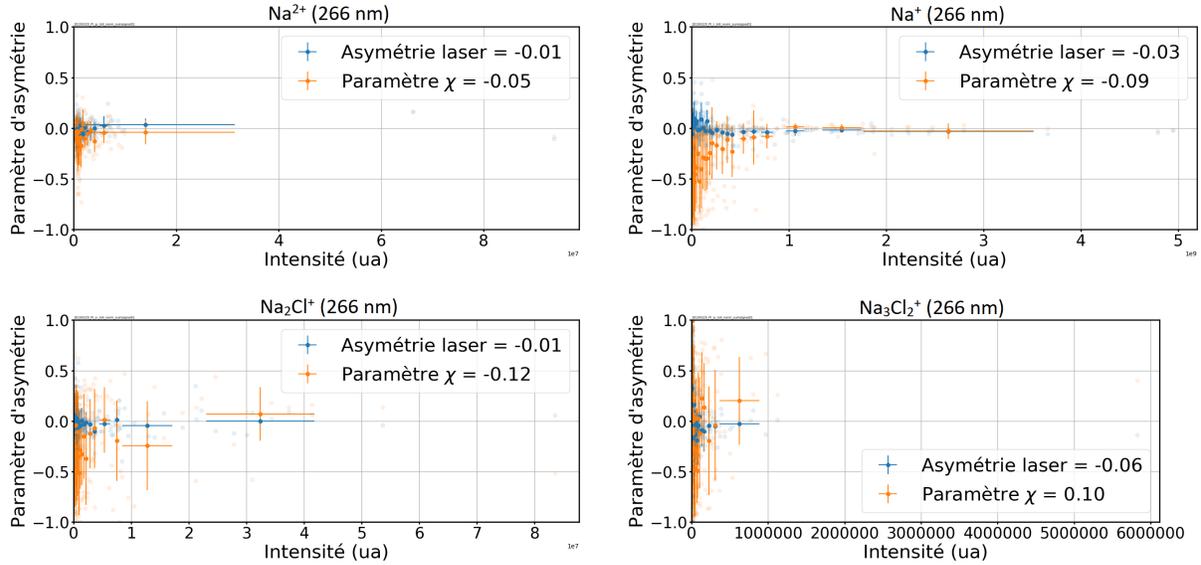


FIGURE 4.23 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions Na^{2+} (en haut à gauche), Na^+ (en haut à droite), Na_2Cl^+ (en bas à gauche) et $Na_3Cl_2^+$. Expériences à 266 nm.

même manière que les photoélectrons, ces ions positifs sont formés préférentiellement du côté où le champ est le plus fort. Aucune asymétrie élevée n’est constatée.

La résolution temporelle n’est pas suffisamment élevée pour différencier les ions Cl^{2+} et H_2O^+ . Il est néanmoins supposé que les ions Cl^{2+} sont largement minoritaires sur la fenêtre de détection correspondante. Les résultats sont présentés figure 4.24 à gauche, à côté des ions Cl^+ à droite.

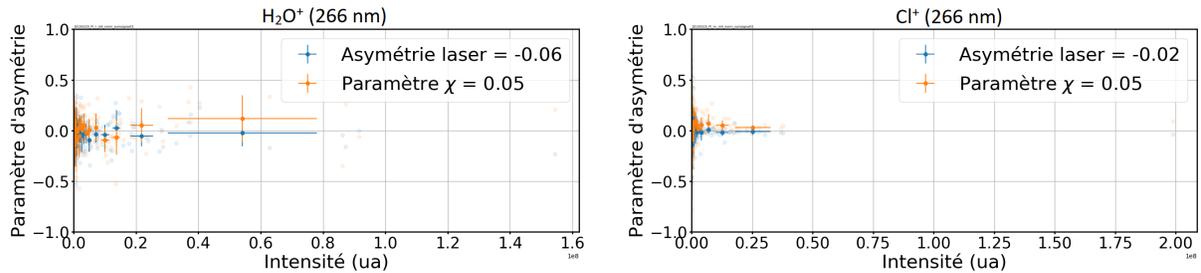


FIGURE 4.24 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions H_2O^+ (à gauche), et sur les ions Cl^+ (à droite). Expériences à 266 nm.

Impulsions à $\lambda = 266$ nm : interprétation

Les résultats de photoélectron montrent une dépendance de l'asymétrie avec le signal total de photoélectrons détecté (voir figure 4.17). Cela peut être attribué à la grande diversité des intensités sur cible possible : en effet la nanoparticule peut être irradiée par un champ très différent selon la position de la nanoparticule dans le faisceau gazeux par rapport au volume focal du laser. Le waist du faisceau 266 nm est estimée à vingt micromètres pour une extension du jet moléculaire de l'ordre du millimètre. Le profil de E est présenté figure 4.8 et montre une hétérogénéité importante.

Dès lors, il est possible que lorsque la nanoparticule est placée parfaitement dans le volume focal, le champ électrique du laser soit assez fort pour provoquer une ionisation par effet tunnel de manière équivalente sur toute la nanoparticule irradiée, conformément aux paramètres de Keldysh déterminés dans le tableau 4.2. En revanche, pour des nanoparticules placées dans une partie du volume d'interaction où la puissance du champ électrique n'est pas maximale, le champ électrique incident n'ionise pas dans les mêmes proportions que le champ électrique focalisé par le nano-objet sur la face non irradiée directement, et une anisotropie vers l'avant peut être constatée. Ainsi l'asymétrie vers l'avant observée à plus faible signal peut provenir d'un effet de nanofocalisation du champ électrique favorisant préférentiellement l'ionisation par champ laser sur la face non irradiée de la nanoparticule.

De nombreux ions H^+ et H^- ont été observés (voir figure 4.20) et présentent eux aussi une légère asymétrie vers l'avant. Ces ions montrent que le dispositif de desséchants (voir figure 1.9) ne permet pas de retirer toute l'eau de l'échantillon. De l'eau peut être transportée directement dans le jet, voire former une couche résiduelle en surface des nanoparticules. La tendance étant semblable aux photoélectrons, les ions H^+ et H^- semblent issus de la zone où le champ est le plus fort. Différents anions sont présentés figure 4.21. L'asymétrie est fortement marquée vers l'avant, notamment pour l'anion le plus léger de la série de l'ion chlorure, Cl^- . La décroissance de l'asymétrie avec la taille de l'anion est interprétée en termes de collisions : les anions plus gros sont davantage sujets à collision et donc plus susceptibles de voir leur vecteur vitesse changer au cours de l'expansion du nanoplasma.

En ce qui concerne les cations, les cations de la série du sodium Na^{2+} , Na^+ et Na_2Cl^+ repré-

sentés figure 4.23 présentent de manière analogue à la série de l'ion chlorure une asymétrie négative. Cependant, il n'est pas observé de tendance avec le rapport $\frac{m}{q}$ comme pour la série de l'ion chlorure. On pourra noter tout de même qu'en ce qui concerne l'ion Na_2Cl^+ , l'image de plus signal (tout à droite sur la figure de droite) a un paramètre χ inférieur à -0,5 qui pèse beaucoup dans l'asymétrie totale.

Enfin, les ions enregistrés sur la gauche de la figure 4.24, à savoir H_2O^+ et Cl^+ ne font pas figurer d'asymétrie totale. Pour ce dernier (droite de la figure 4.24), l'asymétrie non nulle par rapport à l'axe laser (en bleu) s'explique par un signal faible rendant les défauts du détecteur prépondérants pour le calcul de l'asymétrie. Contrairement aux autres ions positifs, l'asymétrie par rapport à l'axe de propagation du laser n'est pas marquée.

En conclusion des études d'irradiation à 266 nm, les asymétries constatées vont dans le sens d'un léger phénomène de nanofocalisation, notamment si la nanoparticule ne se trouve pas au milieu du volume focal. Ce type d'interaction renvoie aux simulations de la partie 4.4.3. Les valeurs d'asymétrie peuvent cependant varier d'une espèce à l'autre ce qui peut donner lieu à certaines hypothèses : l'évolution d'asymétrie peut tantôt être vue comme un reflet d'un changement d'intensité sur cible selon la nanoparticule irradiée ou tantôt comme un reflet de l'incidence des collisions sur les trajectoires des ions les plus gros. Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons aux résultats des études d'irradiation à 800 nm, une énergie de photon trois fois moindre mais une intensité du champ électrique bien supérieure (voir tableau 4.2).

Impulsions à $\lambda = 800$ nm : résultats

Dans un premier temps, nous présentons en figure 4.25 les résultats pour les photoélectrons. On peut constater une asymétrie quasi-nulle à 450 μ J par impulsion (à gauche) alors qu'à 150 μ J, l'asymétrie est très marquée, -0,48 (à droite).

L'image somme montrant la nette asymétrie à basse énergie est représentée figure 4.26.

De nombreux ions ont été détectés. Le tableau 4.7 récapitule l'ensemble des ions observés, leur rapport $\frac{m}{q}$, leur temps d'arrivée et leur intensité sur les images VMI (normalisée par le nombre d'images enregistrées).

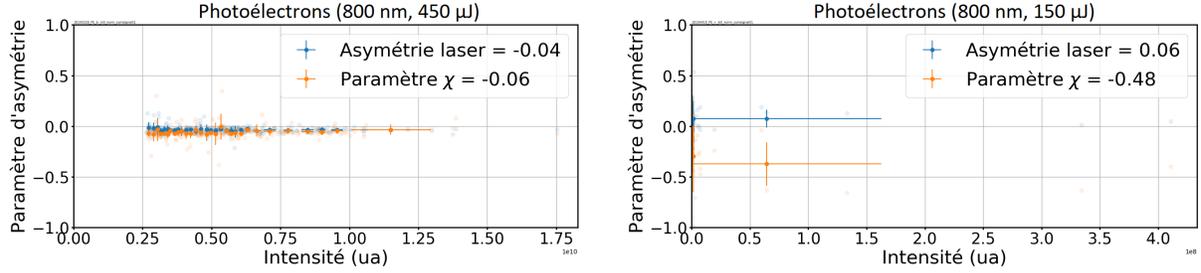


FIGURE 4.25 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons à 450 μJ (à gauche), et à 150 μJ (à droite). Expériences pour NaCl à 800 nm.

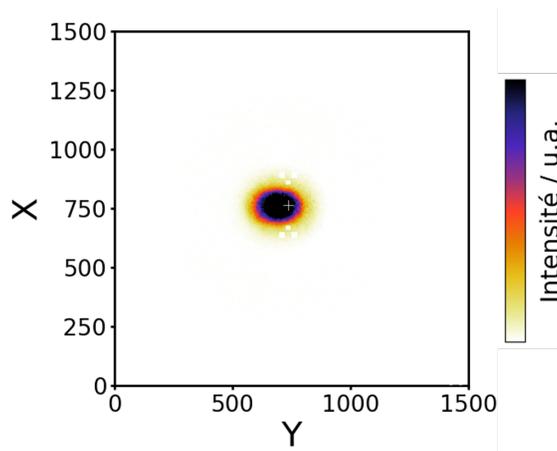


FIGURE 4.26 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour les photoélectrons à 150 μJ . Expériences sur NaCl à 800 nm.

De manière analogue à la section à 266 nm, nous comparons d’abord les résultats issus des ions H^+ et H^- en figure 4.27. Les asymétries sont peu marquées, χ est légèrement négatif pour chacun des ions. En revanche, on constate une forte asymétrie par rapport à l’axe laser dans le cas des ions H^- (à droite).

Dans la suite de la section nous présentons les résultats des autres ions. La figure 4.28 présente les résultats des anions Cl^- (à gauche) et des ions H_2O^- (à droite); la figure 4.29 présente les cations H_2O^+ (à gauche) et Cl^+ (à droite) et la figure 4.30 présente les cations O^{2+} (à gauche), Na^{2+} (au centre) et Na^{3+} (à droite). Les temps d’acquisition des ions figurant à gauche et au centre de la figure 4.30 sont établis pour des rapports $\frac{m}{q}$ de 8 et 11 respectivement. Les espèces O^{2+} (et non pas Na^{3+}) et Na^{2+} ont été retenues sur la base des énergies d’ionisation successives de ces

| Ion observé | $\frac{m}{q}$ | Temps d'arrivée (μs) | Intensité par image |
|------------------------|---------------|-----------------------------------|----------------------------|
| H^+ | 1 | 0,7 | $1,03 \cdot 10^5 \text{k}$ |
| $O^{2+} / (H_2O)^{2+}$ | 8 | 1,7 | $1,19 \cdot 10^3 \text{k}$ |
| $Na^{2+} ??$ | 11 | 2,1 | 699k |
| $(H_2O)^+ / (Cl)^{2+}$ | 17 | 2,6 | $1,43 \cdot 10^4 \text{k}$ |
| Na^+ | 22 | 3,0 | $8,50 \cdot 10^4 \text{k}$ |
| Cl^+ | 37 | 3,9 | $5,94 \cdot 10^4 \text{k}$ |
| $(Na_2Cl)^+$ | 87 | 6,0 | 84,5k |
| H^- | -1 | 0,7 | $1,08 \cdot 10^3 \text{k}$ |
| ? | -2,5 | 0,9 | $2,70 \cdot 10^3 \text{k}$ |
| $(H_2O)^-$ | -18 | 2,7 | 101k |
| Cl^- | -35 | 3,8 | $1,21 \cdot 10^4 \text{k}$ |

TABLE 4.7 – Ions observés lors de l’irradiation de l’échantillon de NaCl à 800 nm. Le temps d’arrivée correspond au temps de début d’acquisition par le détecteur pendant une fenêtre de 300 ns. L’intensité par image est obtenue par moyenne arithmétique sur toutes les images enregistrées au délai indiqué.

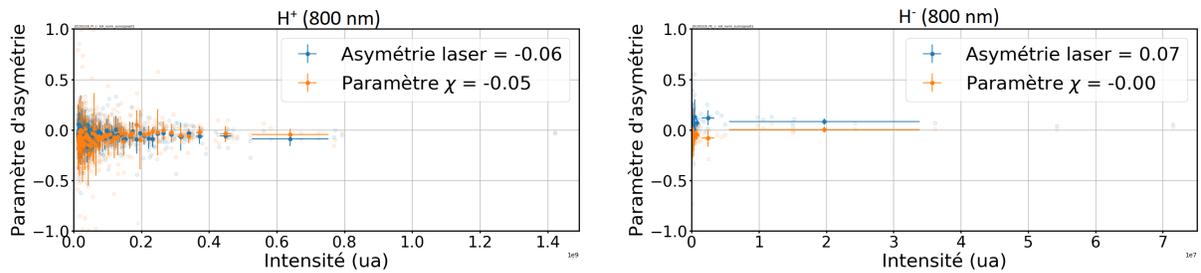


FIGURE 4.27 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions H^+ (à gauche), et sur celui des ions H^- (à droite). Expériences sur NaCl à 800 nm.

éléments.

Les anions chlorures Cl^- et H_2O^- présentent une asymétrie vers l’avant (-0,17 et -0,07). L’image le représentant pour Cl^- est présentée en figure 4.31.

Les cations H_2O^+ et Cl^+ possèdent des asymétries proches de zéro, pour lesquels aucune similitude avec leurs anions Cl^- et H_2O^- n’est à relever. Enfin, pour les cations O^{2+} et Na^{2+} , on constate une asymétrie vers l’avant marquée (-0,10 et -0,18), qui l’est moins pour Na^{3+} (-0,04).

Impulsions à $\lambda = 800 \text{ nm}$: interprétation

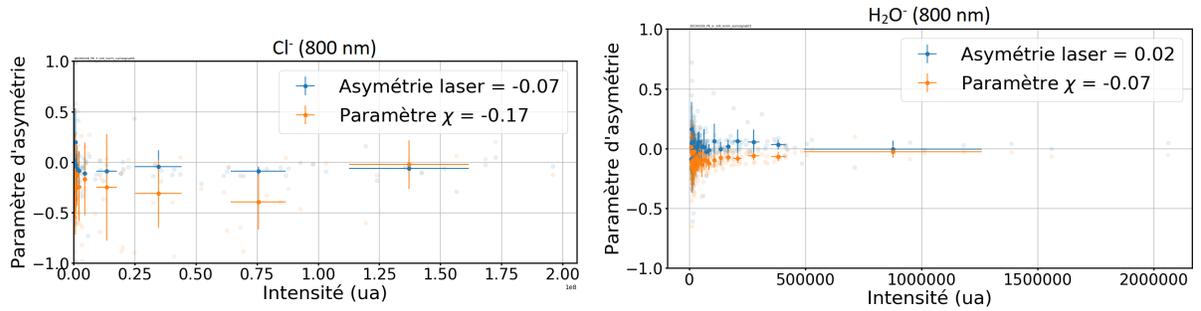


FIGURE 4.28 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions Cl^- (à gauche), et sur les ions H_2O^- (à droite). Expériences sur NaCl pure à 800 nm.

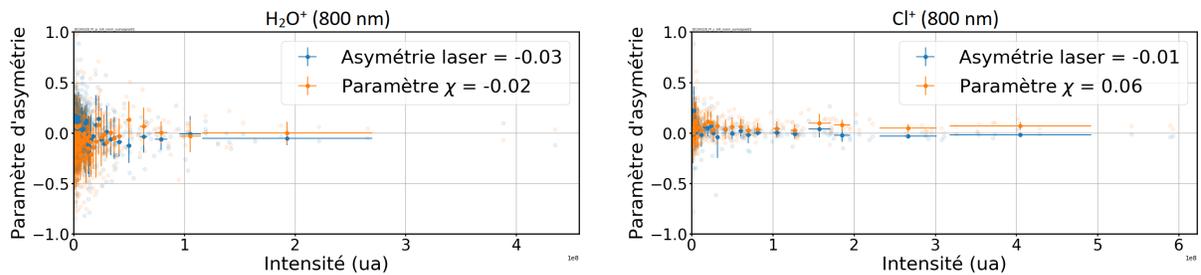


FIGURE 4.29 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions H_2O^+ (à gauche) et Cl^+ (à droite). Expériences sur NaCl à 800 nm.

Dans un premier temps, nous essayons d’interpréter les résultats des photoélectrons en figure 4.25. Dans le cas des études à $450 \mu J$ (à gauche), l’asymétrie est proche de zéro et ne varie pas. L’écart à zéro est interprété comme étant une conséquence d’une définition approximative du centre de l’image. En revanche si l’on divise par trois l’énergie des impulsions (à droite), l’asymétrie devient nettement négative, suggérant un effet de nanofocalisation. Cela est rationnalisable à l’aide du paramètre de Keldysh : dans les conditions d’énergie élevée, le champ incident est suffisamment fort pour arracher pratiquement un électron par atome. Dans des conditions d’énergie plus faible, c’est seulement après nanofocalisation que cela se produit.

Pour les ions H^+ et H^- (figure 4.27), une légère asymétrie vers l’avant est constatée pour le cation, l’asymétrie est nulle pour l’anion.

Les anions présentés en figure 4.28, en l’occurrence Cl^- et H_2O^- présentent des valeurs de χ négatives, montrant que ces ions sont préférentiellement émis depuis la face non irradiée et donc

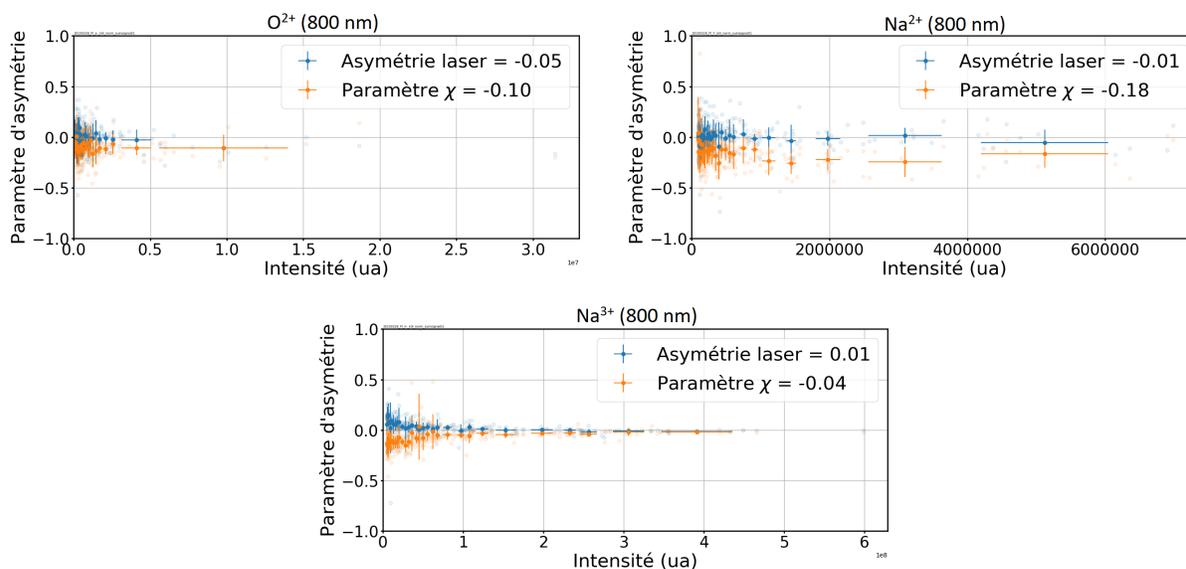


FIGURE 4.30 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions O^{2+} (en haut à gauche), Na^{2+} (en haut à droite) et Na^{3+} (en bas). Expériences sur NaCl à 800 nm.

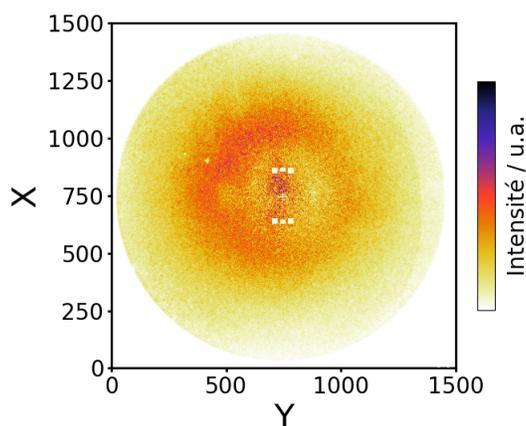


FIGURE 4.31 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour l’anion Cl^- . Expériences sur NaCl à 800 nm.

vers l’avant.

Les cations H_2O^+ et Cl^+ (figure 4.29) ont des valeurs d’asymétrie proches de zéro, tout comme les photoélectrons à cette énergie. Notons tout de même que Cl^+ est le seul ion à montrer une légère asymétrie arrière (+0.06). Par contre les cations présentés figure 4.30 présentent des valeurs de χ notables. χ est plus marqué pour les cations de faible $\frac{m}{q}$, ce qui n’est pas bien compris à ce jour.

Conclusion des études sur NaCl

Comme attendu, de nombreuses espèces chargées sont détectées à 266 et à 800 nm. L'impact de l'intensité laser est visible sur l'asymétrie des photoélectrons et révélateur d'un changement de mode d'ionisation, passant d'ionisation par le champ électrique suite à un effet tunnel à une ionisation par absorption multiphonique. Les asymétries des différents ions sont variables, mais toutes (sauf celle de Cl^+ à 800 nm) vont dans le sens d'une émission préférentielle dans le sens de propagation du faisceau laser, ce qui corrobore les résultats de simulations de la partie 4.4.3. Dans la suite de ce chapitre, nous étudions des nanoparticules de tryptophane qui à la différence de NaCl, possède un fort coefficient d'absorption à 266 nm, ce qui devrait modifier les poids relatifs des phénomènes de nanofocalisation et d'écrantage.

4.5.5 Expériences sur nanoparticules de tryptophane

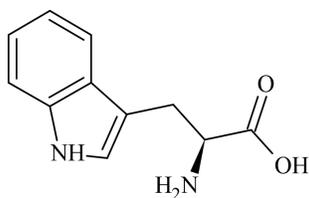


FIGURE 4.32 – Formule topologique du tryptophane. Les atomes d'oxygène présents peuvent être accepteurs de liaisons hydrogène et les atomes d'azotes peuvent être donneurs et/ou accepteurs.

Le tryptophane est un acide aminé indispensable à l'homme procuré uniquement par l'alimentation. L'intérêt de son étude dans le cadre de la photoionisation de nanoparticules isolées réside dans sa structure organique moléculaire caractéristique des molécules biologiques, à savoir une structure relativement stable dans l'eau pouvant former des liaisons intermoléculaires fortes via par exemple la mise en place de liaisons hydrogène. Une autre spécificité du tryptophane réside dans sa bande d'absorption dans le domaine du proche ultraviolet, incluant 266 nm [95]. Le tryptophane forme spontanément des nanoparticules par la méthode de formation d'aérosol par nébuliseur et peut donc être facilement étudié.

4.5.5.1 Impulsions à $\lambda = 266$ nm

Photoélectrons

Nous commençons à nouveau par regarder les résultats de photoélectrons, en figure 4.33.

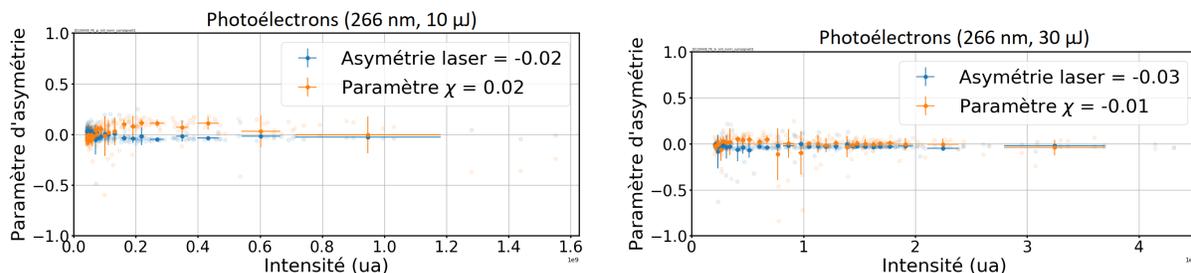


FIGURE 4.33 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons à basse énergie (10 μ J) (à gauche), et à haute énergie (30 μ J) (à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

Décrivons tout d’abord la figure pour les électrons à basse énergie (gauche de la figure 4.33). Pour la partie à très faible signal (inférieure à 10^{-7}), on observe une asymétrie négative, donc une ionisation préférentielle depuis la face non irradiée a priori par l’effet de nanofocalisation. A plus haut signal, l’asymétrie devient positive, laissant supposer plutôt un phénomène d’écrantage dû à la forte absorption du tryptophane moléculaire à 266 nm. Enfin, les trois points de plus haut signal sont à asymétrie négative, difficiles à attribuer par manque de données statistiques. En ce qui concerne les mesures à plus haute énergie (figure droite de la figure 4.33), une évolution d’asymétrie est également constatée, de légèrement négative à légèrement positive.

Photoions

On constate la présence de nombreux ions C_n^+ , un pic intense correspondant à H_2O et quelques cations de plus grosses masses. Comme masse maximale, on peut remarquer un pic assez large correspondant à la masse de l’ion parent + la masse d’une molécule d’eau, à une charge +1.

Les tableaux 4.8 et 4.9 récapitule l’ensemble des ions observés, leur rapport $\frac{m}{q}$, leur temps

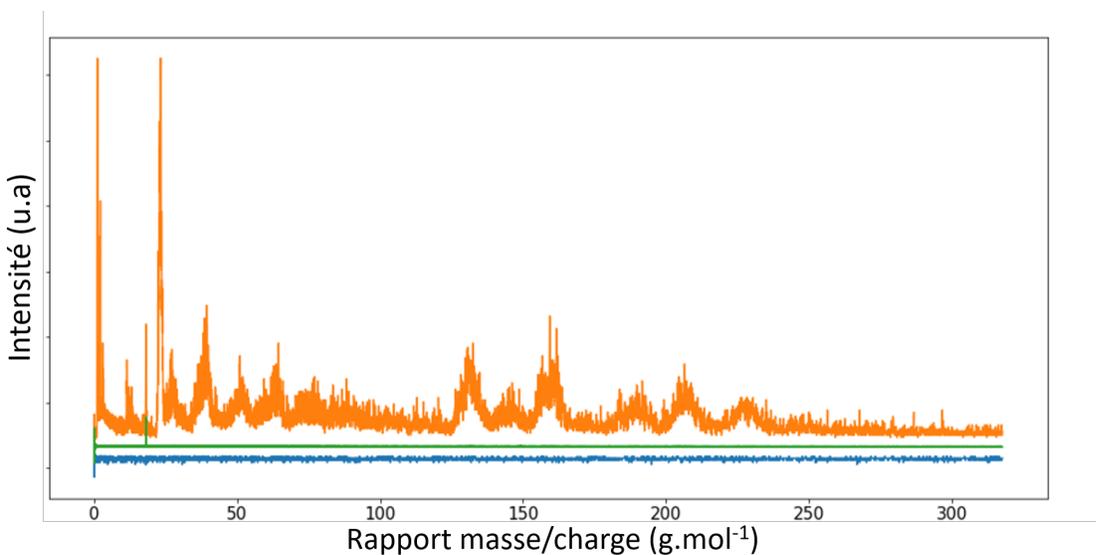


FIGURE 4.34 – Spectromètre de masse enregistrée pour les nanoparticules de tryptophane lors de la session 1 de mesures, à $\lambda = 266$ nm. Ce spectre fait figurer en abscisse le ratio $\frac{m}{q}$. L'ordonnée est graduée en unité arbitraires.

d'arrivée et leur intensité sur les images VMI (normalisée par le nombre d'images enregistrées).

Nous présentons en premier lieu H^+ et H^- en figure 4.35.

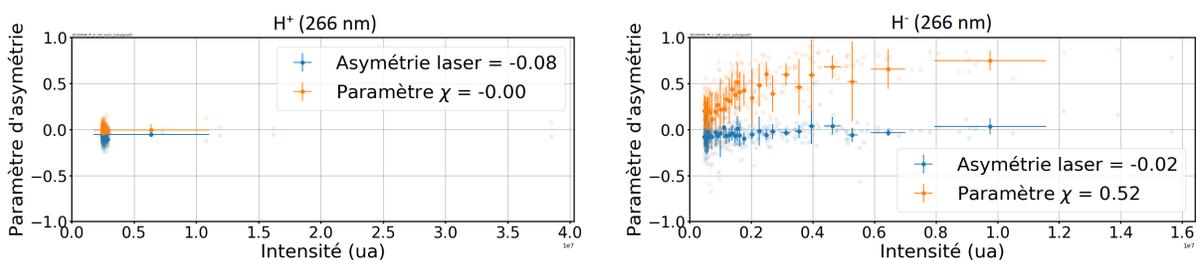


FIGURE 4.35 – Paramètre d'asymétrie par rapport à l'axe laser (en bleu) et paramètre d'asymétrie χ en orange. L'enregistrement est déclenché sur le temps d'arrivée des photoélectrons des ions H^+ (à gauche), mis en comparaison des ions H^- (à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

Sur la figure 4.35, l'ion H^+ (à gauche) a une valeur de χ proche de zéro alors qu'une nette asymétrie vers l'arrière est observée de 52% pour H^- (à droite). Celle-ci est illustrée par l'image somme en figure 4.36.

Regardons ce qu'il en est pour les ions C^+ et C^- (figure 4.37). A nouveau l'asymétrie vers l'arrière est marquée pour ces ions, de 39% pour C^+ (à gauche) et 22% pour C^- (à droite). Les

| Ion observé | $\frac{m}{q}$ | Temps d'arrivée (μs) | Intensité par image |
|---|---------------|-----------------------------|---------------------|
| H^+ | 1 | 0,7 | $2,83 \cdot 10^3 k$ |
| $O^{3+} ?$ | 5,5 | 1,4 | 53,5k |
| $O^{2+} ??$ | 7,5 | 1,7 | 141k |
| $(H_2O)^{2+} ?$ | 10 | 2,0 | 68,6k |
| C^+ | 12 | 2,2 | $8,57 \cdot 10^4 k$ |
| $(C_2)^+$ | 24 | 3,1 | $1,54 \cdot 10^5 k$ |
| $(C_3)^+$ | 37 | 3,9 | $1,79 \cdot 10^3 k$ |
| $(C_4)^+$ | 49 | 4,5 | 598k |
| $(C_5)^+$ | 63 | 5,1 | 649k |
| $(C_6)^+$ | 73 | 5,5 | 400k |
| $(C_8)^+$ | 96 | 6,3 | 96,5k |
| <i>ionparent</i> – $(CH_2 - CHNH_2 - COOH)$ | 118 | 7,0 | 144k |
| <i>ionparent</i> – $(NH_2 - CH - COOH)$ | 128 | 7,3 | 235k |
| <i>ionparent</i> – $(COOH) - (NH_2)$ | 143 | 7,7 | 142k |
| <i>ionparent</i> – $(COOH)$ | 158 | 8,1 | 166k |
| <i>ionparent</i> – $(C - OH)$ | 174 | 8,5 | 20,4k |
| <i>ionparent</i> – (OH) | 186 | 8,8 | 73,4k |
| <i>ionparent</i> | 203,5 | 9,2 | 90,8k |
| <i>ionparent</i> + H_2O | 226 | 9,7 | 278k |
| <i>ionparent</i> + $2(H_2O)$ | 243 | 10,1 | 121k |

TABLE 4.8 – Cations observés lors de l'irradiation de l'échantillon de tryptophane à 266 nm. Le temps d'arrivée correspond au temps de début d'acquisition par le détecteur pendant une fenêtre de 300 ns. L'intensité par image est obtenue par moyenne arithmétique sur toutes les images enregistrées au délai indiqué.

| Ion observé | $\frac{m}{q}$ | Temps d'arrivée (μs) | Intensité par image |
|--|---------------|-----------------------------------|---------------------------|
| H^- | -1 | 0,7 | $2,21 \cdot 10^3\text{k}$ |
| C^- | -12 | 2,2 | 257k |
| C_2^- | -24 | 3,1 | 804k |
| N_2^- | -27 | 3,3 | $2,22 \cdot 10^4\text{k}$ |
| C_3^- | -37 | 3,9 | $7,66 \cdot 10^3\text{k}$ |
| C_4^- | -45 | 4,3 | $1,39 \cdot 10^3\text{k}$ |
| C_5^- | -60 | 5,0 | 241k |
| C_6^- | -73 | 5,5 | 567k |
| C_7^- | -84 | 5,9 | 192k |
| C_8^- | -96 | 6,3 | 727k |
| <i>anionparent</i> – ($CH_2 - NH_2 - CH - COOH$) | -115 | 6,9 | 181k |
| <i>anionparent</i> – ($NH_2 - CH - COOH$) | -128 | 7,3 | 53,2k |
| <i>anionparent</i> – ($COOH$) – (NH_2) | -143 | 7,7 | 147k |
| <i>anionparent</i> – ($COOH$) | -154 | 8,0 | 85,9k |
| <i>anionparent</i> | -203 | 9,2 | 260k |
| <i>anionparent</i> + H_2O | -221 | 9,6 | 33,2k |

TABLE 4.9 – Anions observés lors de l’irradiation de l’échantillon de tryptophane à 266 nm. Le temps d’arrivée correspond au temps de début d’acquisition par le détecteur pendant une fenêtre de 300 ns. L’intensité par image est obtenue par moyenne arithmétique sur toutes les images enregistrées au délai indiqué.

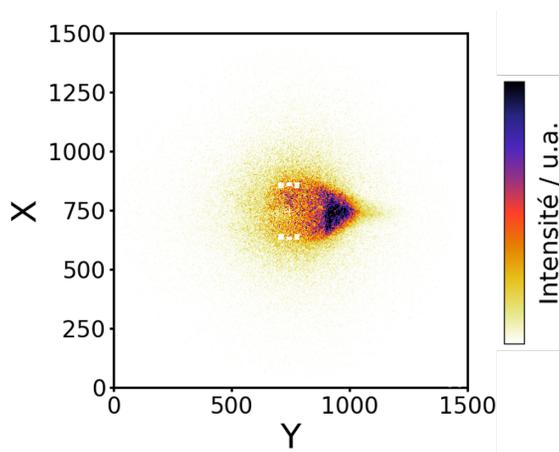


FIGURE 4.36 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour les ions H^- . Expériences sur tryptophane à 266 nm.

images sommes des signaux enregistrés sont présentées en figure 4.38. Le signal est néanmoins très faible pour C^- .

Les autres ions de la série du carbone sont comparés, dans un premier temps les cations, en figure 4.39. Les cations ne présentent pas de comportement particulier.

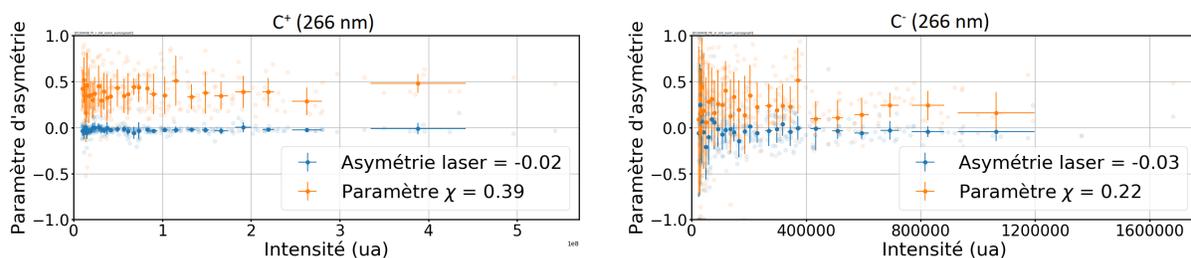


FIGURE 4.37 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons des ions C^+ (à gauche) et des ions C^- (à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

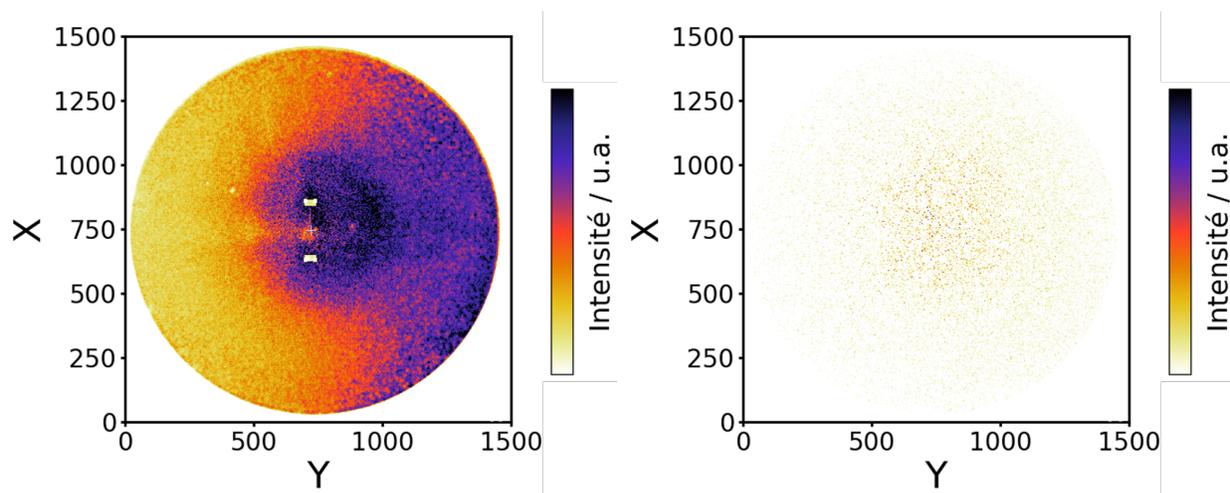


FIGURE 4.38 – Images VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour les ions C^+ (à gauche) et C^- (à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

Les anions sont présentés figure 4.40 et figure 4.42. Le cation C_2^+ a une asymétrie proche de zéro, montrant un comportement différent de l’anion correspondant C_2^- (-0.01 contre +0.11 pour l’anion). Hormis l’anion C_3^- qui possède une forte asymétrie vers l’avant (-63%) très différente du cation (+13%) les asymétries constatées sont inférieures à 10 %. L’image somme correspondant à C_3^- est présentée figure 4.41.

L’image somme de C_8^- est également présentée, en figure 4.43.

D’autres ions plus gros ont été enregistrés. Leurs paramètres globaux sont présentés figure 4.44.

Les temps de vol au-delà du ratio 204 (ion parent) correspondent au temps de vol de l’ion parent plus une ou deux molécules d’eau. Que ce soit pour les anions ou les cations, les asymétries sont

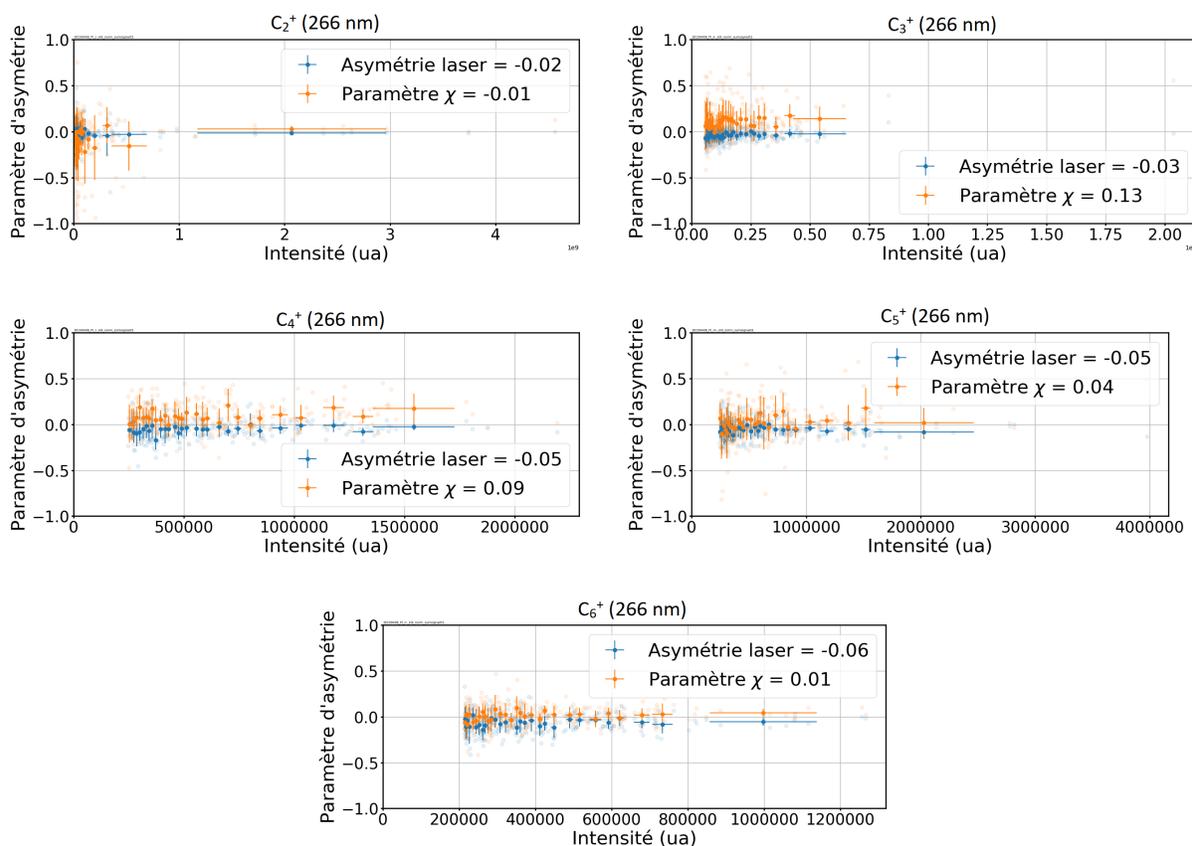


FIGURE 4.39 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des photoélectrons des ions C_n^+ , C_2^+ (en haut à gauche), C_3^+ (en haut à droite), C_4^+ (au centre à gauche), C_5^+ (au centre à droite) et C_6^+ (en bas). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

proches de zéro au-delà d’un ratio égal à 12. Seuls les ions légers, voire très légers ont une asymétrie nette. C_8^- (en bas de la figure 4.42) fait figure d’exception et présente une forte asymétrie qui sera discutée plus loin.

Enfin, des cations de rapport $\frac{m}{q}$ faible ont également été observés ; ils sont présentés en figure 4.45.

Les trois espèces présentées figure 4.45 possèdent des asymétries arrières très marquées : -0.40, -0.43 et -0.35 pour cent. Les trois temps de vol correspondant à ces acquisitions n’ont pas permis d’établir clairement les ions responsables, les ions de ratio $\frac{m}{q}$ 7,5 pouvant être O^{2+} ou bien C_2^{3+} et le ratio de 10 n’ayant pas été clairement attribué. Pour un temps de vol donné, les temps d’activation

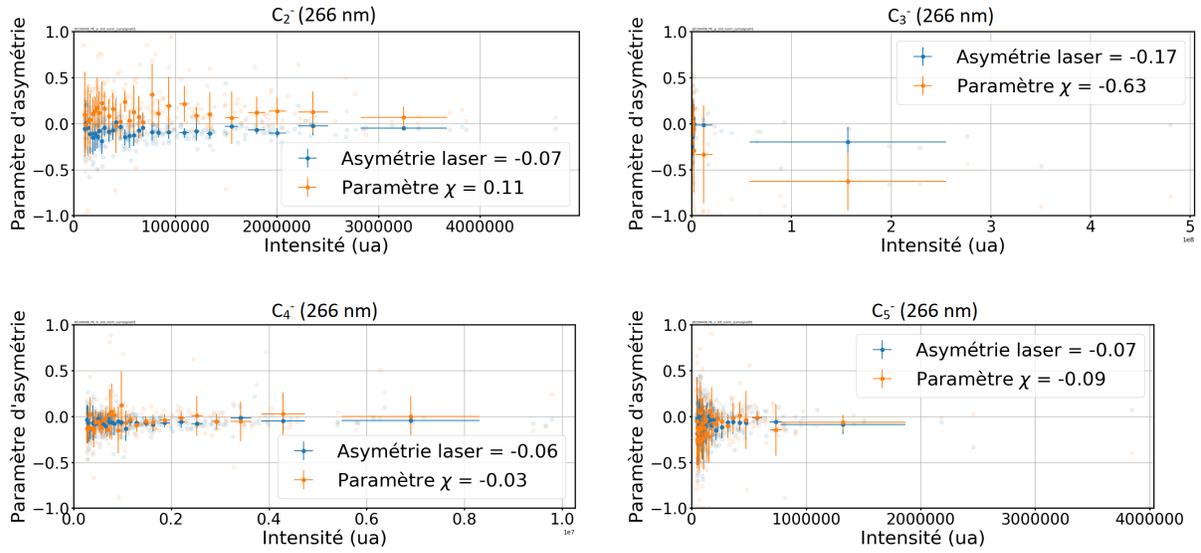


FIGURE 4.40 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions C_2^- (en haut à gauche), C_3^- (en haut à droite), C_4^- (en bas à gauche) et C_5^- (en bas à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

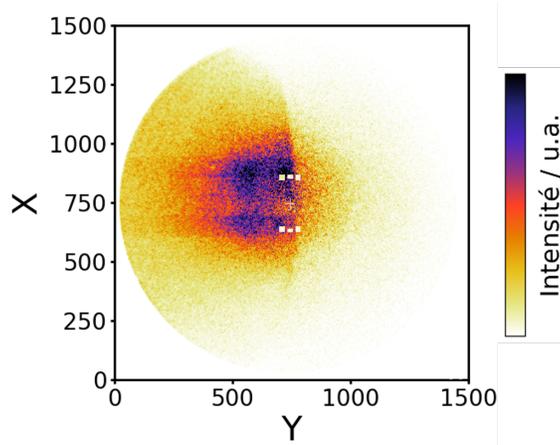


FIGURE 4.41 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour les ions C_3^- . Expériences sur tryptophane à 266 nm.

des galettes MCP sont de 300 ns ce qui donne une incertitude autour de ± 1 sur le ratio $\frac{m}{q}$.

Impulsions à $\lambda = 266$ nm : interprétation

Dans un premier temps, nous interprétons les résultats de photoélectrons (figure 4.33). A 10 μ J,

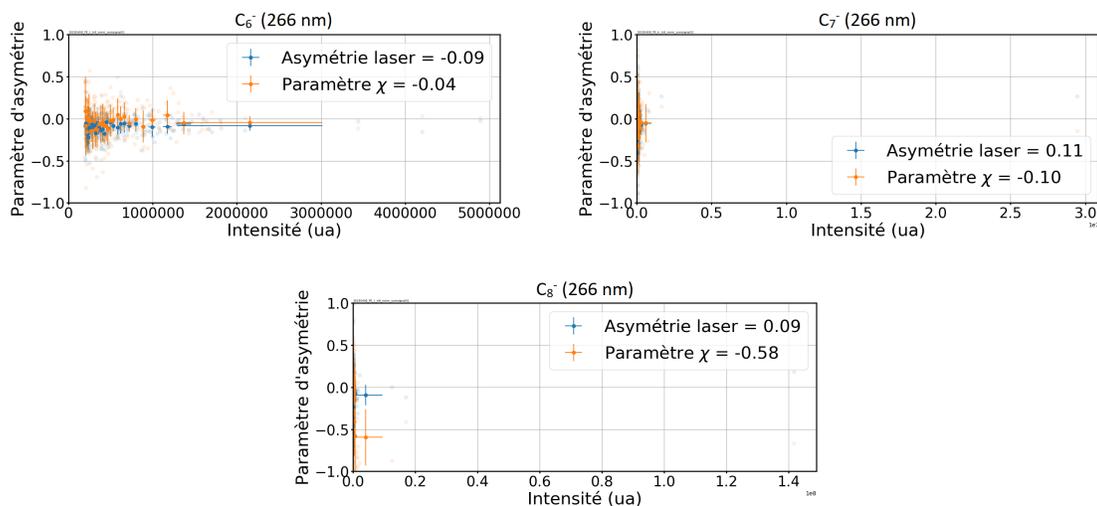


FIGURE 4.42 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions C_6^- (en haut à gauche), C_7^- (en haut à droite) et C_8^- (en bas). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

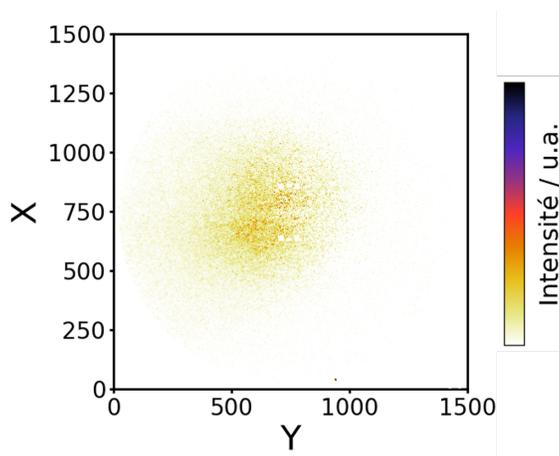


FIGURE 4.43 – Image VMI correspondant à la somme des signaux enregistrés pour les ions C_8^- . Expériences sur tryptophane à 266 nm.

l’augmentation subite de l’anisotropie (d’environ 0,00 à 0,15) observée avec l’intensité du signal pourrait être dû au phénomène d’écrantage en raison du coefficient d’absorption élevée de la molécule de tryptophane dans ce domaine spectral. En effet d’après le paragraphe 4.4 et l’équation 4.5, ce phénomène est favorisé par un coefficient d’absorption élevé.

Concernant les points à très haut signal, deux possibilités existent : la première renvoie à une ionisation indifférenciée par effet tunnel sur l’ensemble de la nanoparticule irradiée, suite à un

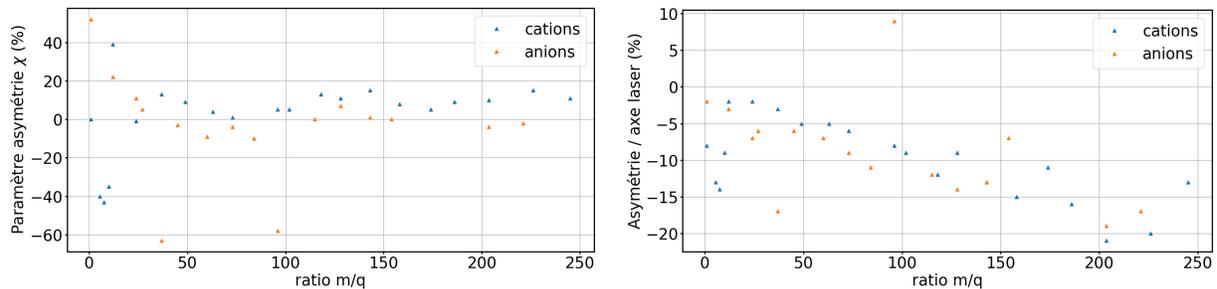


FIGURE 4.44 – Paramètre d’asymétrie χ (à gauche) et paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (à droite). Les cations figurent en bleu et les anions en orange. Expériences sur tryptophane à 266 nm.

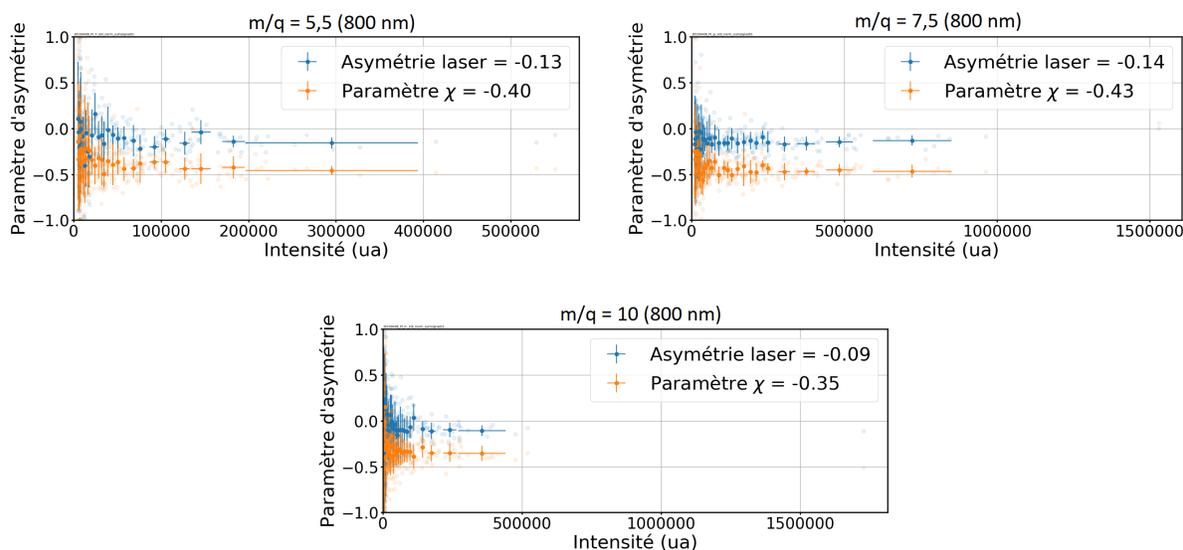


FIGURE 4.45 – Paramètre d’asymétrie par rapport à l’axe laser (en bleu) et paramètre d’asymétrie χ en orange. L’enregistrement est déclenché sur le temps d’arrivée des ions de ratio $\frac{m}{q}$ 5,5 (C^{2+} ?) (en haut à gauche), de ratio $\frac{m}{q}$ 7,5 (en haut à droite) et de ratio $\frac{m}{q}$ 10 (à droite). Expériences sur tryptophane à 266 nm.

positionnement de la nanoparticule irradiée davantage au centre du waist du laser (de manière analogue à l’interprétation à propos des asymétries de photoélectrons de NaCl).

La deuxième possibilité renvoie à la gamme de tailles étudiée. La distribution large en diamètre de l’échantillon (voir partie 4.2.2) pourrait être la cause d’une variabilité dans l’étude impossible à contrôler. En effet, l’étude de Antonsson et collaborateurs ont montré la dépendance de l’effet de nanofocalisation avec le diamètre des nanoparticules [81]. Dès lors comment s’assurer que l’évolution de l’asymétrie en fonction du signal total n’est pas due à un changement invisible de gamme

de diamètres de nanoparticules irradiées? En outre, l'étude de Antonsson montre que l'effet de nanofocalisation est davantage marqué pour les plus grands diamètres. Or, les nanoparticules les plus grosses sont celles qui possèdent le plus grand réservoir à ions et électrons et dont on pourrait supposer qu'elles correspondraient à la zone de plus haut signal. Ainsi la zone de plus haut signal serait une zone où le paramètre d'asymétrie aurait tendance à décroître. Cela concorde pour les trois points de plus haut signal. Ils pourraient provenir de nanoparticules de taille supérieures à 100 nm irradiées pour lesquelles il y aurait une combinaison d'écrantage et de nanofocalisation qui aboutiraient à une asymétrie proche de zéro.

Les ions H^+ et H^- ont un comportement très différent (voir figure 4.35). Alors que le cation H^+ montre une asymétrie proche de zéro, l'anion H^- montre une forte asymétrie vers l'arrière, ce qui laisse penser que H^- n'est pas formé à partir de H^+ mais bien à partir de H, ce qui signifie que l'hydrogène du tryptophane est un des réservoirs à électrons suite au passage de l'impulsion femtoseconde. Cependant, la différence d'asymétrie des ions H^- avec celle des photoélectrons n'est pas rationalisée. Une collaboration avec Henri Vincenti et Guy Bonnaud de l'équipe PHI du LIDYL est en cours pour essayer de modéliser l'expansion plasma et apporter des éléments nouveaux par des simulations de type PIC ("Particle in Cell"). Cette asymétrie est à confronter à l'asymétrie vers l'avant constatée dans le cas des nanoparticules de NaCl avec des impulsions à 266 nm. La nature de l'interaction laser-nanoparticule n'est pas directement observable à partir des ions émis, mais plutôt à partir des photoélectrons. Néanmoins, la présence de photoanions démontre la possibilité de captures électroniques pendant le passage de l'impulsion femtoseconde.

De la même manière que l'ion H^- , le cation C^+ (à gauche sur la figure 4.38) possède une forte asymétrie positive (39%) alors que la plupart des autres ions ne possède pas ce comportement. L'asymétrie positive semble renvoyer à une émission depuis la face directement irradiée par le laser, donc à une absorption de photons par les molécules de tryptophane. L'absorption de photons mène à la formation d'un état excité plus facilement ionisable par le champ électrique (ou bien par absorption d'un photon supplémentaire) mais à nouveau l'asymétrie proche de zéro des photoélectrons ne permet pas de proposer cette interprétation simple. L'anion C^- (à droite sur la figure 4.37) possède également une asymétrie positive, néanmoins un peu moins marquée (22%).

Les cations de la série C_n^+ (figure 4.39) ne présentent pas de tendance particulière. En revanche les anions C_n^- (figures 4.40 et 4.42) montrent un comportement différent. La plupart affiche une asymétrie légèrement négative. L'ion C_8^- affiche une asymétrie de 70% due largement à l'unique point au-delà de 10^8 impacts. Dans une moindre mesure, le même constat est faisable pour l'ion C_3^- (en haut à droite de la figure 4.40) même si la tendance est moins marquée. Ce résultat démontre la dépendance de l'anisotropie d'émission avec la nature chimique de l'ion.

Dans la figure 4.44, hormis les cations légers qui montrent une nette asymétrie vers l'avant développée figure 4.45 (50 à 60%) et H^- qui montre une forte asymétrie vers l'arrière, la plupart des ions ne présente pas de résultats qui permettent de conclure sur un comportement particulier. L'évolution de l'asymétrie par rapport à l'axe du laser n'est pas expliquée, les données constituant ce graphe ayant été enregistrées le même jour avec le même centre, une mauvaise définition du centre est exclue pour expliquer cet effet.

Comparaison avec NaCl

D'après la partie 4.4, trois paramètres interviennent pour déterminer si la nanofocalisation ou l'écrantage va l'emporter : la longueur d'onde du laser, le rayon des nanoparticules, et l'indice de réfraction du milieu.

- La longueur d'onde du laser est identique à celle des expériences NaCl 266 nm.
- La distribution en taille dans le cas des nanoparticules de tryptophane fait figurer des diamètres légèrement plus grands que les nanoparticules de NaCl, augmentant la proportion de nanoparticules de diamètre supérieur à 100 nm qui sont irradiées au cours d'une série d'images (comme illustré sur la figure 4.3). Cela devrait augmenter la part du phénomène de nanofocalisation [81]. Mais ni dans l'asymétrie des photoélectrons, ni dans l'asymétrie des photoanions n'est constatée une nette asymétrie vers l'avant.
- l'indice de réfraction du milieu est nettement différent. Le tryptophane moléculaire absorbe fortement à 266 nm [95]. Il est attendu un changement de mode d'interaction entre le chlorure de sodium NaCl et le tryptophane.

Irradiation à 266 nm : conclusion

Toutes les asymétries présentées montrent la diversité des comportements selon la nature chimique de l'ion. De manière plus générale, ces divergences illustrent la complexité des mécanismes sous-jacents et la difficulté de modélisation de ces interactions. En effet de nombreux paramètres sont susceptibles de jouer significativement sur la nature de l'interaction laser-nanoparticule. Parmi les paramètres chimiques potentiellement déterminants on peut citer la forme des nanoparticules, la distance intermoléculaire, le niveau de la bande d'absorption et parmi les paramètres physiques on peut attendre une influence du module du champ électrique, du profil spatio-temporel de l'impulsion laser femtoseconde et de la modification des propriétés optiques du milieu lors de la formation du nanoplasma [69].

4.5.6 Etudes avec une lame de phase

Par ailleurs, des études ont été menées avec une lame de phase afin de donner un moment angulaire orbital à l'impulsion femtoseconde. Le profil du faisceau est alors de type Laguerre-Gauss [96].

Pour un champ électrique d'amplitude E_0 , la figure 4.46 représente l'aire dS au plan focal pour laquelle il règne un champ E à $dE = 0,01 E_0$ près pour deux types de profils : gaussien et Laguerre-Gauss. Nous rappelons que pour une molécule ou une nanoparticule, cela représente la probabilité de subir le champ E à dE près.

En comparaison du profil gaussien, le profil de Laguerre-Gauss est beaucoup plus homogène car une grande surface subit un champ autour de $0,6E_0$. En revanche, il s'agit du champ maximal. Le champ pour un profil gaussien prend donc une valeur maximale nettement supérieure. Néanmoins, il s'agit d'une possibilité intéressante pour homogénéiser le champ au niveau du point focal

La forme du faisceau au point focal a été photographiée par caméra CCD noir et blanc *ic-capture* 800 nm et est présentée figure 4.47.

Les données qui suivent dans cette partie ont été enregistrées pour des énergies moindres à celles en conditions usuelles à cause de la pose de la lame de phase (150 μJ au lieu de 450 μJ). Les énergies

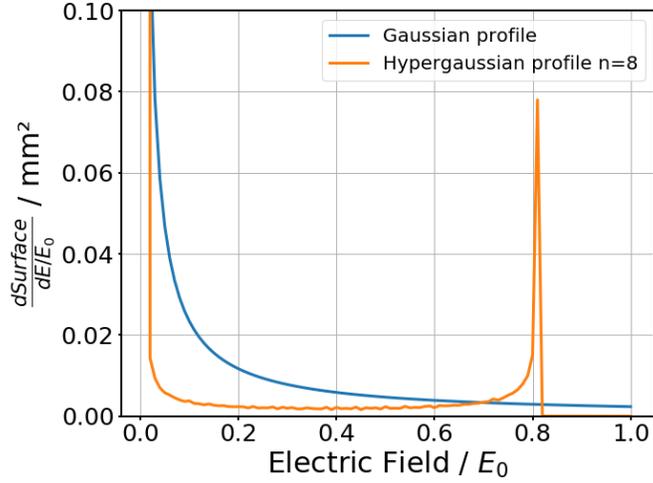


FIGURE 4.46 – Section dS (en mm^2) pour laquelle le champ électrique est de module E à dE près, pour un profil gaussien et pour un profil de type Laguerre-Gauss, pour deux énergies d’impulsion identiques.

avec et sans lame de phase ne sont pas exactement identiques à cause d’une légère obstruction du faisceau par la lame. La figure 4.48 montre les résultats avec et sans lame de phase dans le cas de l’étude de l’échantillon de tryptophane.

Dans le cas du tryptophane, les évolutions d’asymétrie entre présence de lame de phase (à gauche sur la figure 4.48) et absence de lame de phase (à droite) ne sont pas notables. La modification des symétries pour l’image en polarisation circulaire déphasée de π sans lame de phase (en bas à droite) est attribuée à un léger déplacement du faisceau lors du retrait de la lame de phase.

Les autres échantillons ont également été observés, sans résultats probants. Les résultats sont présentés figures 4.49 et 4.50.

Aucun résultat ne permet d’affirmer que la lame de phase a eu un effet sur les directions d’émission des photoélectrons.

4.6 Conclusion

Cette étude des nanoplasmas par spectromètre VMI a permis, par son approche consistant à étudier chaque ion les uns après les autres, d’identifier un nouveau paramètre impliqué dans l’anisotropie de photoémission : la nature de l’ion. Les ions H^+ et H^- , C et C^- , ainsi que d’autres ions

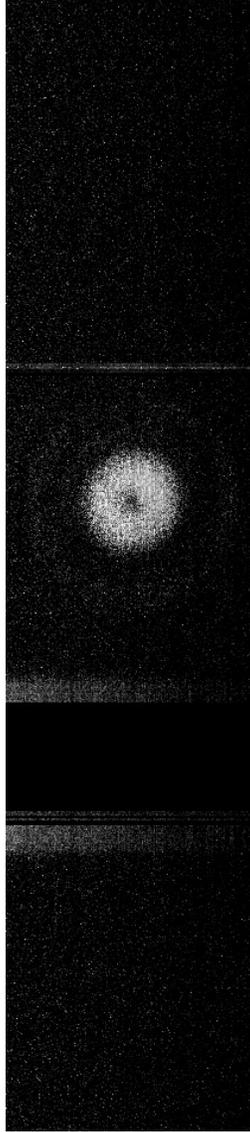


FIGURE 4.47 – Capture par caméra de l'intensité du faisceau dans le plan focal. On distingue un profil en forme de «donut».

de faible rapport $\frac{m}{q}$ montrent un comportement singulier, qui n'est pas complètement compris. Les distributions d'énergie des différents photo-ions pourraient amener des informations complémentaires. Les simulations de type PIC à venir en collaboration avec Henri Vincenti et Guy Bonnaud devraient permettre de rationaliser ce comportement d'ions spécifique, ou en tous cas d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires. Ces simulations donnent accès à des observables microscopiques qui permettent de reconstruire la dynamique d'expansion à l'échelle femtoseconde.

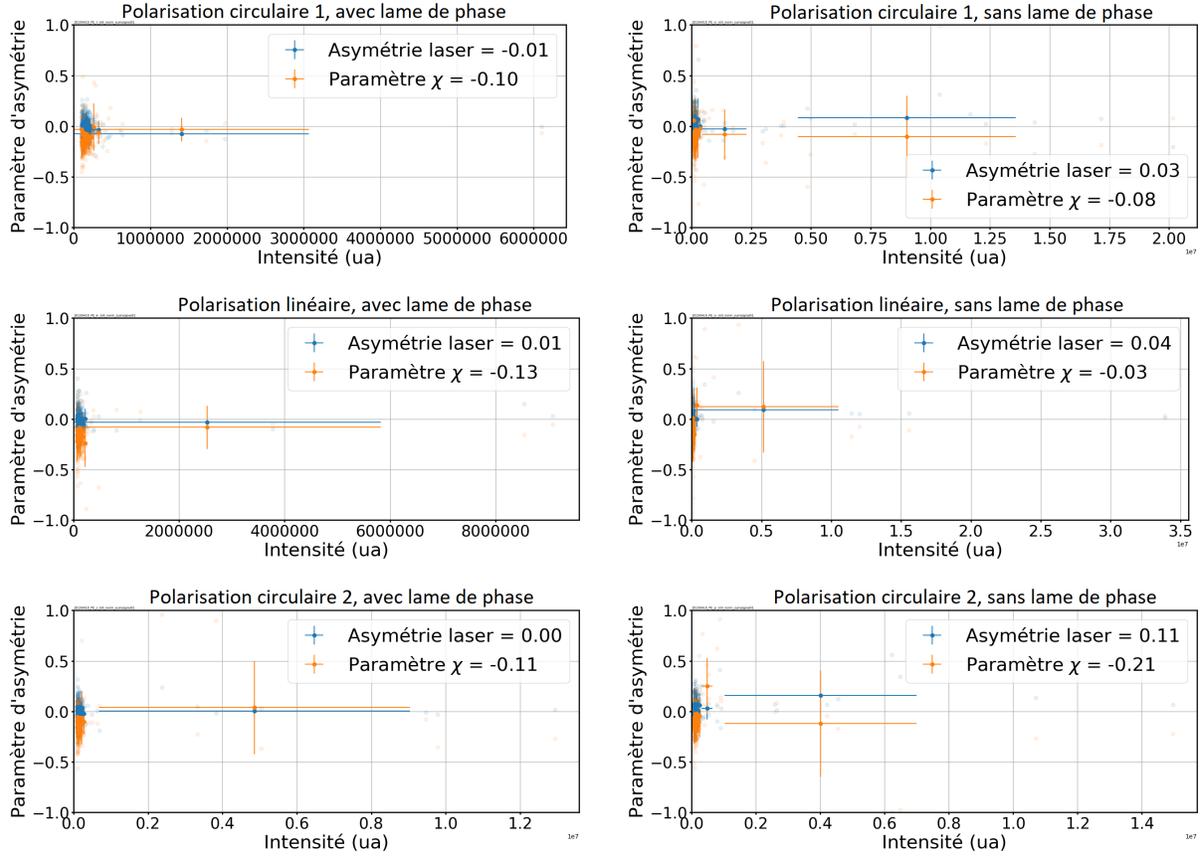


FIGURE 4.48 – Résultats de photoélectrons à 800 nm pour l'échantillon de tryptophane. A gauche figurent les résultats avec lame de phase et à droite sans lame de phase. Pour les images du haut la polarisation du laser est circulaire, pour les images du milieu elle est linéaire, et pour celles du bas elle est circulaire mais déphasée de π par rapport à la polarisation des deux images du haut.

Cependant, sans l'implémentation de certains paramètres physicochimiques non fréquents pour les membres de la communauté de la physique des plasmas, la chimie se produisant dans le plasma (collisions, captures électroniques) pourrait être un obstacle à la pertinence des simulations. Une première étape a donc été entreprise récemment, consistant à implémenter les phénomènes de collisions au code, par Henri Vincenti. Le module nommé *Maxwell macro* a été implémentée au code PIC *WarpX*, et l'ensemble va être mis au point d'ici peu.

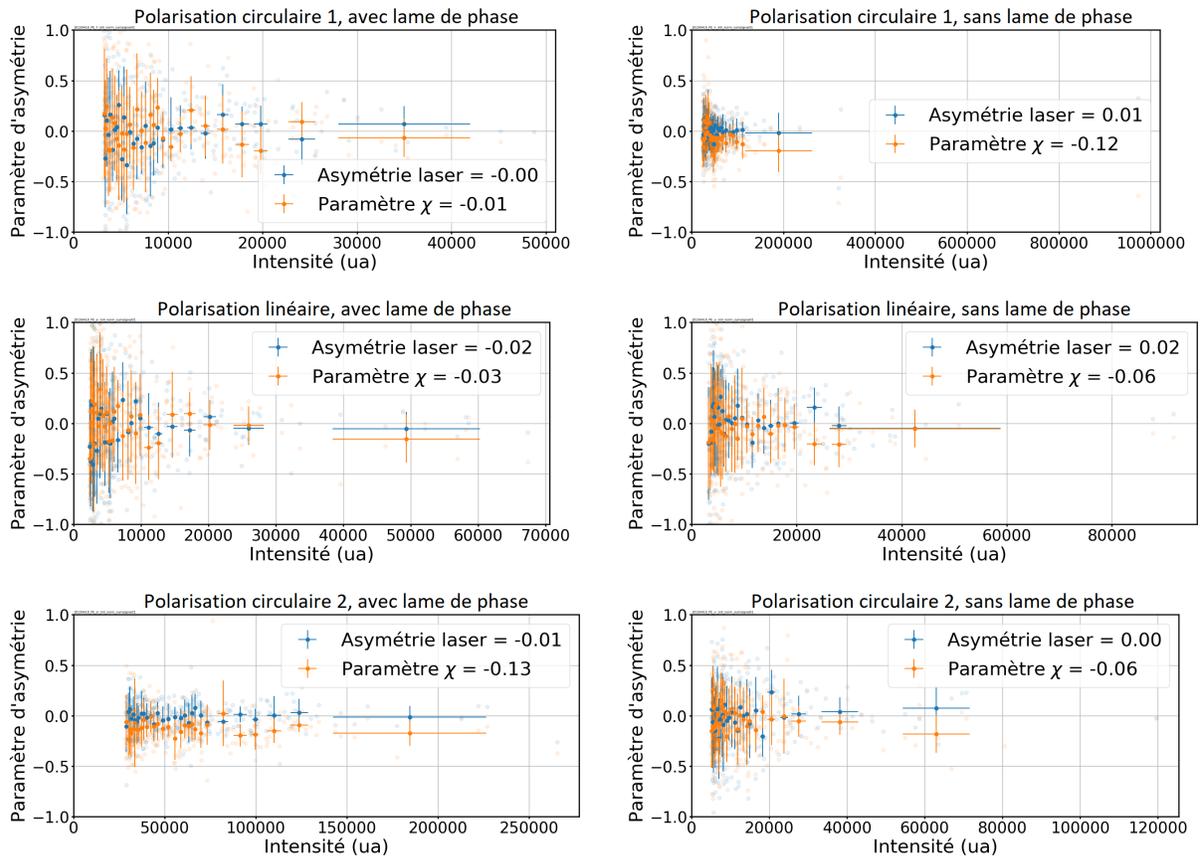


FIGURE 4.49 – Résultats de photoélectrons à 800 nm pour l'eau pure. À gauche figurent les résultats avec lame de phase et à droite sans lame de phase. Pour les images du haut la polarisation du laser est circulaire, pour les images du milieu elle est linéaire, et pour celles du bas elle est circulaire mais déphasée de π par rapport à la polarisation des deux images du haut.

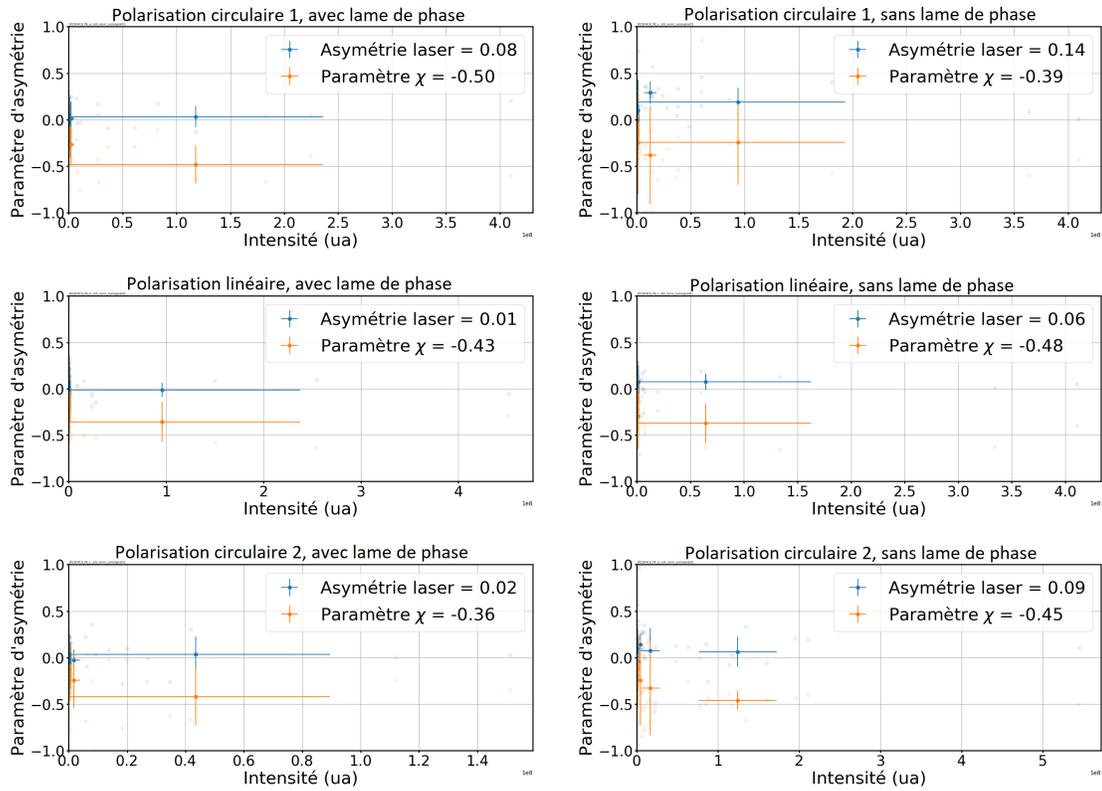


FIGURE 4.50 – Résultats de photoélectrons à 800 nm pour l'échantillon de NaCl. À gauche figurent les résultats avec lame de phase et à droite sans lame de phase. Pour les images du haut la polarisation du laser est circulaire, pour les images du milieu elle est linéaire, et pour celles du bas elle est circulaire mais déphasée de π par rapport à la polarisation des deux images du haut.

Chapitre 5

Nanoparticules isolées : les régimes d'ionisation et d'excitation électronique

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment, pour des intensités laser sur cible élevées, la compétition entre ionisation multi-photonique et ionisation par effet tunnel aboutissaient à un résultat impliquant les deux phénomènes, souvent difficile à interpréter. Dans ce chapitre, nous cherchons à déclencher une dynamique ultrarapide de type excitonique par excitation des nanoparticules. Nous considérons donc l'ionisation comme parasite. Cela est présenté en deux sections distinctes : dans une première section nous étudions la réponse des nanoparticules en fonction de l'intensité du laser sur la cible via la défocalisation du faisceau laser. Nous relevons l'évolution du signal détecté et du paramètre d'anisotropie χ en fonction de l'intensité sur cible. Dans une deuxième section, nous réalisons des études de type pompe-sonde (pour le principe voir partie 3.3.4) en utilisant des intensités correspondant à un régime d'excitation à un photon, et en incorporant le diaphragme motorisable (décrit en partie 3.3.5) sur le chemin de l'impulsion sonde.

5.2 Effets de défocalisation

5.2.1 Protocole

La variation de l'intensité laser appliquée sur les nanoparticules a été réalisée par défocalisation. Cette méthode a été préférée à l'utilisation de densités optiques, car elle permet une plus grande flexibilité tout en assurant un spectre et une dispersion inchangés. Elle a été réalisée à 266 nm et 800 nm.

La défocalisation a pour effet de diminuer l'intensité (décroissance avec le carré de la distance de défocalisation) mais aussi d'augmenter la surface irradiée. La figure 5.1 présente le principe de l'expérience.

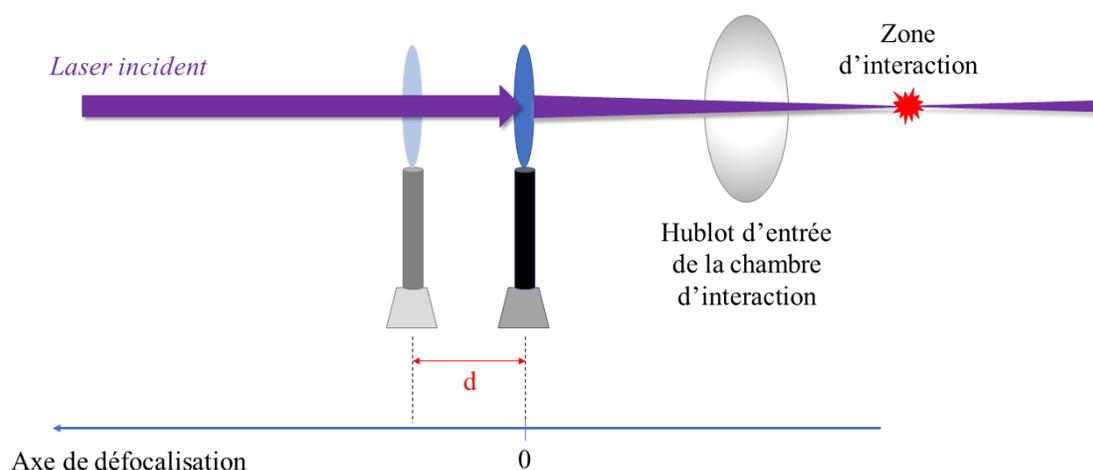


FIGURE 5.1 – Illustration de la défocalisation effectuée. La lentille est de distance focale 500 mm pour $\lambda = 266$ nm et 750 mm pour $\lambda = 800$ nm. La position $d = 0$ correspond à la focalisation du faisceau dans le jet moléculaire. La lentille est translattée sur un banc optique où sa position d par rapport à la position 0 est repérée pour chaque mesure.

Une fois la lentille placée, une acquisition de 1000 images de 49 ms d'exposition chacune est réalisée. L'acquisition se fait donc sur 49000 impulsions laser. Il n'y a aucun tri effectué sur les 1000 images enregistrées. Ces conditions d'acquisition sont identiques pour tous les échantillons présentés ici. Pour chaque point de mesure, le signal moyen par tir laser est représenté, c'est-à-dire

après division par 49000.

Sur les figures représentées dans la suite de cette section, des pointillés sont tracés aux positions $d = \pm 1$ cm de la position de focalisation. En effet, au-dessus du point focal, l'électrode extractrice du détecteur est percée pour laisser passer les charges vers le détecteur, mais son trou a un diamètre de 2 cm. En dehors de cette zone à ± 1 cm, le laser focalise à un endroit qui ne se situe plus en-dessous du trou de l'électrode percée mais en-dessous du métal de l'électrode, ce qui est susceptible de provoquer le blocage d'un grand nombre de charges lors de leurs trajectoires vers le détecteur. Ces pointillés servent donc à repérer le point focal du laser par rapport à la partie percée de l'électrode extractrice.

5.2.2 Avec un laser $\lambda = 266$ nm

La lentille est de distance focale $f = 500$ mm.

5.2.2.1 Eau

L'eau est le solvant utilisé dans les trois échantillons et d'après les données de photoionisation de nanoparticules, de l'eau est présente dans la zone d'interaction. Pour identifier d'éventuelles contributions dues à l'eau, un échantillon contenant uniquement de l'eau ultrapure est étudiée selon des conditions similaires.

Le signal de l'eau pure est maximum en configuration de focalisation et fluctue autour d'une valeur moyenne à partir de $d \simeq 5$ cm. L'intensité du signal moyen par impulsion est de $5,4 \times 10^4$ à $11 \mu\text{J}$ et $1,0 \times 10^6$ à $27 \mu\text{J}$ au point focal. Elle fluctue autour de $9,5 \times 10^2$ à $11 \mu\text{J}$ et $3,0 \times 10^3$ à $27 \mu\text{J}$.

5.2.2.2 NaCl

Comme attendu, le signal est maximum au niveau du point focal. Néanmoins, un minimum de signal est présent, à 2,6 cm à $11 \mu\text{J}$ et à 4,1 cm à $34 \mu\text{J}$. Ce minimum est plus proche de la position de focalisation $d=0$ à basse énergie. Puis le signal augmente légèrement jusqu'à $d = 8,5$ cm avant de diminuer à nouveau pour le scan à $11 \mu\text{J}$. Cette nouvelle diminution est peu visible pour le scan

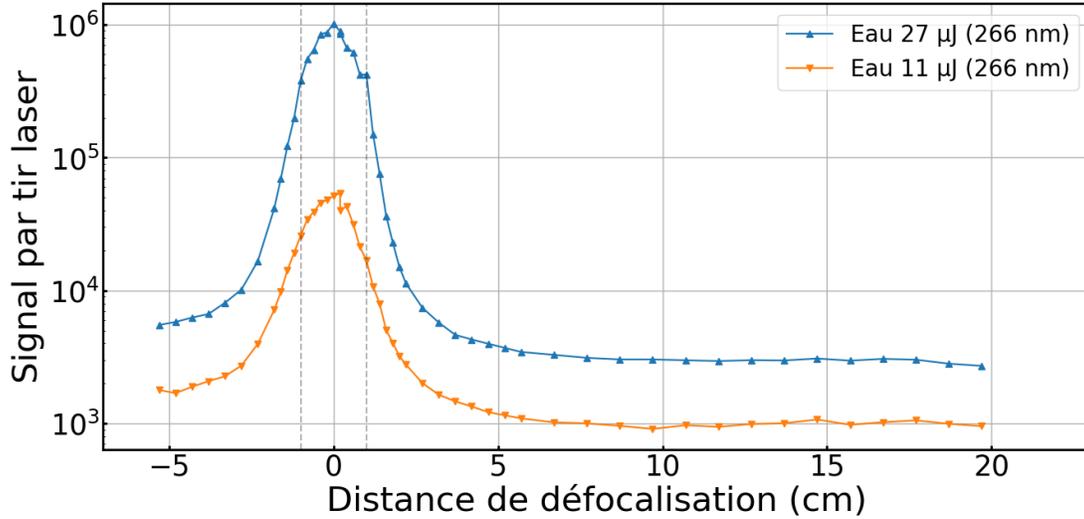


FIGURE 5.2 – Signal de photoélectrons au cours de la défocalisation pour deux énergies de faisceau données / eau pure. L'échelle de l'axe y est logarithmique.

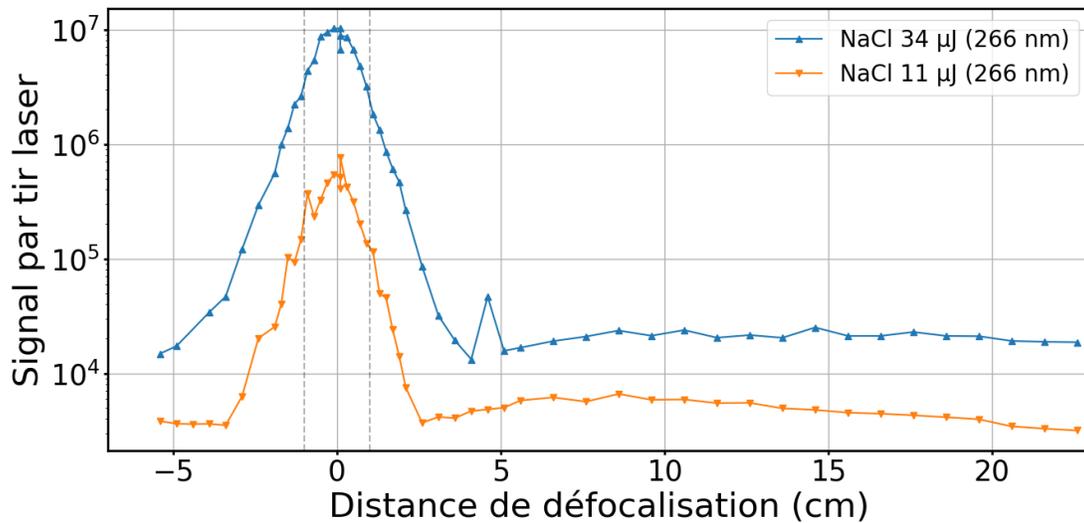


FIGURE 5.3 – Signal de photoélectrons au cours de la défocalisation pour deux énergies de faisceau données / nanoparticules de NaCl. L'échelle de l'axe y est logarithmique.

à 34 μJ .

Dans un souci de transparence, nous précisons que le point situé à $d = -4,4$ cm a une intensité quasi-nulle pour la série à 34 μJ , similaire à celle sans faisceau laser. Par conséquent cette valeur est attribuée à un problème momentané du laser. Il ne figure pas sur la courbe représentée. Il est également retiré de l'analyse d'asymétrie à venir.

5.2.2.3 Tryptophane

Dans le cas du tryptophane le signal est maximum au niveau du point focal mais le minimum est beaucoup plus net, pour les valeurs enregistrées pour $d = 3,4$ cm à $23 \mu\text{J}$ et $d = 2,4$ cm à $12 \mu\text{J}$. Le signal continue ensuite à augmenter jusqu'à une valeur de $d = 15,9$ cm à $23 \mu\text{J}$ et $d = 14,9$ cm à $12 \mu\text{J}$ (néanmoins le signal de photoélectrons est très semblable à $14,9$ et $15,9$ cm pour le scan à $12 \mu\text{J}$). Autre effet intéressant bien visible : dans la zone de défocalisation $d \in [4 ; 7,5]$, le signal de photoélectrons est similaire pour les deux énergies d'étude, suggérant un effet de saturation dans cette zone, avec un signal non dépendant de l'intensité. Une étude incluant une ou deux autres énergies sont nécessaires pour confirmer cet effet, observé de manière plus univoque sur les images non corrigées.

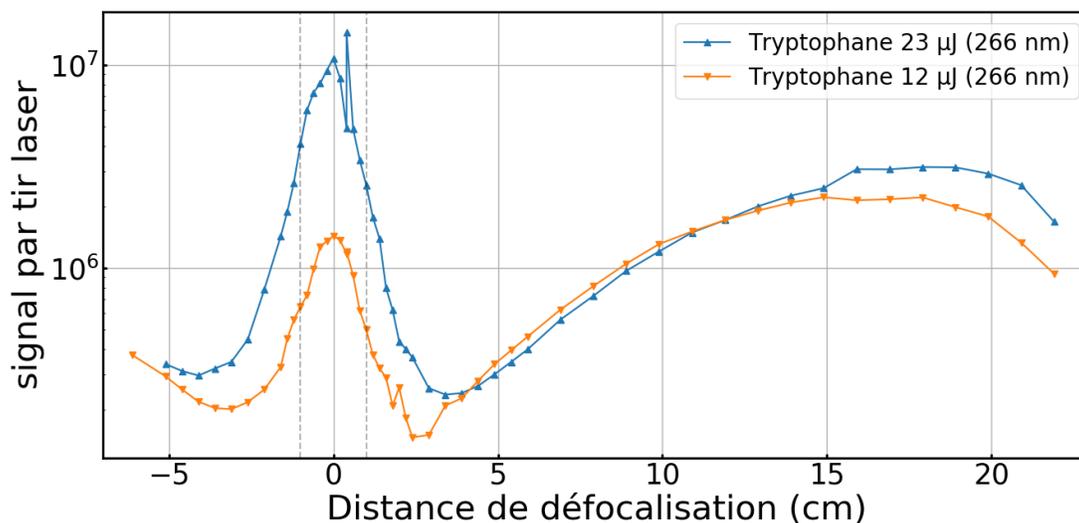


FIGURE 5.4 – Signal de photoélectrons au cours de la défocalisation pour deux énergies de faisceau données / nanoparticules de tryptophane. L'échelle de l'axe y est logarithmique.

5.2.2.4 SiO_2

L'étude des nanoparticules de SiO_2 montre des similitudes avec l'étude des deux premiers échantillons : un maximum est observable pour la focalisation et un minimum est observable à $d = 6,5$ cm (très légèrement décalé à la valeur $7,5$ cm pour la plus haute énergie). On observe également une différence : pas de baisse du signal n'est observé dans la zone de défocalisation étudiée au-delà

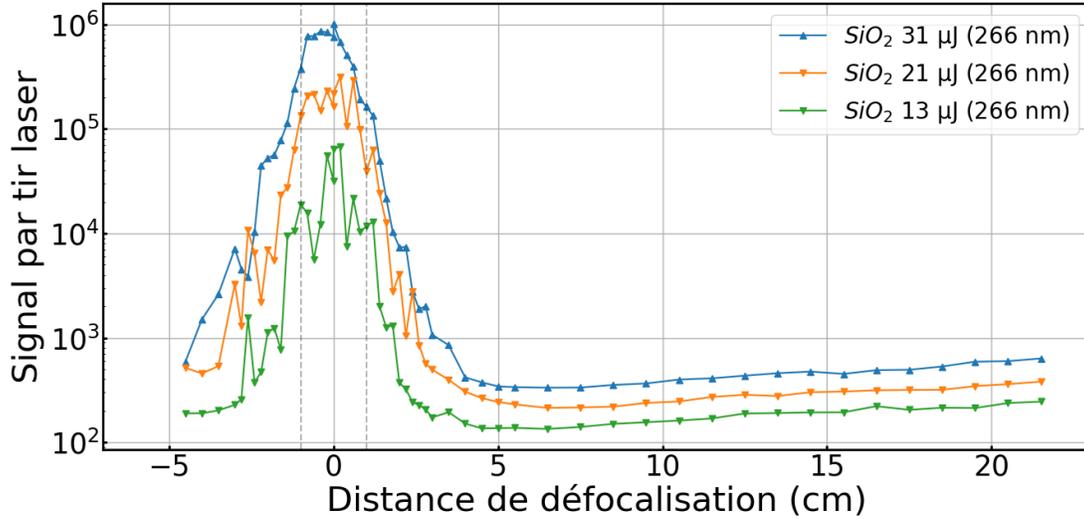


FIGURE 5.5 – Signal de photoélectrons au cours de la défocalisation pour deux énergies de faisceau données / nanoparticules de SiO_2 . L'échelle de l'axe y est logarithmique.

de 7,5 cm.

5.2.2.5 Signal total de photoélectrons : discussion

La comparaison entre le signal total de photoélectrons observé lors de l'étude de l'eau pure et le signal total de photoélectrons de chacun des échantillons permet d'affirmer que le signal observé sur les échantillons de NaCl et de tryptophane est majoritairement issu de l'irradiation de nanoparticules. En revanche les ordres de grandeur sont similaires pour l'échantillon de SiO_2 et l'eau, même au point focal. Dans la zone de défocalisation $d \geq 5$ cm le signal pour l'échantillon d'eau est même plus important que celui pour l'échantillon de SiO_2 pour des énergies comparées semblables. Cela peut être expliqué par une moins absorption moins probable des nanoparticules de SiO_2 due à leur faible diamètre en comparaison des autres échantillons.

Le maximum à la position de focalisation n'est pas surprenant pour les trois échantillons et pour l'eau. L'intensité laser est maximale lors de la focalisation, ce qui favorise fortement les processus multi-photoniques mais aussi l'ionisation par effet tunnel si l'énergie est suffisamment élevée. Ce dernier point sera discuté dans la section 5.2.2.6.

Effets entraînés par la défocalisation

Lors de la défocalisation, l'intensité laser est fortement réduite, de manière quadratique de la distance, ce qui défavorise les processus non linéaires tels que l'absorption multiphotonique. Dans le même temps la zone irradiée s'agrandit, ce qui accroît le volume d'interaction et qui pourrait augmenter le signal de photoélectrons. Il y a donc deux effets antagonistes sur le signal de photoélectrons lors de la défocalisation, le premier tendant à réduire le nombre de photoélectrons et le second à l'augmenter.

La présence d'une remontée du signal à partir de distances variables (environ 2,5 cm pour NaCl et pour le tryptophane, environ 7 cm pour SiO_2) illustre le fait que sur les 49000 impulsions laser intégrées durant l'acquisition d'un point de mesure, davantage ont conduit à l'ionisation d'une nanoparticule, grâce à l'augmentation de la taille du volume d'interaction. On peut également expliquer le fait que le signal réaugmente pour des distances de défocalisation plus faibles pour NaCl ou le tryptophane que pour SiO_2 : les nanoparticules de NaCl et tryptophane sont nettement plus grosses que celles de SiO_2 donc la probabilité d'irradier une particule lors d'une impulsion augmente plus rapidement lors de la défocalisation. Pour l'échantillon d'eau ne contenant aucune nanoparticule, l'augmentation du volume d'interaction ne devrait pas augmenter beaucoup le signal détecté car il n'y a pas de nanoparticules.

La montée plus brutale du signal dans le cas du tryptophane peut être attribuée à la présence d'une bande d'absorption du tryptophane moléculaire à 266 nm qui favorise la présence d'électrons dans un état excité proche du seuil d'ionisation. Pour l'échantillon de NaCl et surtout pour celui de tryptophane, la présence d'un second maximum pour $d \simeq 10$ cm illustre le fait qu'au-delà de ce maximum, les conséquences de la baisse de l'intensité sur cible prennent alors le dessus sur ceux de l'augmentation du volume d'interaction. Cet effet semble légèrement plus marqué pour de faibles intensités.

Dans le cas du tryptophane, ces deux effets ont donné lieu à l'élaboration d'un modèle cherchant à représenter ce qui se produit dans la zone de défocalisation au-delà de $d = 2,5$ cm. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- l'ionisation d'une nanoparticule est possible lorsque l'intensité sur cible I est supérieure à une valeur seuil I_s .
- la réponse est indépendante de la nanoparticule.
- le faisceau laser a une distribution d'intensité parfaitement gaussienne.
- l'augmentation du volume d'interaction est considérée selon les directions X et Z. Nous considérons que l'augmentation du nombre de nanoparticules irradiées selon l'axe Z est similaire à l'augmentation du nombre de nanoparticules irradiées selon l'axe du jet de nanoparticules (axe X) tant que l'élargissement du faisceau selon Z n'excède pas la longueur de l'étalement déterminé en partie 4.5.1.1. L'augmentation du volume d'interaction selon l'axe Y n'est pas prise en compte, compte tenu de la dimension du jet estimée selon cet axe à $200 \mu\text{m}$.

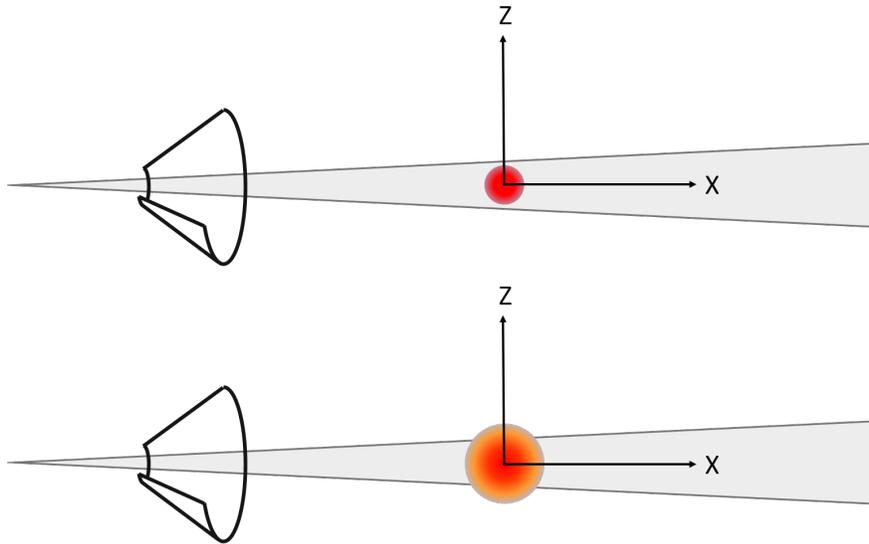


FIGURE 5.6 – Coupe du plan (xz) représentant l'augmentation du volume d'interaction décrite. La zone grise représente le jet de nanoparticules et la tâche rouge représente le faisceau laser dans ce plan. En haut le faisceau est plus petit mais plus intense, et son rayon est inférieur à l'étalement dû au champ électrique. En bas le faisceau est plus gros mais plus dilué ; de plus son rayon excède l'étalement dû au champ électrique.

Lors de la défocalisation, l'intensité sur cible décroît peu à peu mais le nombre de nanoparticules irradiées augmente. Tant que I est supérieure à I_s , le signal de photoélectrons augmente. Il s'agit de la partie gauche de la courbe en cloche.

Pour une valeur de d de l'ordre de 17 cm pour le tryptophane, l'intensité sur cible du faisceau

gaussien passe en-dessous de la valeur de I_s , entraînant une baisse du signal de photoélectrons correspondant à la partie droite de la courbe en cloche.

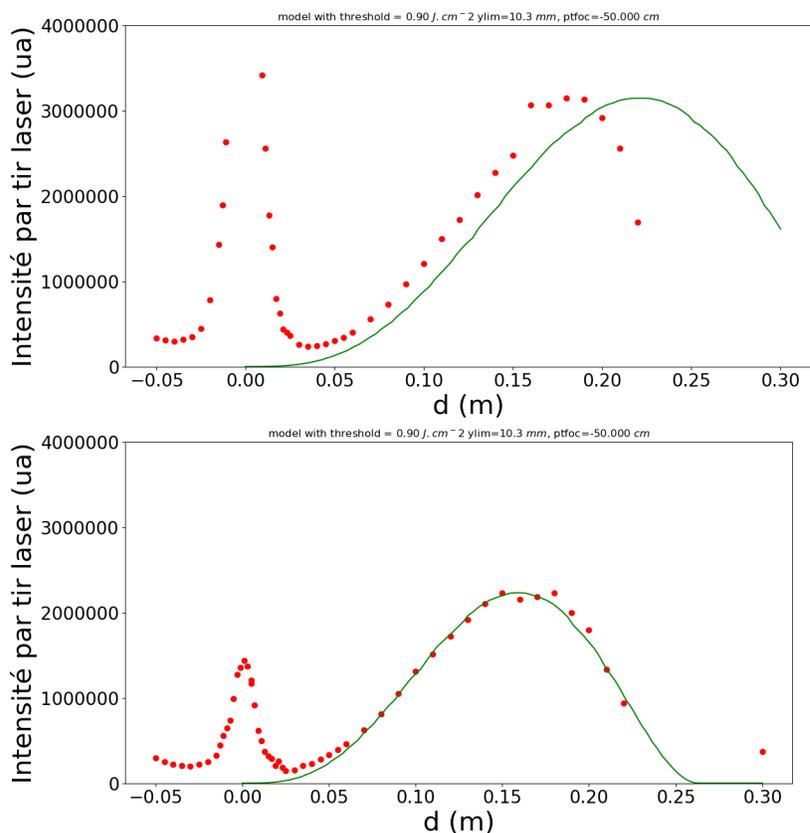


FIGURE 5.7 – Intensités du signal pour l'échantillon de tryptophane à $23 \mu\text{J}$ (en haut) et $12 \mu\text{J}$ (en bas). L'intensité de photoélectrons attendue avec le modèle est représentée en vert, pour une énergie seuil par impulsion de $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$. L'ordonnée est en échelle linéaire, à la différence de la figure 5.4.

Le résultat de ce modèle pour les mesures à 23 et $12 \mu\text{J}$ est présenté figure 5.7. Il décrit très bien l'évolution dans le cas de l'acquisition à $12 \mu\text{J}$, en revanche il n'est pas satisfaisant pour les données à $23 \mu\text{J}$, pour lequel le maximum du signal intervient avant ce que prédit le modèle ($18,5$ contre 22 cm). L'écart aux résultats expérimentaux peut s'expliquer par la faiblesse de l'hypothèse d'une réponse indépendante pour toute nanoparticule au vu de la largeur de la distribution en diamètre des échantillons étudiées (figure 4.2).

Enfin, dans le cas de l'échantillon de tryptophane, la similitude des intensités de signaux dans la zone $d \in [4 ; 7.5]$ pour les deux énergies d'impulsion étudiées n'est pas encore bien comprise.

5.2.2.6 Anisotropie

Description

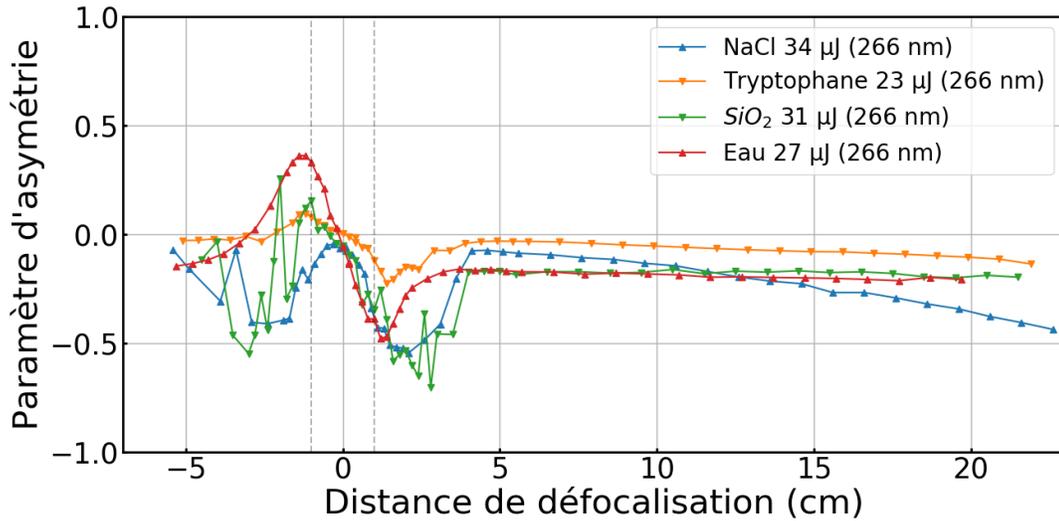


FIGURE 5.8 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 266 nm / échantillons de tryptophane (23 μJ), NaCl (34 μJ), SiO₂ (31 μJ) et H₂O pur (27 μJ).

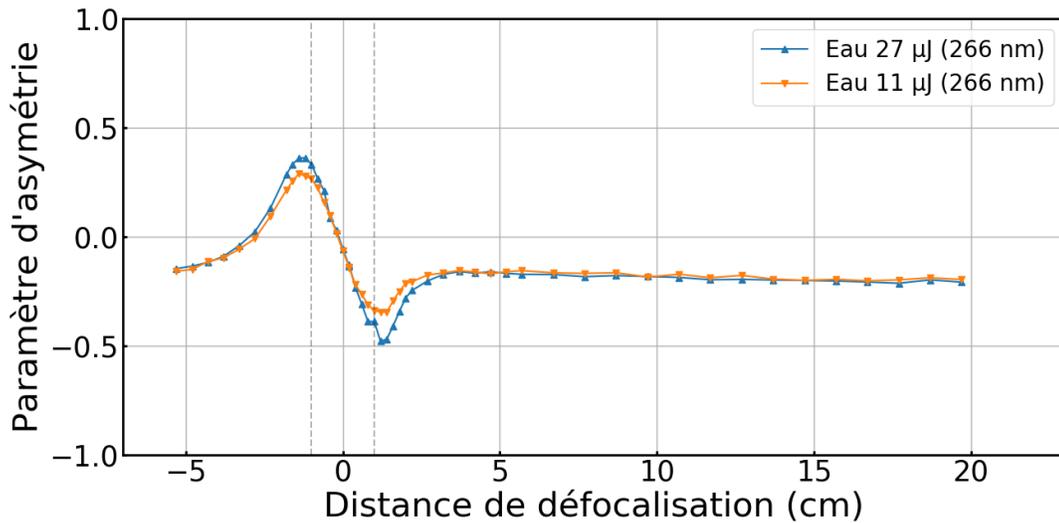


FIGURE 5.9 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 266 nm / échantillon d’eau pure.

Tout d’abord nous décrivons la partie comprise dans l’intervalle [-5 ; 5]. Les évolutions du para-

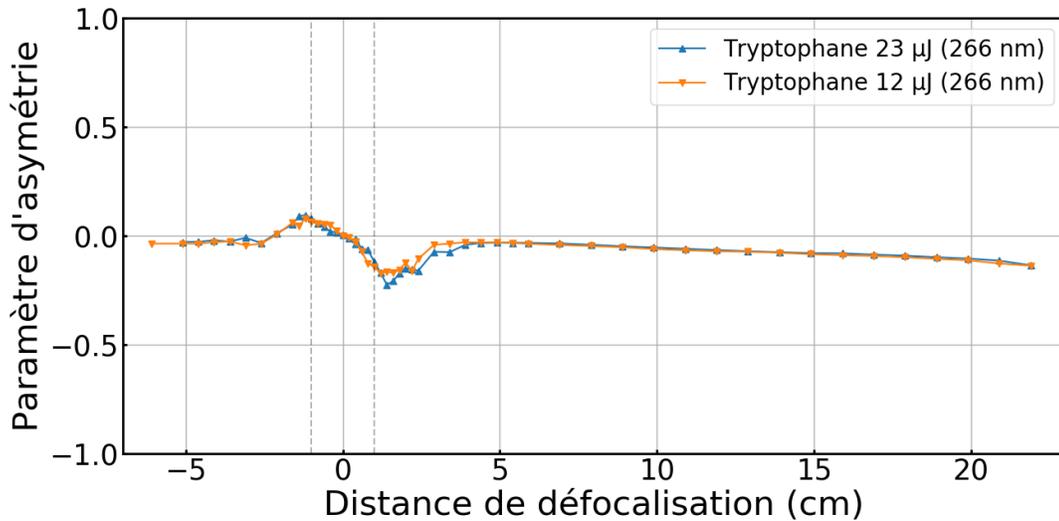


FIGURE 5.10 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 266 nm / échantillon de tryptophane.

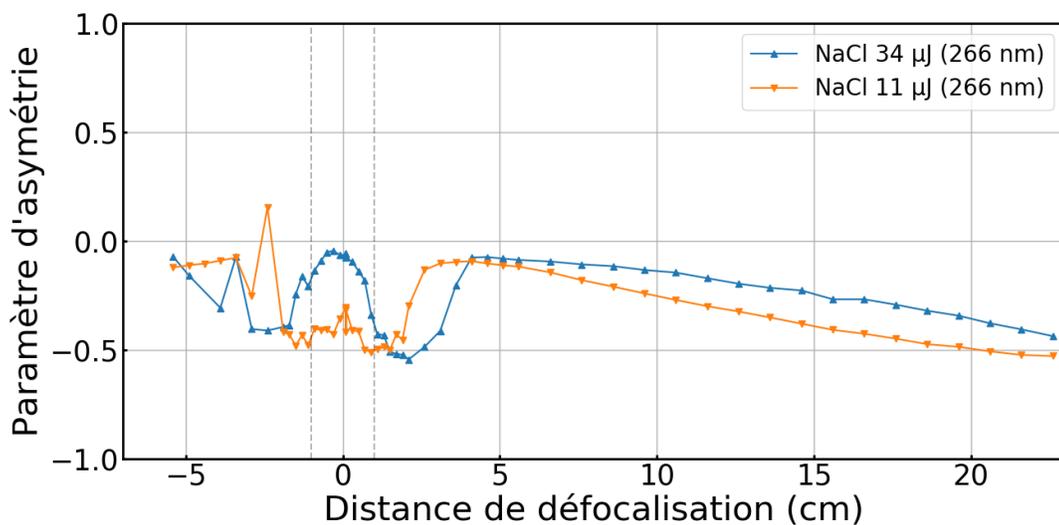


FIGURE 5.11 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 266 nm / échantillon de NaCl.

mètre d’anisotropie sont semblables pour les échantillons de tryptophane et d’eau pure (figures 5.9 et 5.10). Pour une focalisation de quelques centimètres avant l’échantillon, le paramètre d’asymétrie prend des valeurs positives et pour une focalisation de quelques centimètres après l’échantillon, le paramètre d’asymétrie prend des valeurs négatives. Les valeurs obtenues de part et d’autre de la configuration de focalisation sont de valeur absolue similaire, et s’élèvent jusqu’à 0,10 et -0,22 pour le tryptophane et environ de 0,36 à -0,48 pour H_2O . Leurs évolutions sont un peu plus marquées

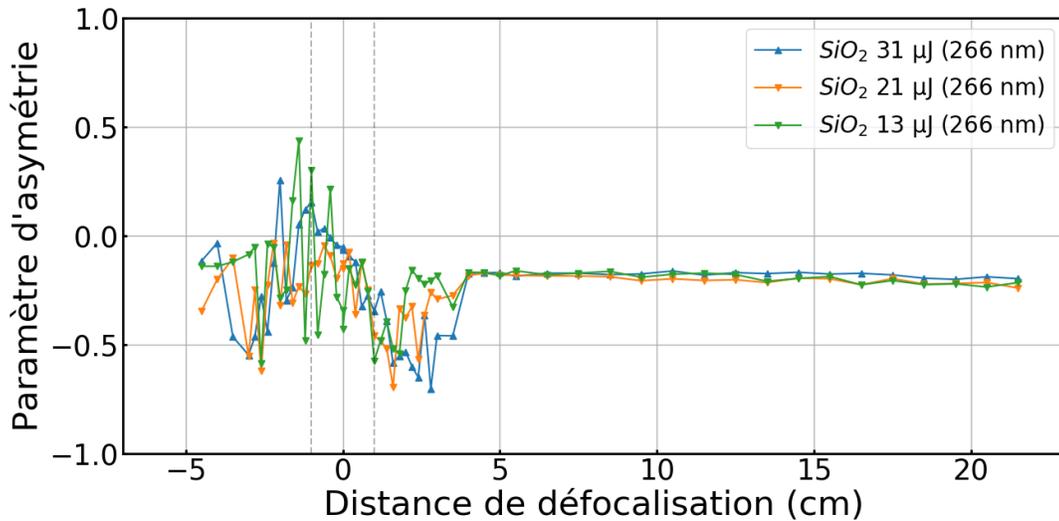


FIGURE 5.12 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 266 nm / échantillon de SiO_2 .

pour le scan à plus haute énergie.

Pour l’échantillon de SiO_2 , la courbe au voisinage de la configuration de focalisation est très bruitée, même si l’allure globale semble ressembler à l’allure des deux échantillons décrits ci-avant.

En revanche, l’échantillon de NaCl présente un comportement différent. Hormis un point singulier pour chaque courbe (à -2,4 sur la courbe 34 μJ et -3,4 cm sur la courbe 11 μJ , l’évolution de l’anisotropie est symétrique par rapport à la configuration de focalisation. Par exemple, pour la courbe à 34 μJ , χ est proche de zéro pour $d = 0,1$ cm et décroît ensuite sur jusqu’à -41% pour $d = -2,4$ cm et -55% pour $d = +2,1$ cm. Pour la courbe à 11 μJ , sa valeur à $d = 0,1$ cm est déjà nettement négative (-31%) et décroît à -48% pour $d = -1,5$ cm et à -51% pour $d = +0,9$ cm, avant de remonter de chaque côté. Les images VMI des points à $d = 0$ cm et $d = 2,1$ cm sont présentées pour l’étude à 34 μJ en figure 5.13. Celles des points à $d = 0,1$ cm et $d = 0,9$ cm sont présentées figures 5.14.

Pour l’intervalle complémentaire, au-delà de $d = 5$ cm, le paramètre d’anisotropie χ est nettement négatif, jusqu’à -10% pour le tryptophane, -20% pour H_2O et SiO_2 et descendant jusqu’à -40% pour NaCl; alors que l’on pouvait attendre une valeur proche de 0. Pour prévenir certaines imprécisions, une nouvelle définition du centre a pu être effectuée mais aboutissant aux mêmes résultats.

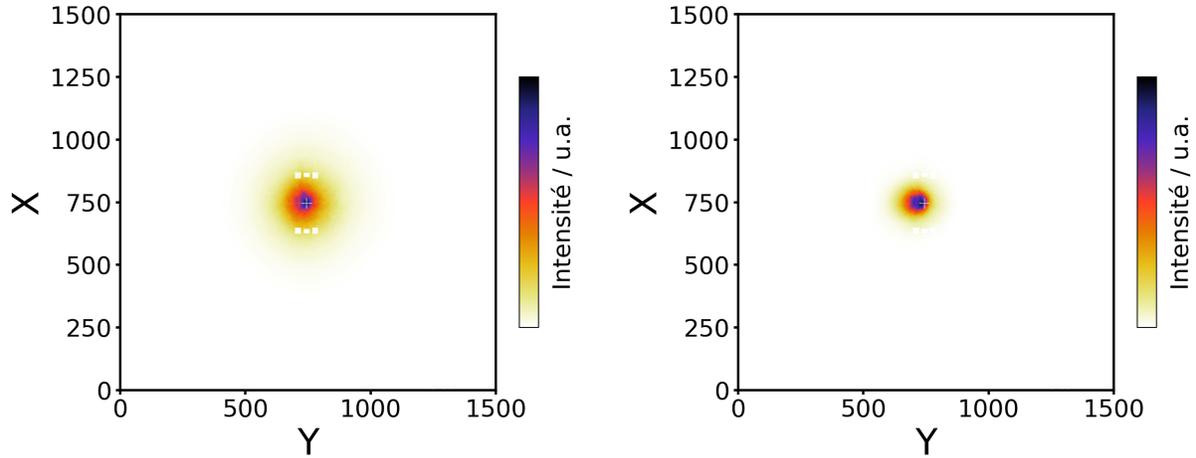


FIGURE 5.13 – Images VMI des positions de défocalisation $d = 0,1$, point le plus proche de la position de focalisation (à gauche) et $d = 2,1$ cm, minimum d’asymétrie (à droite) pour NaCl à 266 nm / 34 μ J.

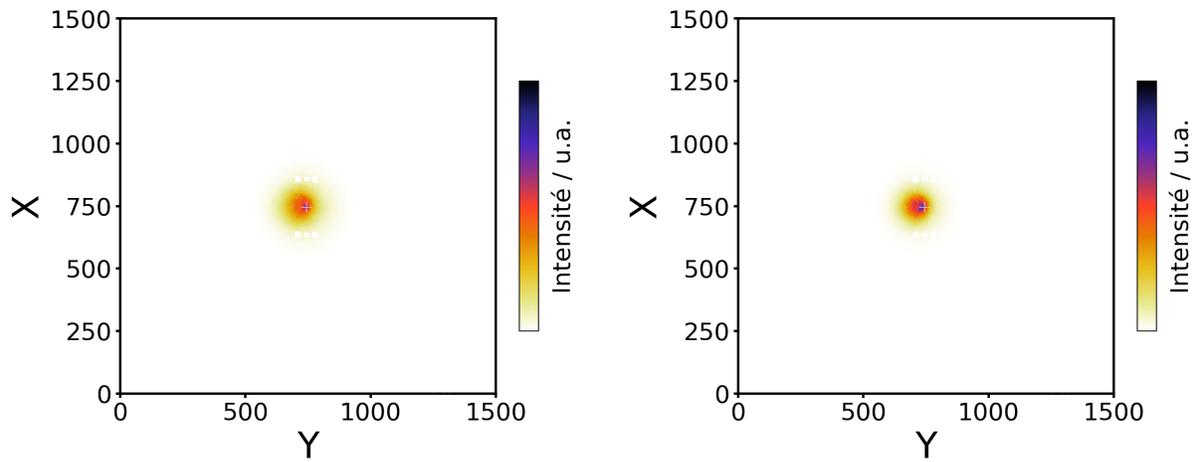


FIGURE 5.14 – Images VMI des positions de défocalisation $d = 0,1$, point le plus proche de la position de focalisation (à gauche) et $d = 0,9$ cm, minimum d’asymétrie, (à droite) pour NaCl à 266 nm / 11 μ J.

Discussion de l’intervalle $d \in [-5; 5]$

L’évolution du paramètre d’asymétrie au cours de la défocalisation ne peut pas être rationalisée seulement avec l’évolution de paramètres présentés partie 4.4. Pourtant, l’angle d’arrivée du faisceau dans les conditions de l’expérience est faible et devrait permettre de retrouver les prévisions des simulations numériques de la partie 4.4.3 s’appliquant à un faisceau collimaté.

Pour l'évolution de l'anisotropie dans l'intervalle $[-5 ; 5]$, les explications sont à trouver ailleurs. Tout d'abord si l'on regarde les valeurs d'asymétrie dans cet intervalle pour les échantillons d'eau et de tryptophane dans $[-2 ; 2]$ (figures 5.8, 5.10), où l'asymétrie change de signe de part et d'autre de la position de focalisation, nous pouvons remarquer que la valeur de χ en valeur absolue est plus importante pour le scan à plus haute énergie.

Cette évolution est due à la défocalisation de quelques centimètres. Le point focal du laser est translaté sur le côté du jet de gaz, ce qui conduit à une ionisation préférentielle du gaz résiduel en amont ou aval du jet de nanoparticules. Ainsi pour ces valeurs de d , il est logique de retrouver une anisotropie plus marquée à haute énergie, pour laquelle les processus d'ionisation du gaz résiduel sont plus efficaces qu'à basse énergie.

En ce qui concerne l'échantillon de SiO_2 , comme développé dans la partie 5.2.2.5 une part non négligeable du signal est celui de l'eau. La forme globale est similaire mais le bruit provient de la probabilité faible de toucher une nanoparticule. Les résultats ont donc une statistique moins complète et les fluctuations de signal sont de plus grande amplitude.

Enfin, pour l'échantillon de $NaCl$, le comportement au point focal est différent selon l'énergie (figure 5.11). A énergie élevée, $34 \mu J$, l'anisotropie nulle observée au point focal est identique à celle observée en configuration focalisée dans la partie 4.5.4.1 ce qui est logique. Cela était attribué à une ionisation par effet tunnel de manière indifférenciée sur la face irradiée et non irradiée des nanoparticules, le paramètre de Keldysh correspondant étant 0,80 (valeur pour un solide, tableau 4.2). Puis lors de la défocalisation, l'intensité sur cible décroît et n'est plus suffisamment forte pour provoquer l'ionisation par effet tunnel des nanoparticules. Le phénomène de nanofocalisation reprend le dessus jusqu'à $d = 4$ cm à haute énergie, et $d = 2,5$ cm à basse énergie, illustré par une valeur du paramètre d'asymétrie négative dans ces régions. Les images VMI de la figure 5.13 montrent l'évolution des positions d'impacts entre la position de focalisation et la position de minimum de χ , où l'on peut constater la forte asymétrie avant. La même évolution

À plus basse énergie ($11 \mu J$), la valeur du paramètre d'asymétrie est négative dans la région du point focal, montrant l'effet de nanofocalisation (image à gauche de la figure 5.14). Elle reste négative même au point focal, malgré une légère augmentation, car l'intensité sur cible n'est plus

assez importante pour provoquer une ionisation par effet tunnel, (la valeur du paramètre de Keldysh est 1.8, voir 4.2). Puis lors de la défocalisation, l'effet de nanofocalisation décroît et plus vite que la courbe à haute énergie, illustré par le retour à une valeur proche de zéro pour χ plus précocément ($d = 2,5$ cm contre 4 cm à haute énergie).

En résumé, la courbe 5.11 illustre parfaitement la présence de plusieurs régimes. A basse énergie (courbe orange), l'effet de nanofocalisation est présent dans $[-2.5 ; 2.5]$ mais à haute énergie (courbe bleue), l'ionisation par effet tunnel est visible par un ajustement de l'asymétrie à zéro dans la zone proche du point focal. En parallèle, à haute énergie l'effet de nanofocalisation est visible pour de plus grandes distances de défocalisation qu'à basse énergie, ce qui est attendu si l'énergie d'impulsion est plus élevée.

Zone au-delà de $d = 5$ cm

Au-delà de $d = 5$ cm, la valeur de χ stagne à une valeur négative pour tous les échantillons sauf NaCl. Cela est dû à l'ionisation du gaz résiduel favorisé sur le côté du jet de gaz car l'intensité laser y est plus importante. L'asymétrie décroît à nouveau dans le cas de NaCl. Ceci est illustré par la figure 5.15.

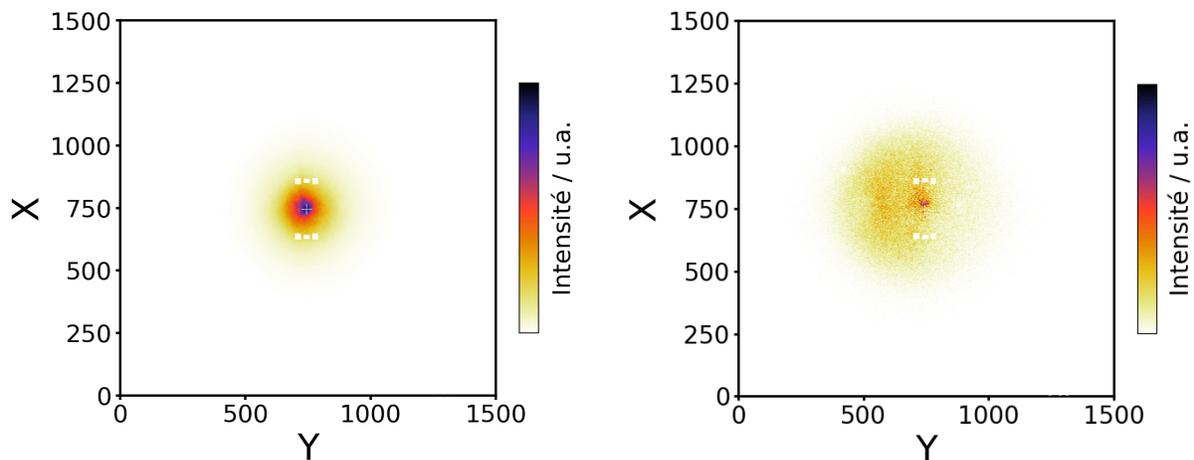


FIGURE 5.15 – Image enregistrée à $d = 0,1$ cm et $d = 22,4$ cm pour l'échantillon de NaCl à $34 \mu\text{J}$.

A basse énergie, les nanoparticules de NaCl réalisent avec beaucoup d'efficacité le phénomène de

nanofocalisation, provoquant une asymétrie nettement négative. Le signal du gaz résiduel s'ajoute à ce signal pour donner la valeur d'asymétrie globale. Lorsque l'on défocalise, on continue à irradier de temps en temps une nanoparticule, mais le signal du gaz résiduel a de moins en moins de poids statistique en comparaison des nanoparticules. Ainsi, on observe une asymétrie qui devient de plus en plus négative (voir figure 5.11). Le fait que cette asymétrie décroît plus rapidement avec d à basse énergie signifie que la proportion de signal du gaz résiduel se réduit plus rapidement à basse énergie.

5.2.3 Avec un laser $\lambda = 800$ nm

La lentille est de distance focale $f = 750$ mm.

5.2.3.1 Signal total

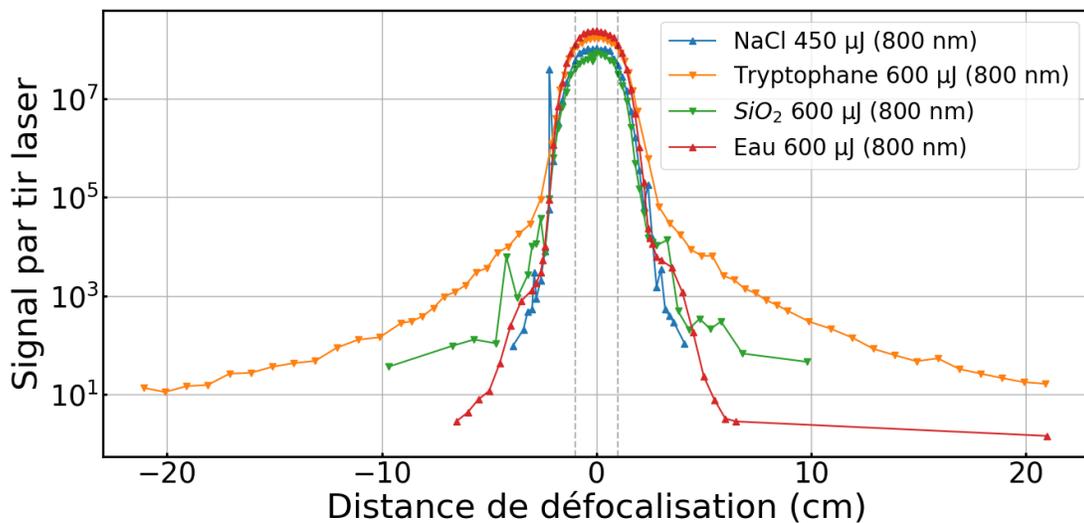


FIGURE 5.16 – Signal total pour la défocalisation à 800 nm / échantillons d'eau, de tryptophane, NaCl et SiO_2 . L'ordonnée est en échelle logarithmique.

Le signal décroît rapidement avec la défocalisation. Au-delà d'une certaine distance de défocalisation, l'acquisition a été stoppée car les images étaient trop faibles en signal. Au point focal, le signal observé est surprenamment plus élevé pour l'eau que pour les autres échantillons. Néanmoins la différence de signal entre l'échantillon de tryptophane et les autres échantillons de nanoparticules peut être expliquée par la plus grande taille des nanoparticules de cette échantillon (voir figure 4.3) ;

ce qui implique à la fois une plus grande probabilité par impulsion de toucher une nanoparticule mais aussi un «réservoir d'électrons» plus garni par nanoparticule : davantage d'électrons peuvent être émis à partir d'une seule nanoparticule.

H₂O pur

L'eau pure ne montre pas de comportement particulier. L'évolution du signal est identique aux échantillons précédents. La valeur maximale du signal est élevée, légèrement supérieure à celle pour les nanoparticules de tryptophane. Cela peut être interprété en termes de statistiques : pour l'échantillon d'eau pure, chacune des 49000 impulsions laser d'un point de mesure irradie l'échantillon d'eau ; ce qui n'est pas le cas pour les échantillons de nanoparticules (voir tableau 4.4)

5.2.3.2 Anisotropie à 800 nm lors de la défocalisation

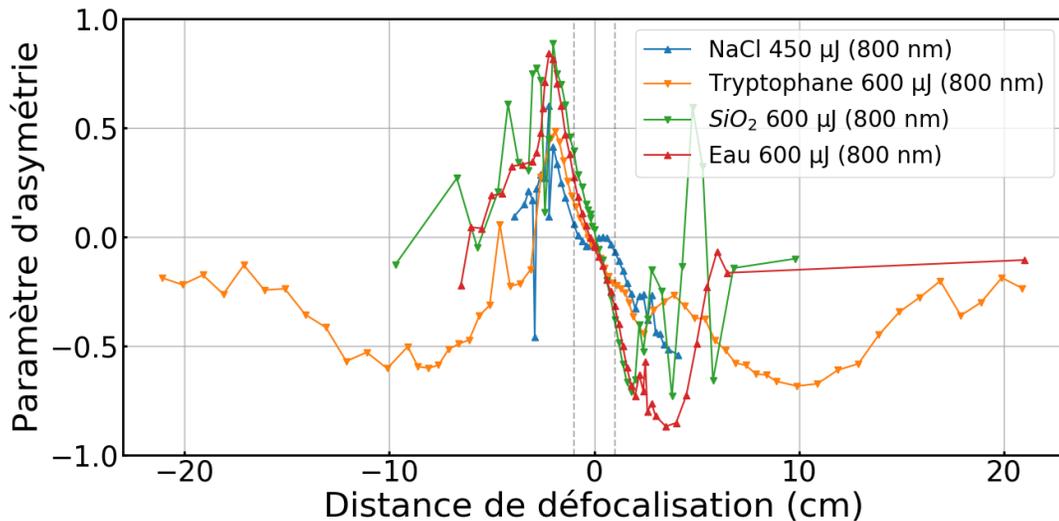


FIGURE 5.17 – Paramètre d’anisotropie pour la défocalisation à 800 nm / échantillons d’eau, de tryptophane, NaCl et *SiO₂*.

Tout comme dans le cas de l’irradiation à 266 nm (paragraphe 5.2.2.6), cette évolution est due à une légère modification de la position du faisceau laser à l’intérieur de l’enceinte d’interaction, translatant le faisceau sur le côté du faisceau du jet de gaz, ce qui conduit à une ionisation préférentielle du gaz résiduel en amont ou aval du jet de nanoparticules. Le caractère aléatoire de l’irradiation

d'une nanoparticule de SiO_2 est à nouveau clairement visible à travers les oscillations de signal d'asymétrie.

Pour l'échantillon de tryptophane, le seul pour lequel un signal assez élevé persiste pour les distances de défocalisations effectuées (voir figure 5.16), l'asymétrie constatée est due à un effet clair de nanofocalisation à 800 nm.

5.2.4 Conclusion des études de défocalisation

En ce qui concerne l'étude du signal total, les études de défocalisation à 800 nm ont simplement illustré les conséquences d'une baisse de l'intensité sur cible. En parallèle, l'asymétrie a révélé la modification de la position du faisceau dans l'enceinte d'interaction pour tous les échantillons, hormis pour l'échantillon de tryptophane où un effet de nanofocalisation est visible pour des distances de défocalisation supérieures à 3 cm.

La défocalisation progressive du faisceau laser à 266 nm a révélé des interactions plus complexes. Elle implique la superposition de plusieurs phénomènes dont les conséquences sont difficiles à isoler. Cette défocalisation permet de mettre en lumière les différents régimes d'ionisation, par effet tunnel ou par absorption multiphotonique, bien visibles sur les résultats d'anisotropie de l'échantillon de NaCl (région [-5 ; 5] sur la figure 5.11), échantillon favorable à la nanofocalisation. Dans le cas du tryptophane, dont l'échantillon n'est pas aussi favorable à la nanofocalisation que NaCl à 266 nm, une augmentation du signal importante est visible dans la zone au-delà d'environ 3 centimètres de défocalisation. Cette zone d'étude inclue une zone [4 ; 7, 5] dans laquelle les signaux à 23 et à 12 μJ sont d'intensités très proches, ce qui n'est pas parfaitement compris. Une modélisation rudimentaire de la courbe en cloche a été effectuée pour la zone dans sa globalité mais ne permet pas de décrire avec succès les mesures aux deux énergies.

Néanmoins, la défocalisation s'avère être un moyen efficace de changer de régime d'ionisation. Dans le chapitre suivant, cela a été utilisé afin de réduire l'intensité sur cible pour permettre un régime d'excitation électronique.

5.3 Dynamique excitonique

5.3.1 Introduction : Dynamique collective

Lorsque des molécules neutres s'agrègent, elles adoptent une organisation optimale qui minimise l'énergie d'interaction. L'ensemble des interactions subies regroupent d'une part des forces attractives de longue portée; et d'autre part des forces répulsives de courte portée, qui sont issues de la répulsion électrostatique entre électrons et du recouvrement des fonctions d'ondes moléculaires dans l'état fondamental. Les fonctions d'ondes des états excités, qui ne sont initialement pas peuplées, se recouvrent alors sans conséquence.

Pour une molécule portée dans un état excité, la densité électronique change par rapport à celle de l'état fondamental. Cela induit un changement de l'équilibre entre les forces d'interaction et donc une modification de la position d'équilibre : l'édifice se retrouve déstabilisé. Le recouvrement des fonctions d'onde des états électroniques excités n'est plus sans conséquence : il entraîne un couplage des états électroniques, qui est favorisé par le fait que les fonctions d'onde sont toutes à la même énergie pour des molécules identiques. Suite à ce couplage, l'excitation se retrouve délocalisée sur un ensemble de molécules. C'est ce qu'on appelle un exciton.

Le concept d'exciton est très largement connu et étudié en phase condensée [97]. Pour les nanoparticules, qui peuvent être décrites comme un milieu solide confiné, la description des états excités peut être extrapolée depuis le concept d'exciton, ou construite par combinaison des états électroniques de ses constituants [98].

D'un point de vue fondamental, la dynamique de relaxation dans les milieux confinés est très largement étudiée dans le cadre des recherches menés sur la photoconversion de l'énergie [33, 32].

La relaxation de ces états délocalisés est une compétition entre la relaxation intrinsèque des états moléculaires, et une relaxation induite par les modes intermoléculaires vibrationnels. Cette dernière est la seule voie de relaxation non radiative dans les agrégats monoatomiques. Elle a été observée lors d'expériences qui ont été réalisées dans le groupe DYR pendant la thèse d'Aude Lietard[99]. Après excitation d'un agrégat d'argon par 3 photons non résonants à 266 nm (soit un apport d'énergie proche de 14 eV), sa dynamique de relaxation électronique a été suivie par une sonde à un ou deux

photons à 800 nm. Une dynamique de relaxation particulière a été observée, caractérisée par un déclin linéaire de l'énergie électronique. L'étude montre que la relaxation de l'exciton initialement créé dans l'argon s'effectue en ~ 5.1 ps vers un exciton moléculaire auto-piégé (m-STE : «molecular Self Trap Exciton») ce qui conduit à plusieurs types d'éjections possibles (Ar^* , Ar_2^* , ...) [100].

L'objectif que nous nous sommes fixés est de décrire l'évolution temporelle de l'excitation électronique d'une nanoparticule excitée par un photon unique. A cette fin, nous avons exploré différents types de nanoparticules pour observer leur comportement dépendant du temps. Cependant, comme décrit dans l'introduction, pour une taille de particules approchant celle de la longueur d'onde, de nouvelles interactions entre le champ optique et les nanoparticules apparaissent, exigeant alors une étude préalable sur la réponse des nanoparticules à une irradiation.

5.3.2 Etudes de dynamiques de relaxation

De nombreuses études pompe-sonde visant à observer des dynamiques de relaxation de type excitonique ont été menées [98] en matrice polymère [101] ou bien en phase solide [102]. De manière analogue aux molécules isolées, l'intérêt de l'approche de l'étude de nanoparticules isolées en phase gazeuse réside dans l'absence de substrat, ce qui permet d'attribuer le comportement directement au nano-objet. Lors de la session hiver 2017, des résultats préliminaires de déclin à l'échelle picoseconde ont pu être obtenus avec les caractéristiques suivantes :

- Une pompe à 266 nm à une énergie très faible, non mesurable ($< 3 \mu\text{J}$)
- Une sonde à 800 nm

Pour cela, l'énergie du faisceau incident à 800 nm a été fortement baissée à l'aide de la lame demi-onde et des polariseurs à coin (voir 3.3.1). Une forte défocalisation a été aussi effectuée afin de diluer l'énergie de l'impulsion. L'énergie du faisceau n'était plus mesurable par les outils disponibles ($< 3 \mu\text{J}$).

5.3.2.1 Résultats : NaCl

Au regard des potentiels d'ionisation retenus en partie 4.3.1 (8,2 eV pour NaCl et 7,8 eV pour le tryptophane), l'utilisation d'une impulsion pompe à une longueur d'onde de 266 nm (4,65 eV) impose

une absorption monophotonique de la pompe. Cela suppose alors une absorption de l'impulsion sonde à trois photons de 800 nm (1,55 eV) pour parvenir à surpasser le potentiel d'ionisation. L'énergie équivalente est de 9,3 eV.

Déclin picoseconde

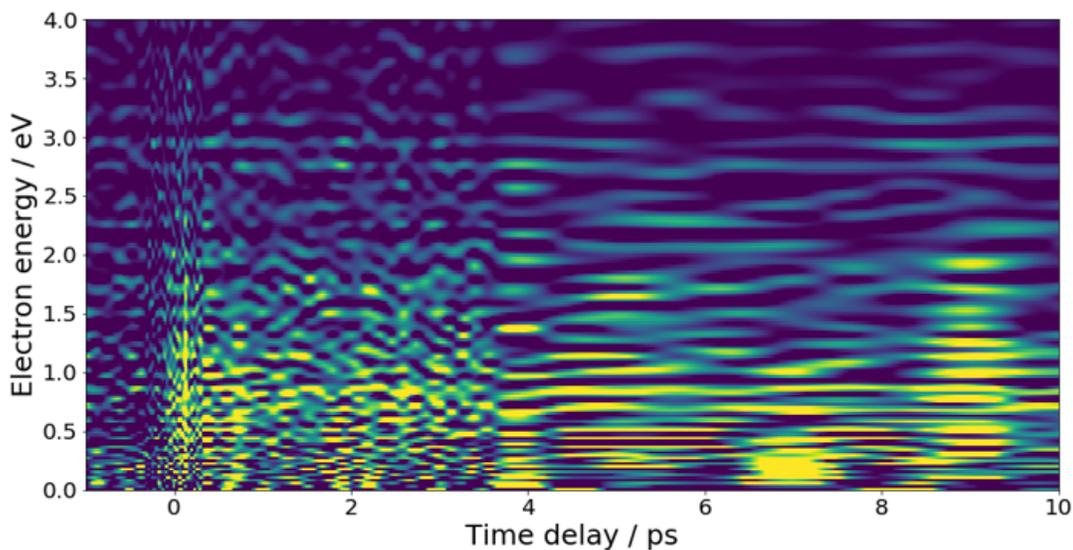


FIGURE 5.18 – Evolution du signal pompe-sonde de l'échantillon NaCl en fonction du délai. L'énergie de photoélectron figure sur l'axe des ordonnées.

L'évolution du signal pompe-sonde en fonction du délai laisse apparaître un déclin à l'échelle picoseconde entre 17 et 18 ps. L'évolution est cependant très bruitée.

Caractéristiques du signal pompe-sonde

Le signal pour des énergies proches de 0 eV est déjà élevé pour atteindre un maximum à 0,70 eV avant de décroître fortement au-delà de 1,3 eV, pour des électrons issues d'absorptions à un photon 800 nm supplémentaire.

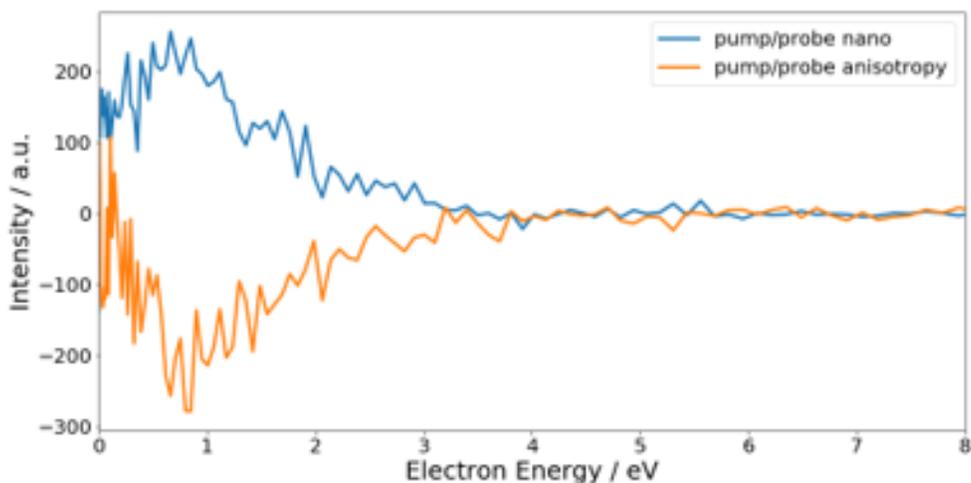


FIGURE 5.19 – Signal pompe-sonde NaCl en fonction de l'énergie de photoélectron. Le signal est intégré sur tous les délais enregistrés. L'anisotropie figurant en orange est la composante du polynome de Legendre $P_2(\cos(\theta))$.

5.3.2.2 Tryptophane

Le tryptophane a une énergie d'ionisation égale à 7,9 eV [84], nous faisons donc également l'hypothèse d'absorption d'un unique photon de l'impulsion pompe (4,65 eV) et de trois photons de l'impulsion sonde (1,55 eV). En effet, un photon à 266 nm et deux photons à 800 nm sont équivalents à 7,75 eV soit juste en-dessous du seuil. Par ailleurs, le tryptophane moléculaire a une bande d'absorption à 266 nm [95] ce qui devrait augmenter la section efficace d'absorption de l'impulsion pompe.

5.3.2.3 Déclin picoseconde

Pour le tryptophane également, le déclin du signal s'effectue à l'échelle picoseconde, avec un temps caractéristique de 18 ps également. L'égalité des temps de déclin a paru surprenante au vu de la nature différente des interactions intermoléculaires au sein des nanoparticules (solide ionique pour NaCl, solide moléculaire pour le tryptophane). Comme indiqué en conclusion, ces résultats doivent être confirmés.

Caractéristiques du signal pompe-sonde

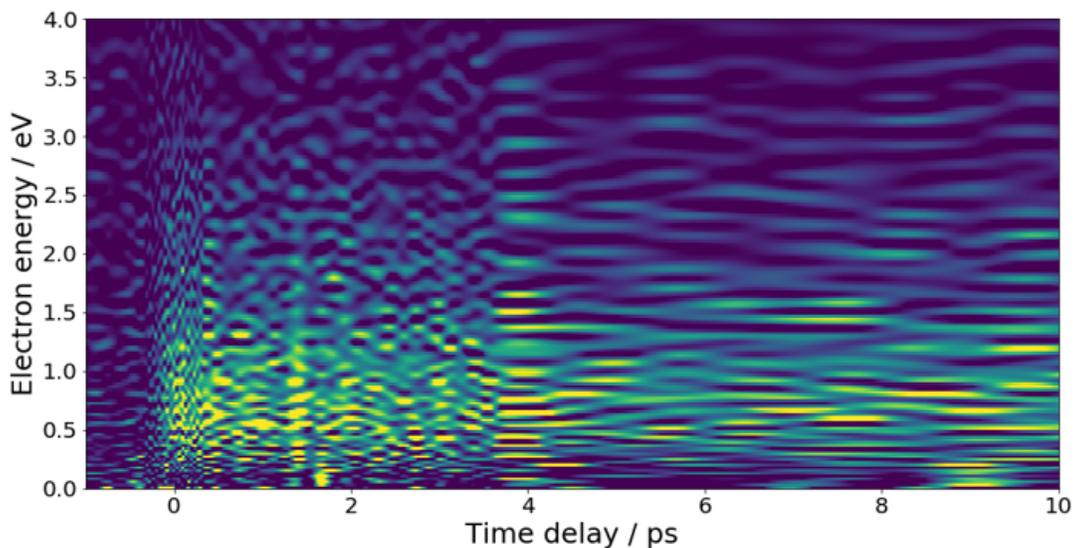


FIGURE 5.20 – Evolution du signal pompe-sonde de l'échantillon de tryptophane en fonction du délai. L'énergie de photoélectron figure sur l'axe des ordonnées.

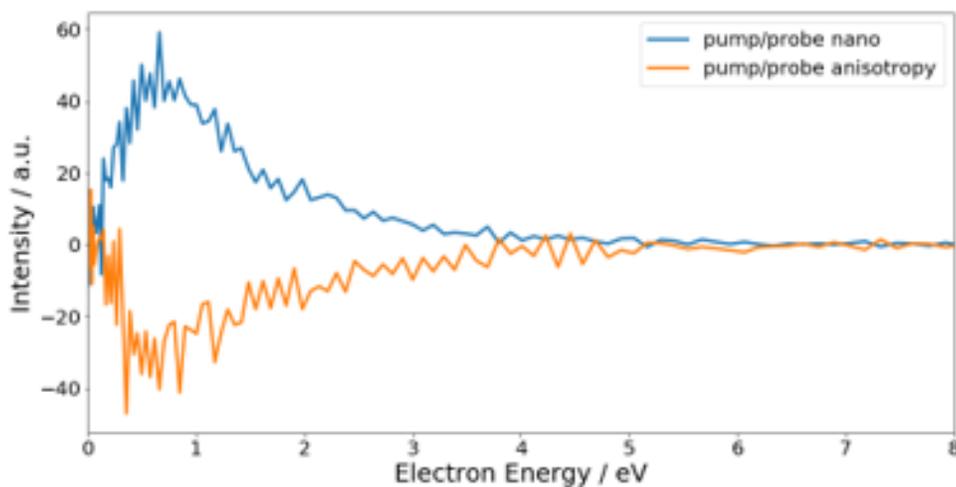


FIGURE 5.21 – Signal pompe-sonde NaCl en fonction de l'énergie de photoélectron. Le signal est intégré sur tous les délais enregistrés. L'anisotropie figurant en orange est la composante du polynôme de Legendre $P_2(\cos(\theta))$.

A la différence de l'échantillon de NaCl, le signal à 0 eV est proche de 0. Le signal maximal est atteint à 0,75 eV. Au-delà de 1,4 eV le signal baisse davantage : à ces énergies, le processus nécessite un photon sonde supplémentaire.

5.3.3 Conclusion

Ces résultats préliminaires font état de déclins d'environ 17 picosecondes, pour les deux échantillons. Cependant, ils n'ont pas été confirmés lors de la session printemps 2019. Les conditions expérimentales étaient sensiblement différentes lors de la deuxième session : le faisceau était bien mieux caractérisé du fait du compresseur et de la caractérisation temporelle des impulsions qui se trouvaient désormais indépendants de la ligne FAB1. La polarisation de la pompe a évolué entre les deux sessions : elle était linéaire en première session et circulaire en deuxième session. Il est possible que les sections efficaces d'absorption diffèrent selon la polarisation. Lors de la deuxième session, le dispositif d'imagerie conçu dans cette thèse (présenté en partie 3.3.5) a été placé sur le chemin de l'impulsion sonde, rendant le faisceau à 800 nm d'intensité beaucoup plus homogène sur toute sa section. La réalisation d'un montage similaire sur le chemin de l'impulsion pompe pourrait permettre d'homogénéiser également l'intensité de l'impulsion sonde sur les nanoparticules. La détermination d'intensités sur cibles optimales pour le déclenchement et le suivi de dynamiques de relaxation excitonique est une condition indispensable à leur observation.

Chapitre 6

Etudes d'anisotropie dans l'ionisation de molécules chirales

Depuis le début du XIX^{ième} siècle, d'immenses progrès ont été réalisés concernant la compréhension de la structure des molécules et des solides. A quelques reprises, ces avancées ont mêlé à différentes échelles la notion de chiralité. La découverte de la chiralité est intrinsèquement liée aux propriétés d'interaction avec la lumière des objets chiraux.

Alors qu'Etienne Malus découvre les propriétés de polarisation plane de la lumière en 1809, de premières expériences dans les années suivantes introduisent le concept de pouvoir rotatoire. D'abord sur des cristaux de quartz : avec l'aide des travaux préliminaires de François Arago, Jean-Baptiste Biot démontre en 1815 l'influence de l'épaisseur des cristaux sur l'angle de rotation de la polarisation. Puis il établit l'influence de la concentration avec certaines solutions de molécules organiques telles que le camphre. Le lien avec la structure des cristaux de quartz fut réalisé par l'intermédiaire des travaux de René Haüy et John Herschel, le premier mettant dès 1801 en évidence l'existence de deux faces «énantiomorphes» dans les cristaux de quartz (la figure 6.1 montre deux cristaux énantiomorphes pour illustration) et le second établissant le lien entre le sens de rotation du plan de polarisation et la forme énantiomérique en 1822 [103]. La forme tournant le plan de polarisation vers la gauche est dite lévogyre, celle le tournant vers la droite est dite dextrogyre (du point de vue d'un observateur qui reçoit la lumière). Un mélange des deux formes en quantités

identiques est appelé un racémique et ne donne pas lieu à une rotation du plan de polarisation.

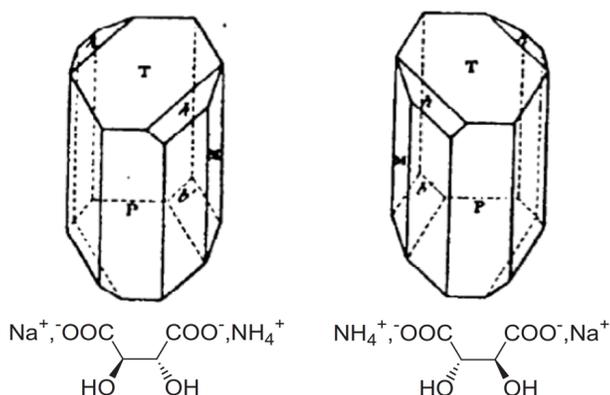


FIGURE 6.1 – Formes énantiomériques d'un sel de tartrate double.

Le terme énantiomère vient du grec *enantios* signifiant contraire, opposé. Le terme "formes énantiomères" fait référence à deux formes qui sont images l'une de l'autre dans un miroir plan, mais qui ne sont pas identiques, autrement dit qui ne sont pas superposables l'une à l'autre. Par extension, un objet chiral est un objet qui n'est pas superposable à son image par un miroir plan. Dans l'usage commun, ce mot est réservé aux sciences mais il s'applique en réalité à une multitude d'objets du quotidien, telles qu'une main¹, une chaussure, ou encore un escalier en colimaçon. Deux molécules énantiomères ont les mêmes propriétés physiques (à l'exception de leurs propriétés d'interaction avec une lumière polarisée) : températures de changement d'état, solubilités, niveaux d'énergie... Néanmoins, une profusion de composés biologiques, parmi eux les acides aminés et les sucres qui existent toujours sous la même forme énantiomère (L pour les acides aminés, D pour les sucres, en nomenclature de Fischer [104]), sont chiraux et rendent le milieu biologique extrêmement sensible à la chiralité².

En 1848, Louis Pasteur découvrit l'existence de deux formes cristallines énantiomères de cristaux de tartrate double de soude et d'ammonium (voir figure 6.1). Après une séparation minutieuse, il les resolubilisa dans deux solutions distinctes. Il mit en évidence que les solutions des deux formes cristallines font tourner la direction de polarisation de la lumière dans des directions opposées. Comme conclusion à son expérience, Pasteur suggéra que l'arrangement cristallin dissymétrique était dû à

1. Le mot «chiralité» vient lui-même du grec *χειρ* qui signifie la main.

2. Par exemple, le thalidomide existe sous deux formes énantiomères, la forme lévogyre possède des effets sédatifs et anti-nauséux alors que la forme dextrogyre a des effets tératogènes [105].

une structure moléculaire dissymétrique, et que la molécule pouvait exister en deux formes dissymétriques inverses l'une de l'autre. La chiralité à l'échelle moléculaire était établie pour la première fois. Des informations sur la structure tridimensionnelle d'une molécule étaient accessibles grâce à l'étude du pouvoir rotatoire. De manière plus générale, la chiralité fut une propriété témoin tout à fait pertinente pour mettre en évidence l'existence de structures tridimensionnelles de molécules, et ouvrit la voie à l'avènement de la théorie de la chimie organique structurale par August Kekule en 1857 fondée notamment sur la tétravalence du carbone³.

Néanmoins, au début du XX^{ème} siècle, un grand nombre de composés moléculaires, les complexes de coordination, ne pouvaient être décrits à l'aide de la théorie de Kekulé. Le concept de chiralité allait à nouveau aidé à établir la structure géométrique de ces composés, en l'occurrence l'existence de composés de géométrie octaédrique autour d'un atome de métal central. En 1911, Alfred Werner prépara des composés de cobalt entouré par trois substituants bidentates⁴ tels que l'éthylène diamine. Ces composés, s'ils sont de géométrie octaédrique, devraient alors posséder deux formes énantiomères (voir figure 6.2) et par conséquent avoir un pouvoir rotatoire opposé. Par une méthode inventée par Pasteur, il sépara les deux énantiomères et démontra que leurs pouvoirs rotatoires sont effectivement opposés [106]. Alfred Werner confirma alors sa proposition de 1893 d'une structure octaédrique pour de nombreux composés de coordination composé d'un métal et de six entités. Il reçut pour cela le prix Nobel de chimie en 1913.

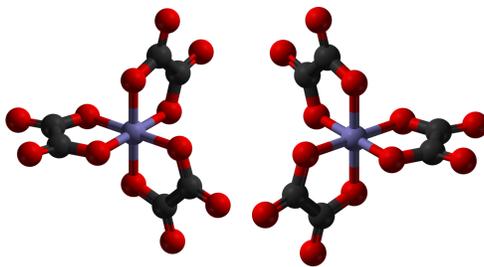


FIGURE 6.2 – Formes énantiomériques d'un complexe de cobalt lié à trois ligands bidentates oxalates ($^-OOC - COO^-$). A gauche l'isomère appelé *lambda* et à droite l'isomère *delta*. Le cobalt est en violet, les atomes d'oxygène en rouge et ceux de carbone en gris. Sources [107, 108].

Ainsi la chimie moléculaire a largement bénéficié de la capacité des molécules chirales à faire

3. Le lien entre la chiralité et la disposition de quatre substituants arrangés de manière tétraédrique fut établi en 1874 par Van't Hoff et Le Bel simultanément.

4. bidentate : pouvant établir jusqu'à deux liaisons avec l'atome de métal

tourner le plan de polarisation de la lumière afin d'étendre les connaissances d'un nombre extrêmement élevé de structures moléculaires. Cependant, les spécificités d'interaction des objets chiraux avec la lumière ne s'arrête pas à la lumière polarisée rectilignement : une molécule énantiomériquement pure peut absorber une lumière polarisée circulairement avec une section efficace plus élevée que celle de son composé énantiomère. Cela induit alors une différence d'absorption entre l'un et l'autre des deux énantiomères à la longueur d'onde considérée. En irradiant l'échantillon avec l'autre polarisation circulaire, on obtient la différence d'absorption opposée. C'est le dichroïsme circulaire d'absorption découvert par Aimé Cotton en 1895. Le phénomène de dichroïsme circulaire d'absorption est aujourd'hui largement utilisée notamment dans le champ de la biochimie, mais aussi plus généralement en chimie organique et chimie pharmaceutique [109], à des fins d'études et caractérisations de molécules et protéines chirales. Un des principaux atouts de cette méthode provient de sa grande sensibilité avec la longueur d'onde, ce qui ouvre la voie à des ciblage spécifiques d'objets chiraux dans les études et caractérisations.

En résumé, les propriétés singulières d'interactions de la lumière polarisée avec la matière chirale constituent une sonde précieuse des molécules et solides chiraux, mais il arrive que les conclusions déduites s'appliquent à la matière dans son ensemble, et pas uniquement à la matière chirale. Néanmoins, toutes ces méthodes nécessitent une forte densité de molécules pour obtenir un signal exploitable et ne sont par conséquent réalisables qu'en phase condensée. Afin d'étudier ces molécules sans interactions avec leur environnement, il faudrait que les observables en phase gaz que sont les ions et les électrons possèdent une sensibilité à la chiralité. Or, en 1976, Burke Ritchie établit théoriquement que lors de l'ionisation d'un échantillon non racémique de molécules chirales, une asymétrie avant/arrière dans la distribution de photoélectrons est attendue par rapport à l'axe de propagation [23]. Des mesures réalisées sur synchrotron ont démontré expérimentalement ce résultat [24, 110]. De manière analogue au dichroïsme circulaire d'absorption, cet effet est spécifique d'une forme énantiomère donnée ionisée par une polarisation circulaire donnée. L'inversion de la polarisation ou bien de la forme énantiomère aboutit à une asymétrie avant/arrière opposée. Ce dichroïsme est nommé dichroïsme circulaire de photoélectrons (abrégé «PECD» pour *PhotoElectron Circular Dichroism* en anglais). Le PECD a fait l'objet de plusieurs études fondamentales ces dernières an-

nées, parmi elles une étude portant sur la différence de délai de photoionisation d'un énantiomère à l'autre [111] ou encore la mise en évidence d'un phénomène analogue, à savoir la possibilité de déclencher des mouvements électroniques hélicoïdaux chiraux à l'aide d'impulsions polarisées circulairement, baptisé «PXCD» pour *PhotoExcitation Circular Dichroism* [112]. Enfin, nous évoquons brièvement que les acides aminés et les sucres, composants biochimiques essentiels, sont tous de même chiralité dans la nomenclature D/L ou dite de Fischer⁵. Cette propriété du milieu vivant, dite «homochiralité», fait l'objet de nombreuses hypothèses visant à la rationaliser, dont une qui l'attribue aux propriétés d'interaction du milieu chiral avec la lumière polarisée circulairement, en particulier aux différents dichroïsmes circulaires, d'absorption [113] ou de photoélectrons [114].

L'objectif des études réalisées dans ce chapitre est d'utiliser le dichroïsme circulaire de photoélectrons afin d'obtenir des informations structurales sur les molécules étudiées. En ligne de mire se situent des expériences de dynamiques résolues en temps, à l'instar de ce qui est développé avec le dichroïsme circulaire d'absorption en phase condensée [115]. Il s'agit d'utiliser un dispositif pompe-sonde avec une impulsion sonde ionisante polarisée circulairement. De récentes expériences ont d'ailleurs mis à profit ce schéma afin de suivre la disparition du caractère chiral d'une molécule organique, en l'occurrence le passage d'un atome de carbone tétraédrique à un carbone trigonal dans la molécule de iodobutane lors de la photodissociation de la liaison carbone-iode [116]. Dans cet exemple, la sonde chirale est utilisée afin de déterminer à la fois la cinétique de rupture de la liaison chimique, mais aussi celle du mouvement tridimensionnel des groupements rattachés au carbone trigonal. Il s'agit d'un bel exemple illustrant le fait que les perspectives de découverte grâce au PECD ne s'arrêtent pas aux seules molécules chirales.

6.1 Description du PECD

6.1.1 Origine du PECD

Dans le cas de la photoionisation d'une molécule quelconque, la distribution d'émission du photoélectron dépend de la diffusion du paquet d'onde électronique dans le potentiel de l'ion moléculaire.

5. Cette nomenclature s'appuie sur le descripteur stéréochimique du dernier carbone asymétrique de la chaîne carbonée, celle-ci étant numérotée à partir du groupement carbonyle (dans le cas des sucres) ou carboxylique (dans le cas des acides aminés) [104].

laire⁶. Lorsque l'ionisation est déclenchée par une lumière polarisée, la polarisation du champ joue sur la diffusion du paquet d'onde. Dans le cas d'un rayonnement polarisé circulairement, on définit alors le «dichroïsme circulaire en distribution angulaire» (CDAD de *Circular Dichroism in Angular Distributions* en anglais) :

$$CDAD = \frac{I_{CG}(\theta) - I_{CD}(\theta)}{I_{CG}(\theta) + I_{CD}(\theta)} \quad (6.1)$$

où θ désigne l'angle de diffusion de l'électron avec le laser incident dans le plan contenant le faisceau laser et le faisceau moléculaire (plan (XY) sur la figure 6.3 à droite). $I_{CG}(\theta)$ et $I_{CD}(\theta)$ renvoient à la section efficace d'ionisation en fonction de θ respectivement par un champ polarisé circulaire gauche et par un champ polarisé circulaire droit [117]. Les valeurs de CDAD peuvent être élevées pour des molécules orientées bien que non chirales comme le monoxyde de carbone CO, de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents selon l'orientation [118]. Lorsque l'on moyenne le CDAD sur toutes les orientations possibles d'une molécule aléatoirement orientée⁷, la grandeur obtenue est le PECD. Cette nouvelle grandeur est non nulle uniquement dans le cas de molécules chirales non racémiques.

Pour visualiser cela, il est possible de revenir à la caractérisation d'une molécule chirale : il s'agit d'une molécule non superposable à son image dans un miroir plan. Si cela est vrai pour la molécule, alors cela est vrai pour son potentiel moléculaire. On en déduit que pour une molécule achirale, son potentiel moléculaire est certes anisotrope, mais superposable à son image dans un miroir. En considérant une distribution de molécules aléatoirement orientées⁸, pour toute orientation A figure une autre molécule d'orientation A' elle-même image miroir de l'orientation A. Ainsi l'anisotropie du potentiel moléculaire est moyennée sur toutes les orientations possibles et la valeur du PECD est ramenée à zéro. Maintenant si nous considérons une molécule chirale d'une forme énantiomère

6. Les longueurs d'onde de De Broglie d'électrons d'énergie cinétique 0,5 eV (énergie cinétique lors de l'arrivée sur le détecteur) et 4 eV (énergie cinétique afin de quitter le potentiel moléculaire coulombien) sont respectivement de 2,0 et 0,69 nanomètres ce qui est de l'ordre de grandeur de la taille des molécules étudiées et permet d'imprimer à la diffusion de l'électron la forme du potentiel moléculaire.

7. Attention, le terme «aléatoirement orientée» renvoie ici à un ensemble de molécules pour lesquelles les repères qui fixent les géométries des molécules sont distribués aléatoirement dans l'espace. Cela ne renvoie pas à une molécule qui aurait été orientée selon une direction choisie de manière aléatoire.

8. cf. note précédente

donnée, son potentiel moléculaire n'est plus superposable à son image par un miroir plan donc la moyenne sur toutes les orientations possibles ne renvoie plus à un potentiel moléculaire isotrope. On obtient donc un PECD différent de zéro.

De la même manière que deux formes énantiomères sont images l'une de l'autre dans un miroir, leurs potentiels moléculaires sont images l'un de l'autre dans un miroir et la valeur du PECD tombe à zéro si l'on étudie un racémique. En outre, par symétrie, le PECD d'une molécule énantiomériquement pure est exactement l'opposé de celui de son énantiomère pur.

6.1.2 Formalisme

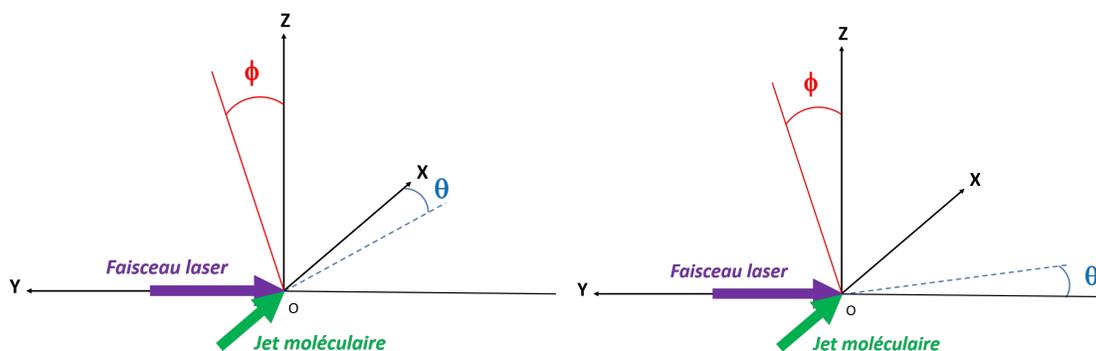


FIGURE 6.3 – Espace muni des axes X, Y et Z avec les angles θ dans le plan (XY) et ϕ dans le plan (ZY). A gauche dans la configuration de polarisation linéaire, θ est l'angle d'émission avec la direction de polarisation du laser, portée par l'axe X. A droite dans la configuration de polarisation circulaire, θ est l'angle d'émission avec la direction de propagation du laser, portée par l'axe Y dans le sens des Y négatifs.

Dans le repère représenté à droite sur la figure 6.3, l'expression générale de la distribution angulaire est donnée par :

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{L=0}^{L_{max}} \sum_{M=-L}^{+L} \beta_{LM} Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (6.2)$$

Dans le cas d'un laser polarisé circulairement, la distribution est de symétrie cylindrique d'axe Y, ce qui permet à nouveau de supprimer la dépendance en ϕ et de retrouver pour une transition à N photons :

$$I(\theta, \phi) \propto \sum_{L=0}^{2N} \beta_L P_L(\cos(\theta)) \quad (6.3)$$

Contrairement au cas d'une polarisation linéaire abordé dans la partie 3.1.4.1, l'angle θ désigne l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la direction de propagation du laser (voir figure 6.3). En 1976, Burke Ritchie démontra que pour une transition à un photon polarisé circulairement, le terme β_1 qui s'annulait dans le cas d'une polarisation linéaire (voir partie 3.1.4.1) peut prendre une valeur différente de zéro dans le cas de molécules chirales [23]. On obtient alors dans ce cas particulier :

$$I(\theta) = b_0^{\{p\}} P_0(\cos(\theta)) + b_1^{\{p\}} P_1(\cos(\theta)) + b_2^{\{p\}} P_2(\cos(\theta)) \quad (6.4)$$

avec $b_1^{\{p\}} \neq 1$. Les coefficients $b_i^{\{p\}}$ dépendent explicitement de la polarisation p ($p = \pm 1$ correspondent aux polarisations circulaires gauche et droite et $p = 0$ correspond à une polarisation linéaire). Par ailleurs, Ivan Powis a montré que [119] :

$$b_0^1 = b_0^{-1} \quad (6.5)$$

$$b_1^0 = 0 \quad (6.6)$$

$$b_1^1 = -b_1^{-1} \quad (6.7)$$

$$b_2^{\pm 1} = -\frac{1}{2} b_2^0 \quad ^9 \quad (6.8)$$

Parmi les trois termes $b_i^{\{p\}}$ ci-dessus, seul $b_1^{\{p\}}$ dépend du caractère gauche ou droit de la polarisation circulaire. Le dichroïsme se déduit de la différence

$$I_{PECD}(\theta) = I_{CG}(\theta) - I_{CD}(\theta) = 2b_1^{\{+1\}} \cos(\theta) \quad (6.9)$$

b_1 est appelé paramètre dichroïque. Le signal de PECD varie donc avec le cosinus de l'angle θ ce

9. b_2^0 est parfois noté β et appelé *paramètre d'anisotropie* en référence à l'anisotropie constatée en lumière polarisée rectilignement (voir équation 3.26).

qui indique une anisotropie maximale dans la direction de propagation du faisceau. Les premières mesures de PECD remontent au début des années 2000 [24] sur le bromocamphre sur faisceau synchrotron à une énergie de photon de 16,2 eV.

6.1.3 Sensibilité du PECD

Le PECD est un effet purement dipolaire électrique, contrairement au dichroïsme circulaire d'absorption qui est un effet de couplage entre le terme dipolaire électrique et le terme dipolaire magnétique [23, 119]. Cela signifie que son intensité est bien supérieure à celle du dichroïsme circulaire d'absorption, le rendant observable en phase gazeuse. Des mesures jusqu'à 32% d'asymétrie d'émission ont été réalisées sur l'épichlorohydrine à une énergie de photon de 11,5 eV sur faisceau synchrotron [120]. Cette sensibilité a également servi à mesurer avec précision l'excès énantiomérique d'un échantillon de fenchone en phase gazeuse [121], ce qui n'est pas possible avec des techniques spectroscopiques non sensibles à la chiralité telles que la spectrométrie de masse.

D'autre part, la sensibilité à la diffusion sur le potentiel moléculaire entraîne une sensibilité du signal PECD au niveau vibrationnel, visible sur faisceau synchrotron [122, 123]. En outre, la bonne sensibilité du PECD lors d'ionisations d'états excités ouvre la voie aux déterminations de structures en temps réel [123, 124].

6.1.4 Dichroïsme circulaire en régime multiphotonique

Le développement de la sous-section précédente peut être étendu au cas d'une ionisation multiphotonique à N photons [125] à partir de l'expression :

$$I_{\{p\}}(\theta) = 1 + \sum_{L=1}^{2N} b_L^{\{p\}} P_L(\cos(\theta)) \quad (6.10)$$

Les coefficients b_i pairs sont identiques pour une polarisation circulaire gauche ou droite [126] et donc l'expression du PECD s'écrit :

$$I_{PECD}(\theta) = I_{CG}(\theta) - I_{CD}(\theta) = \sum_{k=1}^N 2b_{2k-1}^{\{+1\}} P_{2k-1}(\cos(\theta)) \quad (6.11)$$

| Molécule | E_I | Etude | Energie de photon | Configuration REMPI |
|----------------|---------|---|-------------------|------------------------|
| Fenchone | 8,7 eV | <i>Lux et al., 2012</i> [127] | 3,12 eV | [2+1] (6,24 + 3,12) eV |
| Fenchone | 8,7 eV | <i>Lux et al., 2016</i> [129] | 3,12 eV | [2+2] (6,24 + 6,24) eV |
| Camphre | 8,6 eV | <i>Lux et al., 2012</i> [127] | 3,12 eV | [2+1] (6,24 + 3,12) eV |
| Camphre | 8,6 eV | <i>Lehmann et al., 2013</i> [128] | 2,95 eV | [2+1] (5,90 + 2,95) eV |
| Camphre | 8,6 eV | <i>Lux et al., 2016</i> [129] | 3,12 eV | [2+2] (6,24 + 6,24) eV |
| Norcamphre | 9,2 eV | <i>Lux et al., 2016</i> [129] | 3,12 eV | [2+2] (6,24 + 6,24) eV |
| Limonène | 8,5 eV | <i>Rafiee Fanood et al., 2015</i> [130] | 2,95 eV | [2+1] (5,90 + 2,95) eV |
| Limonène | 8,5 eV | <i>Beaulieu et al., 2016</i> [131] | 3,03/3,10/3,14 eV | [2+1] |
| Méthylloxirane | 10,3 eV | <i>Rafiee Fanood et al., 2014</i> [132] | 2,95 eV | [3+1] (8,85 + 2,95) eV |

TABLE 6.1 – Récapitulatif des configurations REMPI dans lesquelles un signal REMPI-PECD a été observé expérimentalement. Les formules topologiques des molécules sont présentées figures 6.4 et 6.5.

En régime multiphotonique, le phénomène de PECD a été observé via des processus REMPI (*Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization*), c'est-à-dire des processus impliquant des états résonants intermédiaires. La première observation de REMPI-PECD avec un laser femtoseconde a été faite en 2012 par Lux *et al.* [127], sur le camphre et la fenchone en utilisant une source à 398 nm. Les potentiels d'ionisation étant respectivement de 8,6 et 8,7 eV, l'état résonant est atteint par absorption de 2 photons, et un troisième photon provoque l'ionisation, dans un schéma [2+1] pour les deux molécules. L'énergie totale de 3 photons à 398 nm est de 9,35 eV.

Une échelle de mesure quantitative d'un tel phénomène est introduite en 2013 par Lehmann *et al.* [128] :

$$MP_{PECD}(E) = \frac{1}{b_0(E)}(2b_1(E) - \frac{1}{2}b_3(E) + \frac{1}{4}b_5(E) - \frac{5}{32}b_7(E)...) \quad (6.12)$$

MP_{PECD} désigne le PECD observé en régime multiphotonique, dont le REMPI-PECD est un cas particulier. Celui-ci a été observé en diverses configurations présentées dans le tableau 6.1.

Le REMPI-PECD peut dépendre grandement de la nature de l'état résonant (étude de la fenchone [2+1] [133]) ou bien y être peu sensible (étude du limonène [2+1] [131]).

Une étude théorique effectuée par Dreissigacker et Lein en 2014 prédit un signal MP-PECD même sans état résonant intermédiaire [134]. Néanmoins, à notre connaissance, aucune observation expérimentale n'a été faite à ce jour de MP-PECD sans implication d'un état résonant intermédiaire.

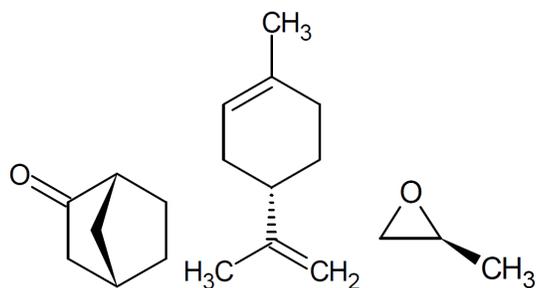


FIGURE 6.4 – Formules topologiques du norcamphre (à gauche), du limonène (au centre) et du méthyloxirane (à droite).

Enfin, un des aspects inaccessibles des études avec lasers femtoseconde réside dans la dépendance vibrationnelle du signal REMPI-PECD. La largeur spectrale des lasers femtoseconde ne permet pas d’acquérir cette résolution vibrationnelle, et donc de conclure à la dépendance ou l’indépendance vibrationnelle du signal REMPI-PECD. Il est alors bienvenu d’étudier ce signal avec des sources lasers avec une meilleure résolution spectrale comme les lasers nanoseconde [135].

Etant donné le faible nombre de systèmes chiraux dans lesquels du MP-PECD a été observé à ce jour, la première étape des études présentées a consisté à essayer de reproduire les résultats dans le camphre et la fenchone, avant de s’intéresser à d’autres molécules.

6.2 Etude de la fenchone et du camphre

Comme indiqué dans la partie précédente, ces deux molécules de la famille des terpènes font partie des rares systèmes pour lesquels un signal REMPI-PECD a été observé. Ils ont donc fait l’objet de multiples études, expérimentales mais aussi théoriques [136, 137]. Leurs représentations topologiques sont présentées figure 6.5.

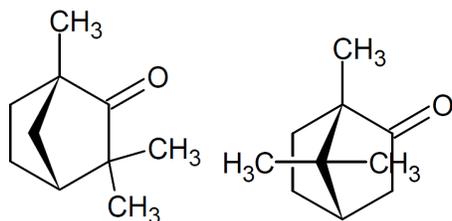


FIGURE 6.5 – Formules topologiques de la fenchone (à gauche) et du camphre (à droite).

Dans un premier temps, l’étude de la fenchone par ionisation [2+1] à l’aide de la deuxième

harmonique de la fréquence fondamentale a été réalisée (pour la formation de la 2e harmonique voir la partie 3.3.2). Avant l'arrêt du serveur LUCA, l'étude de la fenchone et du camphre sur agrégats d'argon a pu être abordée. Les échantillons utilisés sont

- Fenchone commerciale (1R)-(-)-Fenchone *Sigma Aldrich 196436*, $\geq 98\%$.
- Camphre commercial (1R)-(+)-Camphre *Sigma Aldrich 857300*, 98% . Les signes - et + sont associés au sens de rotation du plan de polarisation d'une lumière polarisée linéairement à la traversée de ces échantillons : - signifie lévogyre et + signifie dextrogyre.

6.2.1 Fenchone

Au cours de ces travaux, nous avons observé pour la fenchone un signal PECD à 400 nm. Les études de PECD statique à 266 nm n'ont pas été concluantes. Une image illustrant l'asymétrie arrière (le laser venant de la droite de l'image) pour l'énantiomère R de la fenchone est présentée figure 6.6.

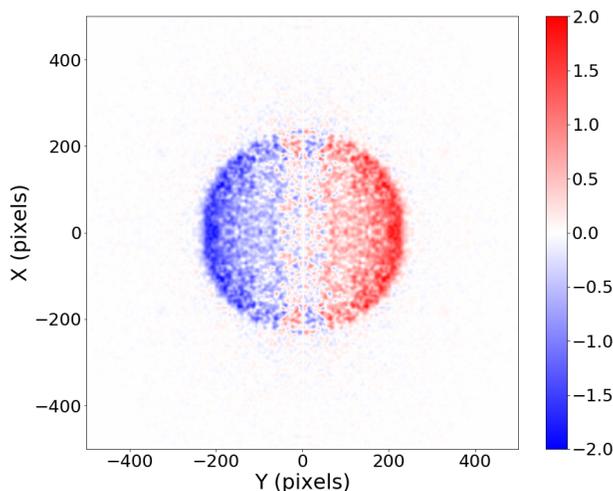


FIGURE 6.6 – Image correspondant à la différence entre le signal détecté pour une polarisation circulaire gauche et celui détecté pour une polarisation circulaire droite pour la 1R-(-)Fenchone.

Suite à l'inversion d'Abel, l'analyse selon une base de polynômes de Legendre est présentée figure 6.7.

On observe autour de 0.5 eV une inversion nette du coefficient du polynôme $P_1(\cos(\theta))$ (représenté en orange) lorsque l'on passe d'une polarisation circulaire gauche à une polarisation circulaire

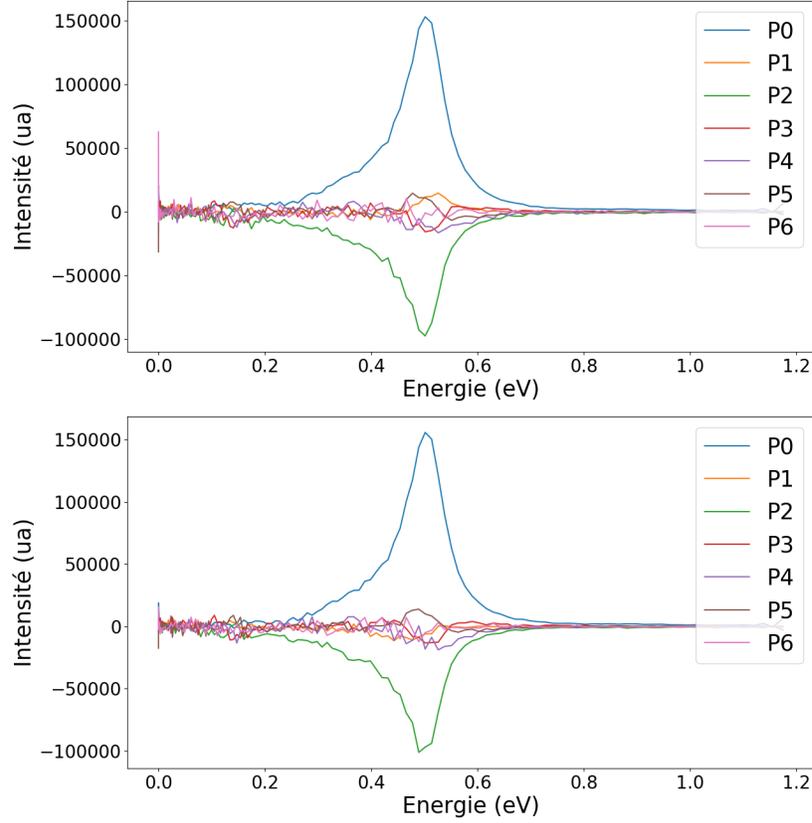


FIGURE 6.7 – Tracé du poids des différentes composantes des polynômes de Legendre pour la polarisation circulaire gauche (en haut) et circulaire droite (en bas) pour la 1R(-)Fenchone.

droite. Les autres polynômes impairs, $P_3(\cos(\theta))$ et $P_5(\cos(\theta))$, ne changent pas de signe, suggérant que le signal PECD est porté de manière prépondérante par le coefficient de $P_1(\cos(\theta))$. Cela est à mettre en relations aux travaux de Lux *et al.* en 2012 [127], pour lesquels la variation des coefficients des polynômes de Legendre prise à 0.56 eV est nettement moins marquée sur P_3 que sur P_1 : de 1.7 à -0.5 sur P_3 pour les deux polarisations ; contre des valeurs de 2.4 et -6.0 sur P_1 . La variation est pratiquement inexistante sur P_5 (de 0.2 à 0.0). Notons également que les études de ce même groupe en 2016[129] font état d'un ordre de grandeur de différence entre la composante de P_1 et les composantes de P_3 et P_5 dans la (-)fenchone et la (+)fenchone ionisée par une radiation polarisée circulairement gauche, ce qui semble corroborer les observations présentées ici.

6.2.2 Camphre

Au cours de ces études, nous ne sommes pas parvenus à observer un signal PECD statique avec la molécule de camphre à 266 nm. L'ionisation à 266 nm est une ionisation à deux photons pour laquelle l'énergie apportée au système est identique à celle de l'ionisation par 3 photons à 400 nm. La principale différence réside dans le fait que l'état résonant atteint par deux photons à 400 nm n'est plus accessible à 266 nm. Par un oubli regrettable, nous n'avons pas effectué d'expériences à 400 nm pour la molécule de camphre après lesquelles nous aurions pu comparer les deux processus dans des conditions expérimentales similaires.

6.2.3 Fenchone et camphre sur agrégats d'argon

Suite à l'observation d'un signal PECD sur la molécule de fenchone en régime multiphotonique [2+1], nous avons entrepris d'étudier l'anisotropie d'émission de la fenchone et du camphre lorsque ces molécules sont déposées sur des agrégats d'argon, toujours suite à une irradiation à 400 nm.

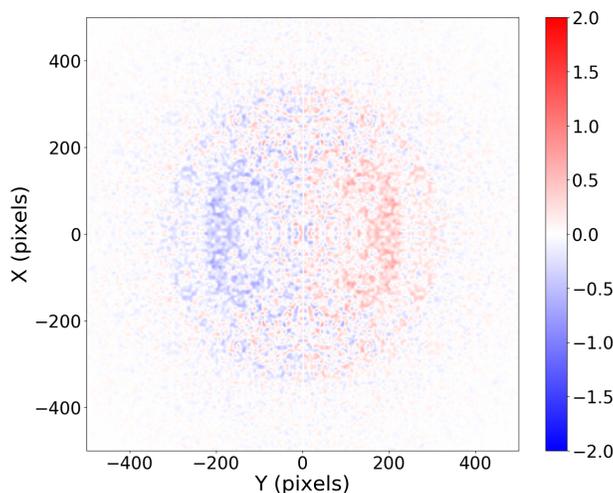


FIGURE 6.8 – Image correspondant à la différence entre le signal détecté pour une polarisation circulaire gauche et celui détecté pour une polarisation circulaire droite pour la 1R-(-)Fenchone déposée sur agrégats d'argon.

En figure 6.8 est présentée l'image différence entre les deux polarisations pour l'échantillon de (1R)-(-)fenchone déposée sur agrégats d'argon. En complément de l'asymétrie déjà observée pour la fenchone libre, il est possible de distinguer une asymétrie à des énergies cinétiques de photoélectron

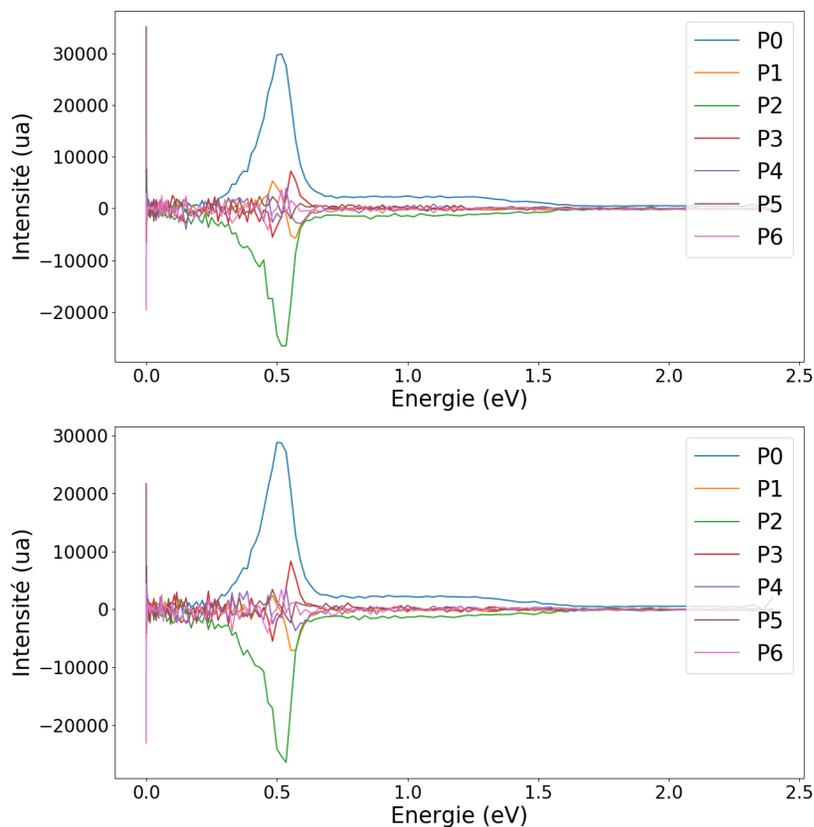


FIGURE 6.9 – Tracé du poids des différentes composantes des polynômes de Legendre pour la polarisation circulaire gauche (en haut) et circulaire droite (en bas) pour la 1R(-)Fenchone déposée sur agrégats d'argon.

supérieures.

L'orbitale la plus haute occupée de la fenchone déposée sur agrégats voit son niveau d'énergie évoluer lorsqu'elle est déposée sur agrégat : son énergie est plus élevée que l'orbitale la plus haute occupée de la fenchone libre, car l'ion formé sur agrégat est davantage stabilisé que ne l'est l'ion libre (par interactions de Van der Waals de type London au sein de l'agrégat). Il est donc attendu qu'une asymétrie concernant la fenchone déposée sur agrégats se situe à des énergies cinétiques de photoélectrons supérieures à celles de la fenchone libre. C'est ce qui est observé figure 6.8.

Cependant, l'analyse des composantes des polynômes de Legendre ne permet pas d'observer un changement de signe d'un ou plusieurs polynômes d'ordre impairs (voir figure 6.9).

Ainsi, il est probable que suite aux modifications des niveaux d'énergie de la fenchone libre par rapport à la fenchone déposée sur agrégat, l'état résonnant permettant l'ionisation $[2+1]$ de la

fenchone libre ne soit plus accessible par absorption de 2 photons à 400 nm. L'absence d'état résonant intermédiaire empêcherait un processus ionisant résonant de type REMPI, rendant l'observation de signal MP-PECD incertaine.

En parallèle, nous n'avons pas détecté de PECD au cours des études de camphre sur agrégats en irradiation à 400 nm.

6.3 Etude de molécules diverses

6.3.1 Etude d'un ligand chiral

D'autres molécules chirales ont été étudiées, sans qu'un signal PECD ne soit observé. Cette section montre l'étude des racémiques correspondants. Dans un premier temps, la molécule de binaphthol, parfois appelée BINOL, a été étudiée. Cette molécule est fréquemment utilisée, soit directement en tant que ligand chiral, soit en tant que précurseur du BINAP, autre ligand chiral très largement utilisé (par exemple dans l'hydrogénation asymétrique de Noyori, récompensée par le Prix Nobel de chimie en 2001).

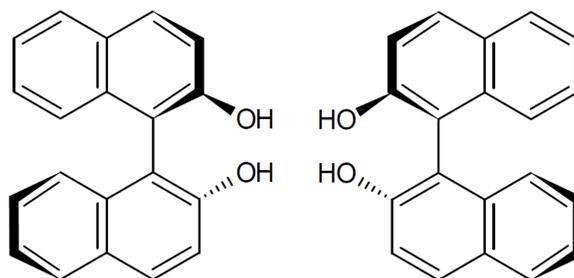


FIGURE 6.10 – Structure des deux énantiomères du binaphthol. Cette molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir plan : elle présente une chiralité dite *axiale*.

La structure du binaphthol est présentée figure 6.10. La rotation autour de la liaison C-C reliant les deux systèmes aromatiques est bloquée en raison de l'encombrement stérique des groupements hydroxyle, donnant lieu à une chiralité axiale. Les deux composés de la figure 6.10 sont dit *atropoisomères*, du grec *atropos* qui signifie «qui ne tourne plus».

Les échantillons commerciaux utilisés sont les suivants :

- 1,1'-bi(2-naphthol) *Sigma Aldrich 104655*, produit racémique.

- (S)-(-)-1,1'-bi(2-naphtol) *Sigma Aldrich 246956*, 99 %.

- (R)-(+)-1,1'-bi(2-naphtol) *Sigma Aldrich 246948*, 99 %.

Le binaphtol est introduit dans la chambre d'interaction à partir d'une pastille dans un four (voir partie 1.2.1.2). La température est maintenue à 150 °C au cours de l'acquisition.

Dans un premier temps, des mesures pompe-sonde à 266/800 nm sont effectuées afin de déterminer si une dynamique pourrait être sondée via l'évolution d'un signal PECD sur un énantiomère pur. L'impulsion pompe à 266 nm provoque une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sur les noyaux aromatiques. En solution, l'observation d'une relaxation a été réalisée par dichroïsme circulaire d'absorption résolue en temps : elle dépend de la nature du solvant, dans l'éthanol elle s'effectue en 100 picosecondes, dans l'éthylène glycol elle est observable à des échelles de temps plus élevées, suggérant un effet favorable du caractère protique du solvant [115]. Ici, l'absence de solvant dans les expériences menées en phase gazeuse fait émerger deux temps de décroissance l'un beaucoup plus court de 165 ± 10 fs et le second à la même échelle, de 140 ± 10 ps. Ce deuxième temps est attribué à la relaxation observée de l'excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ observée en solution.

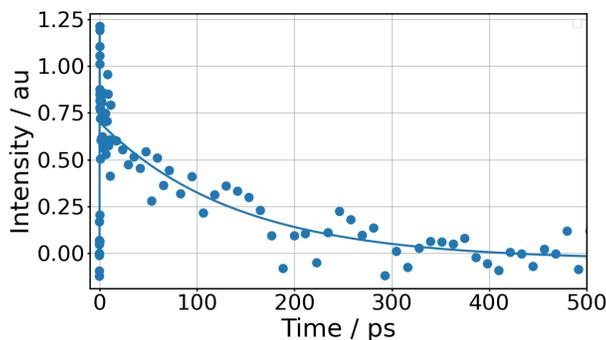


FIGURE 6.11 – Déclin du signal total d'ion parent binaphtol suite à l'irradiation à 266 nm.

Les spectres de temps de vol acquis en fonction du délai pompe-sonde ont été interprétés à l'aide d'un modèle simple : $A + h\nu \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, avec A, B, C et D espèces ionisables par l'impulsion sonde. Les formations de C à partir de B et de D à partir de C se font aux temps de décroissance déterminés précédemment. La figure 6.12 présente les résultats du modèle, sous forme de spectres attribués aux espèces A, B, C et D.

Avant que le système n'ait absorbé l'impulsion pompe à 266 nm, les espèces détectées par le

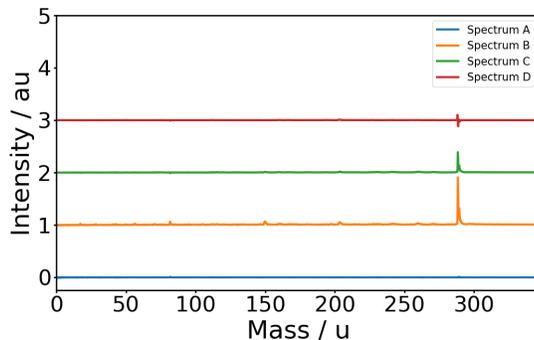


FIGURE 6.12 – Spectres de temps de vol enregistrés lors des expériences résolues en temps effectuées sur *proc1*.

spectromètre de temps de vol sont représentées par le spectre A. Nous pouvons constater qu’aucun signal ne parvient au détecteur avant qu’une absorption à 266 nm ne s’effectue. Le spectre B représente le signal détecté après absorption d’un photon à 266 nm, montrant l’apparition d’un pic à 286 $g.mol^{-1}$, correspondant à l’ion parent majoritaire. Des pics peu intenses montrent qu’un processus de fragmentation intervient mais qu’il demeure largement minoritaire. Le spectre C, correspondant à l’espèce détectée après le premier temps de déclin, montre seulement la présence de l’ion parent, qui est encore ionisé par l’impulsion sonde mais avec une efficacité moindre que celle d’avant le premier déclin. Enfin, le spectre D représentatif de l’espèce formée après le deuxième déclin montre une présence faible de l’ion parent, dont l’ionisation par l’impulsion sonde se fait moins efficacement, illustrant ainsi son retour progressif à l’état fondamental.

Des études de PECDD statique à 400 nm ont été réalisées sur le R-binaphtol. L’ionisation est à 3 photons. A notre connaissance, il n’y a pas d’état intermédiaire à 3,1 eV ou 6,2 eV au-dessus du niveau le plus haut occupé, ce qui ne permet pas de réaliser un REMPI [2+1]. Aucun signal PECDD n’a été détecté.

6.3.2 Expériences préliminaires sur un système prochiral

Les perspectives des expériences résolues en temps de PECDD permettent d’envisager d’observer l’apparition ou la disparition d’un centre chiral au suivi du signal PECDD. La création ou la disparition d’un centre chiral peut être effectuée photochimiquement. Par exemple, la liaison carbone-iodure offre

d'intéressantes perspectives : l'irradiation à 266 nm peuple un état excité dissociant ce qui a été mis à profit dans les premières expériences de PECD résolues en temps [116]. Il existe d'autres manières de supprimer ou créer un centre chiral par voie photochimique. Dans cette section, nous nous intéressons à un type de réactions chimiques particuliers : les réactions péricycliques. Ce sont des réactions qui se font par mécanisme concerté, c'est-à-dire que tous les mouvements électroniques impliqués dans l'établissement ou la rupture de liaisons chimiques se font simultanément. Ces réactions peuvent être déclenchées thermiquement ou photochimiquement. Leur principal intérêt en synthèse organique réside dans leur stéréosélectivité, qui change selon que l'énergie est apporté au système par voie thermique ou par voie photochimique. Cette sélectivité est rationalisée par les règles de Woodward-Hoffmann impliquant les orbitales moléculaires [13], valant le prix Nobel de chimie à Roald Hoffmann en 1981 (partagé avec Ken'ichi Fukui), Robert Woodward étant décédé alors.

Il existe trois types de réactions péricycliques : les cycloadditions, les électrocyclisations et les transpositions sigmatropiques. Les études en phase gazeuse à l'aide de jet moléculaire excluent l'étude de réactions à deux réactifs, telles que les cycloadditions. En revanche les deux autres types sont des réactions monomoléculaires. D'autre part, il existe une classe de composés photochromes¹⁰, les dithienyléthènes, dont le photochromisme intervient suite à une électrocyclisation par voie photochimique (et à une rétro-électrocyclisation pour le retour à la forme initiale). Cette classe de composés est l'objet de nombreuses études [138]. Ils sont en effet de bons candidats au stockage optique de l'information, grâce à leur irréversibilité thermique, c'est-à-dire la stabilité chimique des deux formes photochromes ; et grâce à leur résistance à la fatigue, c'est-à-dire leur aptitude à pouvoir passer d'une forme à l'autre un grand nombre de fois sans se dégrader.

Certaines équipes de recherche sont parvenues à synthétiser des composés de cette famille chiraux [139, 140]. Alors que l'équipe Dyr a commencé à étudier la photoconversion de composés dithienyléthènes [141], il est apparu que le phénomène de PECD pouvait être une sonde inédite de la dynamique ultrarapide de photoconversion.

En collaboration avec Takuya Nakashima, assistant professeur au *Nara Institute of Science and Technology* (NAIST), nous avons d'abord travaillé sur un composé prochiral (c'est-à-dire pouvant

10. Composés photochromes : composés changeant de spectre d'absorption UV-Visible suite à une irradiation

mener à l'obtention de molécules chirales en une étape de synthèse), noté *proc1* dans la suite, afin de trouver les conditions opératoires adéquates avant d'envisager de travailler sur des composés chiraux dérivés de ce composé prochiral. La structure de *proc1* est présentée en figure 6.13 et sera noté *proc1*. L'électrocyclisation et la rétro-électrocyclisation a été étudiée auparavant par le groupe du NAIST [142].

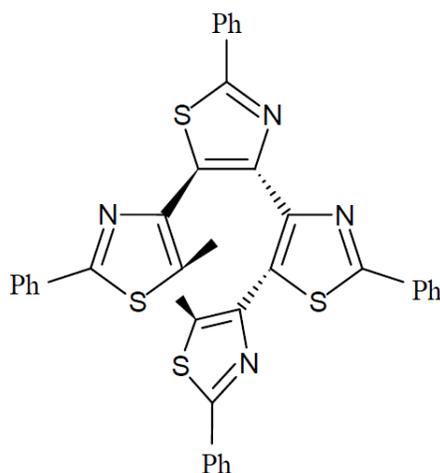


FIGURE 6.13 – Structure du composé prochiral étudié au cours de cette thèse.

La rétro-électrocyclisation s'effectue également par voie thermique, mais dans le cas de *proc1*, le temps de demi-vie dans la forme cyclisée est de 24 jours dans l'acétonitrile [142]. L'impulsion pompe est réglée à 266 nm, de sorte à déclencher l'électrocyclisation, autrement dit la réaction dans le sens de formation du cycle [143]. Le rendement est de 0.55 à 334 nm, avec une absorption maximale à 312 nm.

Au cours des premières expériences, un chauffage à partir d'une pastille est réalisé, mais seulement de petits fragments se retrouvaient en phase gazeuse. En effet, jusqu'à 250 °C, aucun ion parent n'est détecté. Dans le but de ne pas dégrader l'isolant thermique, un autre montage a donc été réalisé, impliquant l'utilisation d'un laser de désorption *Continuum Minilite*. En bref, un laser nanoseconde d'énergie par impulsion 1,5 mJ à 532 nm non focalisé irradie une pastille de graphite contenant *proc1*. L'irradiation est déclenchée avec l'ouverture de la vanne pulsée (décrite en partie 1.2.1.3). Cette pastille subit un mouvement de rotation-translation de sorte qu'elle est irradiée sur des zones différentes au cours du temps. Cette technique permet un meilleur refroidissement de

la pastille. Après irradiation, la molécule se désorbe et est emportée par le jet de gaz pour être injectée dans la chambre d'interaction via la technique de jet moléculaire. Les éventuels ions formés après irradiation par le laser de désorption ne parviennent pas dans la zone d'interaction du fait de la présence des champs électrostatiques forts dans la chambre d'interaction.

Des premières mesures ont mené à étudier des spectres de temps de vol en fonction du délai pompe-sonde. La détermination des constantes de relaxation est présentée figure 6.14. Le temps de déclin de l'ion parent représenté figure 6.14 est de 835 ± 20 femtosecondes et correspond à la réaction d'électrocyclisation dans le sens de fermeture du cycle.

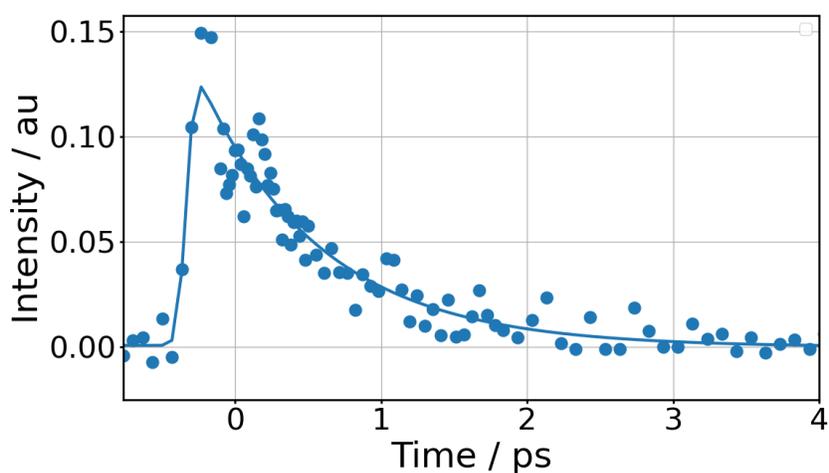


FIGURE 6.14 – Déclin du signal total correspondant à l'ion parent de *proc1*.

A l'aide de cette constante, les spectres de temps de vol résolues en temps ont été interprétés à l'aide d'un modèle simple analogue à celui décrit pour le binaphtol : $A + h\nu \rightarrow B \rightarrow C$, avec A, B et C espèces ionisables par l'impulsion sonde. Ce modèle permet de s'assurer de l'espèce chimique à l'origine du déclin : la molécule ou un fragment. Les résultats sont présentés en figure 6.15.

Avant que le système n'ait absorbé l'impulsion pompe à 266 nm, les espèces détectées par le spectromètre de temps de vol sont représentées par le spectre A. Nous pouvons constater qu'aucun signal ne parvient au détecteur avant qu'une absorption à 266 nm ne s'effectue. Le spectre B représente le spectre de l'espèce détectée après absorption d'un photon à 266 nm, montrant l'apparition d'un pic à $666,9 \text{ g.mol}^{-1}$, correspondant à l'ion parent majoritaire ; et deux pics minoritaires, l'un à 175 g.mol^{-1} qui correspond à $C_{10}H_8NS$ et l'autre un peu plus faible à 199 g.mol^{-1} attribué à

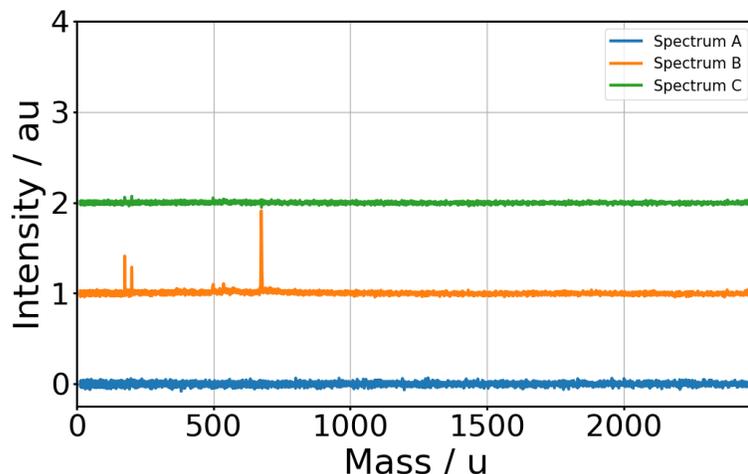


FIGURE 6.15 – Spectres de temps de vol enregistrés lors des expériences résolues en temps effectuées sur *proc1*.

$C_{12}H_8NS$. Enfin, le spectre C correspondant à l'espèce détectée à la fin du déclin, montre qu'aucun composé n'est ionisable à la fin de la dynamique, suggérant le retour à l'état fondamental de l'ion parent. Les autres fragments du spectre B se retrouvent soit à leur état fondamental, soit à un état électronique trop bas pour pouvoir être ionisé.

En conclusion, l'expérience a permis de découvrir des conditions viables pour l'étude du composé *proc1*. L'utilisation du laser de désorption permet de s'affranchir de la dégradation constatée lors du chauffage de l'échantillon. Afin de poursuivre cette étude, il serait intéressant d'étudier la réaction d'électrocyclisation dans des composés dérivés de *proc1* avant de les sonder avec une sonde polarisée circulairement, pour voir si cette dynamique peut être suivie par l'intermédiaire du signal PECD.

6.4 Conclusion

Malgré des essais répétés pour observer une anisotropie dans le sens de propagation du laser sur divers systèmes chiraux, les études menées au cours de ce chapitre n'ont pas abouti à des résultats nouveaux. Les difficultés rencontrées avec les sources laser utilisées sont dues à la difficulté d'obtenir du signal PECD en régime multiphotonique, seul moyen d'ioniser au vu des énergies de photon disponibles. Des conditions d'expériences ont néanmoins été déterminées pour un composé

prochiral effectuant une réaction d'électrocyclisation à l'échelle de la centaine de femtosecondes. Des expériences résolues en temps sur des dérivés chiraux constituent une perspective intéressante à cette étude.

En parallèle, les études PECD en régime monophotonique sur faisceau synchrotron sont nombreuses et concernent un nombre élevé de systèmes chiraux [24, 117, 144]. Les études MP-PECD ne concernent actuellement que des systèmes pour lesquelles le PECD fait suite à une REMPI. Devant les difficultés expérimentales à observer du MP-PECD sans transition résonante, l'apport de nouvelles études théoriques complémentaires à celle de Dreissigacker et Lein [134] est indispensable pour déterminer des conditions d'observations précises de MP-PECD sans états résonants intermédiaires.

D'autre part, l'observation de REMPI-PECD concerne aujourd'hui un nombre extrêmement réduit de systèmes chiraux en comparaison à la diversité chimique. L'obstacle à ces études avec des lasers femtoseconde pourrait résider dans la largeur de la bande spectrale d'émission, bien plus large que celle de la lumière produite en synchrotron. En conséquence, dans l'hypothèse où l'observation d'un signal PECD est sensible à la distribution vibrationnelle, il serait logique de rencontrer de telles difficultés avec des sources ne permettant pas d'ioniser un niveau vibrationnel spécifique.

Il est donc nécessaire de regarder au préalable la dépendance vibrationnelle du signal REMPI-PECD. A titre d'exemple, l'étude [2+1] de la fenchone mentionnée dans ce chapitre a fait l'objet d'une étude expérimentale récente montrant une indépendance en fonction du niveau vibrationnel du signal PECD à l'aide d'un laser nanoseconde [135]. Dans leur étude sur le limonène [131], Beau-lieu *et al.* avaient aussi conclu à une indépendance du signal en fonction du niveau vibrationnel. Cependant, ces résultats concernent des molécules pour lesquelles le REMPI-PECD a été observé expérimentalement donc ils ne peuvent pas être corrélés à la nature des difficultés d'obtention du signal : en effet les systèmes sans variation du PECD avec le niveau vibrationnel pourraient être les seuls systèmes qui permettent l'observation d'un signal REMPI-PECD avec les lasers femtoseconde. Au vu des perspectives offertes par les lasers femtoseconde pour sonder la matière, cette question mérite que l'on y regarde de plus près.

Chapitre 7

Mesures de délais de photoionisation résolus angulairement

Au cours d'une réaction chimique, mouvements électroniques et mouvements nucléaires s'effectuent selon une certaine séquence pour aboutir finalement au produit de la réaction. L'accès à des impulsions laser ultracourtes de durée de l'ordre de la dizaine de femtosecondes a ouvert la voie à l'étude de dynamiques nucléaires et électroniques ultrarapides intervenant dans des réactions chimiques, aux échelles picoseconde voire femtoseconde (voir partie 3.3.4). Or, l'échelle de temps des mouvements électroniques est l'échelle attoseconde (la durée de révolution d'un électron sur la première orbite de Bohr est de 152 attosecondes). Dès lors, le développement de sources d'impulsions lumineuses à l'échelle attoseconde peut offrir l'opportunité de suivre plus fidèlement les mouvements électroniques, mouvements qui constituent les étapes les plus insaisissables d'une réaction chimique. La possibilité de suivre les dynamiques électroniques attosecondes pourrait à terme permettre une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de réactions chimiques.

A la fin des années 1980, les premières générations d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) dans les gaz ont été faites simultanément à Chicago [16] et au CEA Saclay [17]. Cependant à l'époque, il n'y avait aucun moyen connu de caractériser la durée d'impulsions de la lumière émise, si bien que le mot «attosecond» ne figure dans aucune des deux études précitées. Pourtant, des modèles théoriques proposaient une durée d'émission subfemtoseconde lors de la GHOE dès le début des

années 1990 [145, 146]. La caractérisation temporelle de trains attosecondes issus de GHOE a été réalisée pour la première fois en 2001 au CEA Saclay [18] via l'utilisation d'une méthode interférométrique appelée *RABBIT* : «Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transition» présentée dans la partie 7.1.2. Une autre méthode de mesure, appelée *streaking*, a aussi été développée en 2001 et permet d'accéder à la durée d'impulsions attosecondes uniques [147].

La méthode RABBIT, initialement pensée pour caractériser la structure temporelle d'impulsions à l'échelle attoseconde, est devenue un outil de premier choix pour mesurer les délais de photoionisation, délais qui caractérisent le temps nécessaire à un photoélectron pour s'extraire du potentiel coulombien d'où il provient. Ceux-ci contiennent des informations inédites sur la forme du potentiel atomique ou moléculaire duquel l'électron est arraché. Ainsi, la détermination de délais de photoionisation a fait l'objet d'études diverses : dépendance selon l'orbitale atomique [148], dépendance selon la nature de l'atome [149] ou selon la molécule [150]. De plus, la mesure de délais de photoionisation constitue une sonde de manifestations physico-chimiques variées, comme par exemple la possibilité de phénomène de shake-up [151] ou encore la formation d'état auto-ionisant [152]. Très vite la communauté scientifique a cherché à inclure la résolution angulaire dans ces études, dans le référentiel du laboratoire afin d'étudier la dépendance angulaire des états ionisants sondés [19, 153] ou bien dans le référentiel moléculaire afin d'affiner la description du potentiel atomique/moléculaire [20, 154].

L'étude d'états auto-ionisants dans des systèmes atomiques est une des spécialités de l'équipe de Pascal Salières au LIDYL [155, 156]. Dans le cadre de la thèse de Dominique Platzer, cette équipe a entrepris la construction d'un spectromètre VMI afin d'avoir accès à la dépendance angulaire des délais de photoionisation. Cette dépendance fournit des informations nouvelles sur les corrélations électroniques à l'oeuvre lors de l'excitation d'états auto-ionisants [19, 153].

Dans l'attente de la finalisation du spectromètre, une collaboration avec l'équipe de Lionel Poisson a été entreprise. Le projet collaboratif a pour finalité la mesure de délais de photoionisation résolue angulairement d'agrégats d'argon ainsi que de molécules organiques portées par l'hélium. A ce titre, l'argon atomique et l'hélium atomique ont d'abord été étudiés, avant d'entamer les expériences sur les agrégats d'argon.

7.1 Protocoles de mesures de délais de photoionisation

7.1.1 Principe de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE)

Cette sous-section est une brève introduction à la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Pour une approche exhaustive, le lecteur est invité à consulter le tutoriel [157] et le premier chapitre de [158].

7.1.1.1 Modèle en trois étapes

La focalisation d'un laser d'intensité avoisinant les 10^{14} - 10^{15} $W.cm^{-2}$ dans un jet de gaz conduit à l'émission d'un train d'impulsions lumineuses attosecondes, le train dans son ensemble étant lui structuré à l'échelle femtoseconde. Le phénomène peut être décrit par un modèle semi-classique simple en trois étapes [157, 159] :

- Etape 1 : le champ laser est assez fort pour déformer le potentiel atomique et abaisser la barrière d'ionisation. La barrière devient assez basse pour permettre un passage de l'électron par effet tunnel à travers la barrière.
- Etape 2 : l'électron est quasi-libre et est soumis à la force électrique du champ laser oscillant. Il s'éloigne de l'ion parent. Lorsque le signe du champ électrique s'inverse, l'électron est accéléré vers le noyau de l'atome duquel il vient de sortir.
- Etape 3 : l'électron peut alors se recombiner avec le noyau, émettant une radiation d'une fréquence correspondant à son excès d'énergie².

7.1.1.2 Fréquence de coupure

Spectralement, le train d'impulsions est constitué d'une série d'harmoniques impaires de la pulsation du laser générateur ω_0 jusqu'à une fréquence de coupure se situant généralement entre le domaine des UVC et des rayons X mous. Ce phénomène est appelé «Génération d'Harmoniques d'Ordre Elevé» (GHOE).

1. Ce critère portant sur la valeur de l'intensité renvoie en réalité à la valeur du paramètre de Keldysh (voir partie 4.3.1) qui doit être proche de 1.

2. Dans le cas d'une répétition de plusieurs cycles optiques du laser de génération, la fréquence émise lors de la recombinaison est multiple de ω_0 , multiple impaire de ω_0 pour des raisons de symétrie [157].

Durant l'étape 2 de la GHOE, l'électron acquiert une énergie cinétique qui ne peut dépasser une valeur seuille égale à $3,17 U_p$ [160], U_p désignant l'énergie pondéromotrice du champ :

$$U_p = \frac{e^2 \xi_0^2}{4m\omega_0^2} \quad (7.1)$$

où ξ_0 et ω_0 désignent respectivement le module et la pulsation du champ laser générateur, m désigne la masse d'un électron et e la charge élémentaire. Dès lors, l'énergie de photon maximale émise lors de la recombinaison (étape 3) est majorée par la valeur :

$$\hbar\omega_{max} = 3,17U_p + I_p \quad (7.2)$$

Avec I_p le potentiel d'ionisation du milieu générateur. Si la valeur de U_p ne dépend que des caractéristiques du laser servant à la génération (module du champ électrique, pulsation), la valeur de ω_{max} est également dépendante du potentiel d'ionisation du milieu générateur. Afin de changer l'énergie maximale de photon émise, appelée «énergie de coupure», l'opérateur peut procéder à un changement du milieu générateur. Dans le cas de l'argon, aux intensités de champ utilisées, l'énergie de coupure est de l'ordre de 40 eV. Dans le xénon, elle est de l'ordre de 30 eV. Par ailleurs, le choix d'un milieu à grand potentiel d'ionisation permet d'augmenter l'énergie du champ générateur sans prendre le risque d'ioniser tous les niveaux électroniques de ce milieu, ce qui permet de hausser la valeur de U_p . Notons tout de même que le flux de photons harmonique augmente pour une énergie de coupure plus basse, ce qui peut s'avérer déterminant pour le choix du milieu de génération selon les besoins de l'expérience.

Aujourd'hui, la plupart des expériences de GHOE s'effectuent avec un laser de longueur d'onde comprise entre 800 nm et 2 μ m. En effet, l'utilisateur pourrait être tenté de choisir un laser de fréquence ω_0 faible afin d'augmenter l'énergie de coupure. Mais dans ce cas, l'efficacité de recombinaison baisse à cause d'un temps de diffusion plus long de l'électron quasi-libre dans l'étape 2 : la fréquence du laser ω_0 est inversement proportionnelle au temps mis par l'électron pour s'éloigner puis revenir se recombiner, ce qui fait baisser l'efficacité du processus [157].

Néanmoins choisir une fréquence ω_0 élevée a aussi ses désavantages. La fréquence du laser est

proportionnelle à l'étirement temporel acquis par le paquet d'onde électronique lors de l'étape 2. Ainsi un laser de fréquence faible formera donc un train d'impulsions attoseconde à bande spectrale plus étroite qu'un laser de fréquence plus élevée. Ces deux effets poussent à un compromis sur le choix de la longueur d'onde du laser générateur et incitent à se situer entre 800 nm et 2 μm . Pour un laser générateur à 800 nm, les harmoniques sont d'énergies multiples impaires de 1,55 eV et appartiennent donc au domaine spectral ultraviolet.

7.1.2 Reconstruction of Attosecond Beatings By Interference with two-photon Transitions (RABBIT)

La mesure des délais de photoionisation résolus angulairement s'appuie sur la réalisation de matrices RABBIT dans un spectromètre VMI. A travers la présentation du dispositif expérimental, cette partie expose le principe d'élaboration d'une matrice RABBIT avant d'aborder une technique analogue appelée *RAINBOW-RABBIT*.

7.1.2.1 Choix du milieu de génération

Au cours de ces expériences, deux milieux générateurs ont été utilisés : l'argon et le xénon. Leurs potentiels d'ionisation sont respectivement de 15,8 eV et 12,1 eV. Les spectres de ces sources harmoniques enregistrés par spectroscopie de photoélectrons sont présentés en figure 7.1. Les acquisitions sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à bouteille magnétique détaillé dans la référence [158].

Le milieu de détection pour la mesure de ces spectres est l'argon, ce qui explique qu'il n'y ait pas de données en-dessous de 15,8 eV, potentiel d'ionisation de l'argon. Néanmoins, le filtre en aluminium qui vise à supprimer le faisceau de génération IR du flux de photons harmoniques a également pour effet de diminuer fortement le flux provenant des composantes harmoniques les plus faibles. La courbe étiquetée «sans filtre» sur le spectre du xénon (en bas sur la figure 7.1) illustre cet effet sur les harmoniques H11 et H13.

Le choix du milieu générateur a été fait sur la base de l'énergie de photon souhaitée. Pour l'hélium, le potentiel d'ionisation est de 24,6 eV, le choix du milieu générateur s'est porté sur l'argon car la fréquence de coupure du xénon autour de 30 eV est trop basse. En revanche, pour

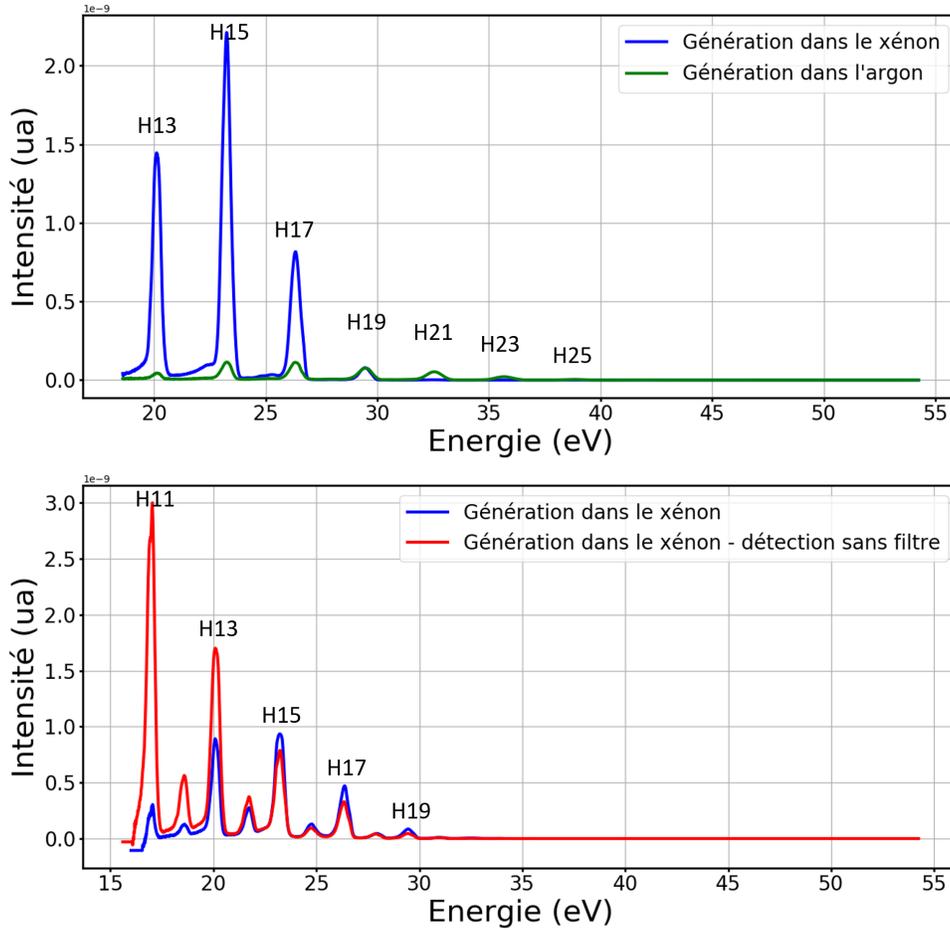


FIGURE 7.1 – En haut, spectres des sources harmoniques utilisées au cours de cette thèse, l’argon ou le xénon. En bas, le spectre du xénon est tracé avec et sans présence du filtre en aluminium, en présence du faisceau d’habillage (d’où la présence de bandes satellites). La pression dans l’enceinte, légèrement supérieure à la pression dans la cellule de génération, est d’environ 10^{-3} mbar.

l’étude de l’argon ($I_p = 15,8$ eV), le milieu générateur choisi est le xénon, ce dernier permettant d’augmenter le flux de photons des harmoniques générés.

7.1.2.2 Montage expérimental

Le principe de la technique RABBIT est à l’instar des techniques interférométriques de créer deux chemins quantiques aboutissant au même état. La GHOE est un processus cohérent, ce qui permet d’utiliser le faisceau infrarouge générateur dans la réalisation des deux chemins interférants.

Le faisceau infrarouge incident (à gauche sur la figure 7.2) est divisé en deux par une lame sépa-

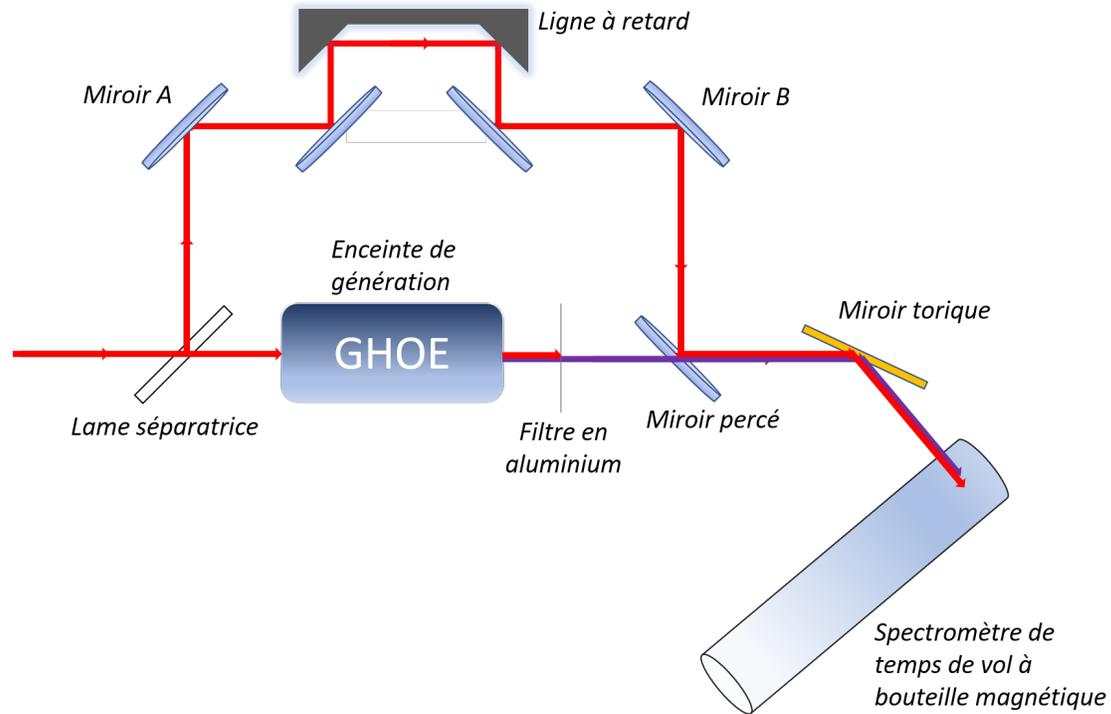


FIGURE 7.2 – Schéma montrant le chemin des différents faisceaux lumineux pour l'obtention d'une matrice RABBIT.

ratrice. La partie du faisceau transmise est focalisée dans la chambre de génération notée «GHOE». Les harmoniques sont créés dans un milieu gazeux choisi pour son efficacité de génération et son énergie de coupure. Selon les besoins de l'expérience, l'énergie nécessaire à la génération peut varier et il est également possible de changer le milieu de génération (voir section 7.1.2.1).

Les différents harmoniques ainsi que le faisceau infrarouge générateur sortent de la chambre GHOE et traversent un filtre en aluminium. Celui-ci absorbe le faisceau infrarouge ainsi que les harmoniques les plus bas (jusqu'à environ 10 eV). Les harmoniques transmis passent ensuite à travers un miroir percé et se retrouvent colinéaires au faisceau infrarouge n'ayant pas traversé la chambre de génération.

Le faisceau infrarouge réfléchi par la lame séparatrice est appelé faisceau d'habillage. Il est dirigé par un miroir A vers une platine à retard qui lui confère un retard Δt déterminé par l'expérimentateur. Puis il est redirigé vers le miroir percé par un miroir noté B. Etant plus gros que le trou dans le miroir percé, le faisceau prend une forme annulaire. Il se retrouve ensuite colinéaire au faisceau

harmonique.

Ces deux faisceaux sont focalisés par un miroir torique dans un spectromètre à bouteille magnétique [158] où est injecté un gaz. Ce gaz sera irradié par le faisceau harmonique et par le faisceau d'habillage à ω_0 .

Dans le cadre de ces travaux, un spectromètre imageur de vitesse est placé en aval du spectromètre de temps de vol, où les faisceaux harmonique et d'habillage sont refocalisés à l'aide d'un miroir torique, comme illustré sur la figure 7.3.

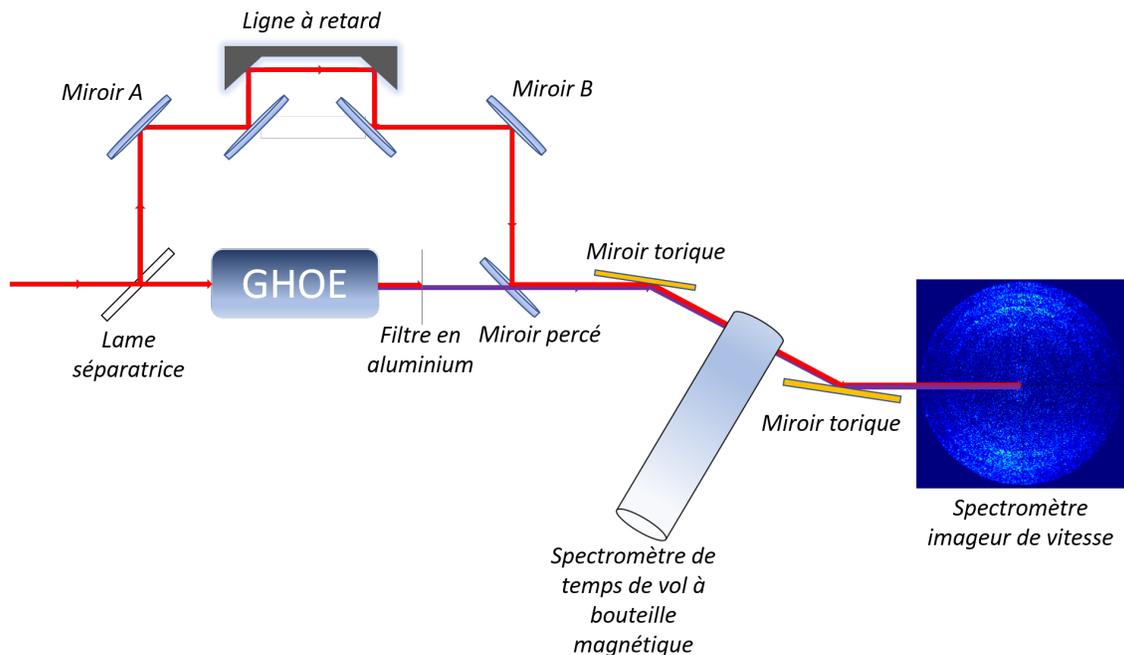


FIGURE 7.3 – Montage expérimental pour l'acquisition simultanée de matrices RABBIT dans les spectromètres de temps de vol et d'imagerie de vitesse.

7.1.2.3 Interférences

L'absorption de photons issues de la génération d'harmoniques par le gaz dans la bouteille magnétique est monophotonique. L'ajout du faisceau d'habillage provoque des transitions à deux photons (voir figure 7.4) :

- L'absorption d'un photon harmonique de pulsation $(q+1)\omega_0$ + l'absorption d'un photon infrarouge ω_0 ; q étant pair.

- L'absorption d'un photon harmonique de pulsation $(q+1)\omega_0$ + l'émission d'un photon infrarouge ω_0 par émission stimulée.

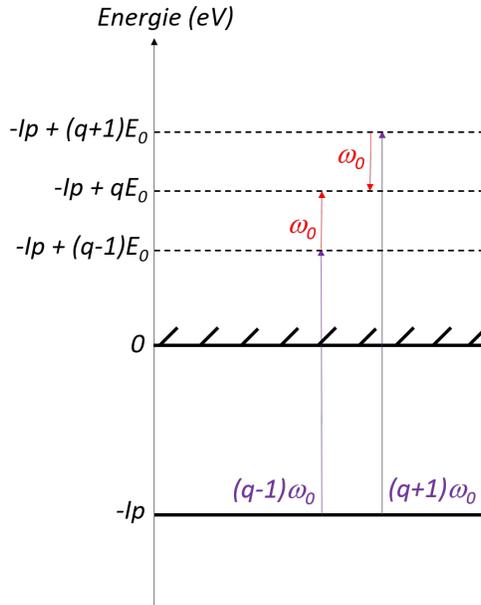


FIGURE 7.4 – Croquis montrant les deux chemins quantiques aboutissant au même état quantique. Ce schéma se reproduit pour chaque paire d'harmoniques successives H_{q-1} et H_{q+1} effectivement émises lors de la GHOE. I_p désigne le potentiel d'ionisation et E_0 l'énergie de photon du laser de pulsation ω_0 .

Comme représenté sur la figure 7.4, l'absorption d'un photon harmonique de pulsation $(q-1)\omega_0$ + l'absorption d'un photon infrarouge ω_0 aboutit au même état quantique que l'absorption d'un photon harmonique de pulsation $(q+1)\omega_0$ + l'émission d'un photon infrarouge ω_0 . Il y a interférences entre ces deux chemins. Les pics correspondant aux absorptions biphotoniques exposées ci-dessus sont appelées «bandes satellites». L'intensité d'habillage est réglée de manière à les maintenir plus faibles, et éviter les processus d'ordre plus élevés (par exemple l'absorption d'un photon harmonique plus deux photons IR) qui pourraient brouiller le signal des bandes satellites. Comme le montre la figure 7.6, la variation de signal des bandes satellites avec le délai τ entre le faisceau harmonique et le faisceau d'habillage suit une oscillation à la fréquence 2ω . Le délai entre le faisceau harmonique et le faisceau d'habillage est contrôlé par la platine à retard (en bas de la figure 7.2). Il est noté τ dans la suite de la partie.

Le spectre du laser à 800 nm qui sert à la génération et à l'habillage est présenté figure 7.5. La

largeur spectrale du faisceau d'habillage en est déduite, elle est d'environ 70 nm à mi-hauteur. Son intensité est de l'ordre $5.10^{12} W.cm^{-2}$, ce qui est suffisamment faible pour s'assurer qu'il n'y a que des processus monophotoniques impliquant le faisceau d'habillage.

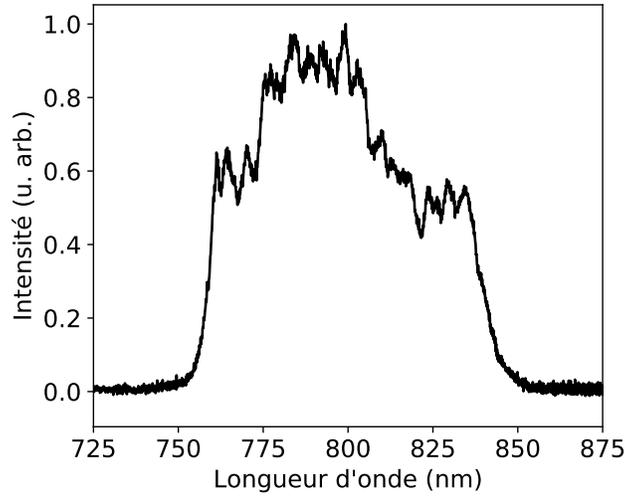


FIGURE 7.5 – Spectre du laser à 800 nm obtenu sur la ligne SE1.

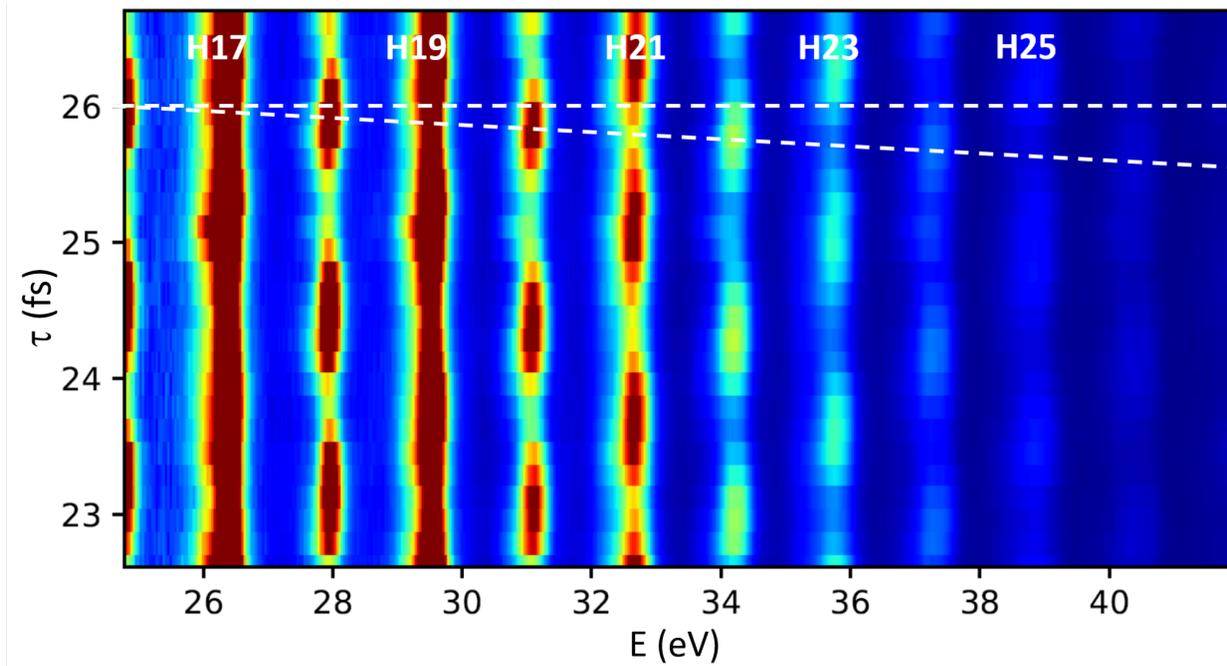


FIGURE 7.6 – Exemple de matrice RABBIT obtenue pour l'hélium atomique dans la bouteille magnétique. Le signal des pics satellites est enregistré en fonction du délai τ . L'abscisse est en électronvolt. Le milieu générateur est l'argon.

7.1.2.4 Expression du délai de photoionisation

Dans cette sous-partie, nous faisons le lien entre l'oscillation des bandes satellites et le délai de photoionisation.

Lorsqu'un paquet d'onde électronique est diffusé sur un potentiel V , il acquiert un déphasage par rapport à un paquet d'onde électronique dit libre, c'est-à-dire ne diffusant pas sur un potentiel [158]. Ce déphasage aboutit à un décalage temporel de l'électron diffusé sur un potentiel, d'un délai appelé délai de Wigner [161]. On peut montrer que le délai de photoionisation à un photon est égal à la moitié du délai de Wigner ; la moitié seulement puisque lors d'une ionisation, l'électron diffusé ne traverse effectivement que la moitié du potentiel de son atome parent. Cependant cela est vrai pour des processus monophotoniques, alors qu'une mesure RABBIT fait intervenir des processus à deux photons et non un.

Comme le montrent les bandes blanches en pointillés sur la figure 7.6, les signaux des différents pics satellites sont légèrement déphasés d'une phase $\delta\phi$. Pour l'expliquer il faut s'intéresser à l'effet du délai τ sur le signal d'un pic satellite. La variation du signal d'un pic satellite en fonction de τ est donnée par la relation [157] :

$$S_q(\tau, Ec) = \cos(2\omega_0\tau + \phi_{q+1}(Ec) - \phi_{q-1}(Ec) - \Delta\phi_{at}(Ec)) \quad (7.3)$$

Ces termes de phases sont tous dépendants de l'énergie cinétique de photoélectron notée Ec . Le terme $\Delta\phi_{at}(Ec)$ est le terme de phase relatif au délai de Wigner. Les termes de phases $\phi_{q\pm 1}(Ec)$ renvoient à la phase spectrale de l'harmonique $q\pm 1$. Ces informations contiennent le délai de groupe τ_g du faisceau harmonique, autrement dit la durée d'émission d'une impulsion du train attoseconde. On retrouve ainsi le lien avec la caractérisation temporelle d'impulsions attosecondes :

$$\tau_g = \frac{\phi_{q+1} - \phi_{q-1}}{2\omega_0} \quad (7.4)$$

L'intégration du délai de groupe selon la variable ω donne la phase spectrale $\phi(\omega)$ à une constante près³.

3. Cette constante peut être déterminée expérimentalement, voir par exemple [157].

Dans le cas de processus biphotoniques tels qu'une mesure RABBIT, le terme $\Delta\phi_{at}$ contient également un terme de phase supplémentaire ϕ_{cc} due à la transition entre deux états du continuum [162] et dont la détermination peut se faire par calculs dans un certain nombre de cas [163]. Néanmoins, une description exhaustive de ϕ_{cc} dépasse le cadre de ce chapitre. On a alors :

$$\Phi = \phi_g + \Delta\phi_{at} \quad (7.5)$$

$$\Phi = \phi_g + \phi_w + \phi_{cc} \quad (7.6)$$

$$\tau = \tau_g + \tau_w + \tau_{cc} \quad (7.7)$$

Si τ_{cc} est calculé, τ_g connu, on peut alors remonter au délai de Wigner et donc au délai de photo-ionisation.

7.1.3 RAINBOW-RABBIT

L'approche RABBIT suppose que la phase de l'harmonique est constante sur le spectre de chaque harmonique. Cependant, au sein des bandes satellites, ce n'est plus le cas lorsque des transitions résonantes sont impliquées. Il convient alors d'utiliser l'approche «RAINBOW-RABBIT». Cette approche, plus résolue, permet de déterminer les variations de phases de toutes les énergies comprises dans une bande satellite.

Le signal S_{BSq} d'une bande satellite peut être exprimé comme ci-dessous [156] :

$$S_{BSq}(Ec, \tau) = |A_{(q+1)-1}(Ec)|^2 + |A_{(q-1)+1}(Ec)|^2 + 2|A_{(q+1)-1}(Ec)||A_{(q-1)+1}(Ec)| \times \cos(2\omega_0\tau - \Delta\Phi_{XUV}(Ec) - \Delta\phi_{at}(Ec)) \quad (7.8)$$

où $A_{(q+1)-1}(Ec)$ désigne l'amplitude complexe de transition à deux photons : absorption d'un

photon harmonique (q+1) et émission d'un photon IR. Symétriquement, $A_{(q-1)+1}(Ec)$ désigné l'amplitude de transition : absorption d'un photon harmonique (q-1) et absorption d'un photon IR. On pourra noter que la variation du signal d'un pic satellite donnée par l'équation 7.3 est déduite de cette égalité. En première approximation, la différence de phase $\phi_{q+1}(Ec) - \phi_{q-1}(Ec)$ varie linéairement avec l'ordre harmonique [164] et sa valeur au sein de la bande satellite peut être extrapolée à partir de sa valeur sur les autres régions du spectre. Cependant, lorsque la transition d'absorption de l'harmonique (q-1) est résonante, la variation de son terme de phase $\phi_{q-1}(Ec)$ devient prépondérante au sein de la bande satellite [155]. On considère donc qu'au sein de la bande satellite, la variation de phase est uniquement due au terme $\phi_{q-1}(Ec)$. Le «RAINBOW-RABBIT» consiste à analyser le terme de phase pour chaque énergie cinétique de photoélectron Ec constituant la bande satellite et en déduire l'évolution de ce terme de phase $\phi_{q-1}(Ec)$.

Cette détermination permet alors de reconstruire avec précision le paquet d'onde électronique du photoélectron issu de l'absorption monophotonique de l'harmonique résonant $A_{q-1}(Ec)$ [155] :

$$A_{(q-1)+1}(Ec, \tau) \propto A_{q-1}(Ec) \exp(-i\omega_0\tau) \quad (7.9)$$

Si la largeur spectrale des harmoniques est supérieure à la largeur de la résonance, une telle analyse est possible avec l'acquisition d'une unique matrice RABBIT.

7.2 Mesures

7.2.1 Argon atomique

Dans un premier temps, l'argon atomique a été étudié et le milieu générateur utilisé fut l'argon puis le xénon. Le faisceau de génération est polarisé selon l'axe X. Les images du spectromètre VMI (figure 7.7) montrent l'apparition de bandes satellites dans la direction de polarisation du laser (qui est aussi la direction de polarisation des harmoniques). Des acquisitions sont réalisées par variation du délai entre faisceau harmonique et faisceau d'habillage. Le temps d'acquisition d'une image VMI est de 20*500 ms, c'est-à-dire constitué de 20 acquisitions consécutives de 500 ms chacune. Dans ces conditions, on en déduit qu'au vu de la cadence du laser de 1 kilohertz, une image couvre 10000

tirs lasers.

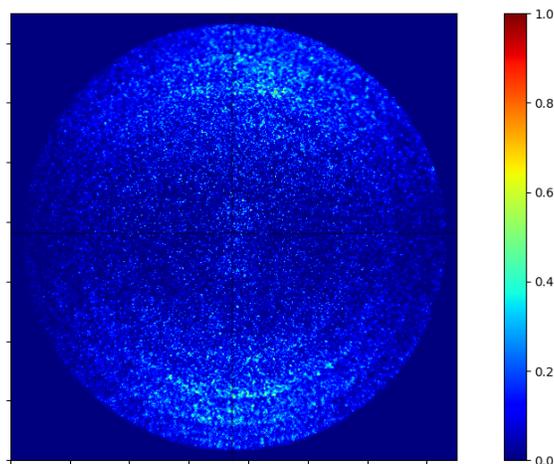


FIGURE 7.7 – Image du spectromètre VMI lors des expériences à deux faisceaux, harmonique et habillage. Chaque anneau correspond à une ionisation par un harmonique, ici généré dans l’argon. Sur des acquisitions plus longues, on distingue les bandes satellites entre chaque harmonique.

Le milieu de génération finalement choisi est le xénon pour son flux de photons plus important. Après superposition du faisceau harmonique et du faisceau d’habillage dans le spectromètre VMI, le signal de photoélectrons pour les différentes composantes de la base de polynômes de Legendre est présenté ci-dessous, figure 7.8 :

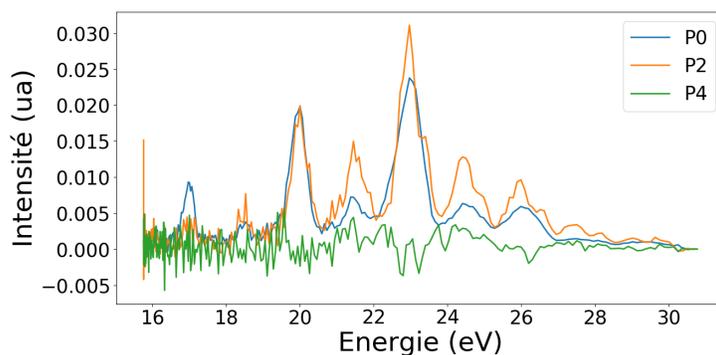


FIGURE 7.8 – Spectre de photoélectrons dans le spectromètre VMI pour l’étude de l’argon atomique. Le milieu générateur est le xénon.

Seules les composantes des polynômes P_0 , P_2 et P_4 sont considérées car nous nous situons dans le cas d’une transition à deux photons (le degré maximal est 4) en polarisation linéaire (composantes impairs nulles).

Le potentiel d'ionisation de l'argon est de 15,8 eV, ce qui implique que les photoélectrons visibles sur la figure 7.8 proviennent de l'ionisation par les harmoniques H11 (17,05 eV), H13 (20,15 eV), H15 (23,25 eV) et H17 (26,35 eV) et par les bandes satellites intermédiaires. Les intensités relatives de chaque pic sont à mettre en relation avec les intensités du spectre d'émission du faisceau harmonique généré dans le xénon (voir figure 7.1).

Le processus d'ionisation étant à deux photons, à symétrie cylindrique d'axe Y, seuls les polynômes de Legendre P_0 , P_2 et P_4 sont pertinents. Nous rappelons que dans le cas d'une polarisation rectiligne, l'angle θ désigne l'angle avec la direction de polarisation du laser (Direction X) et non la direction de propagation comme dans le cas d'une polarisation circulaire (Direction Y). Les spectrogrammes RABBIT correspondant aux polynômes $P_0(\cos(\theta))$, $P_2(\cos(\theta))$ et $P_4(\cos(\theta))$ sont présentés figure 7.9. La variation de délai s'effectue par pas de 25 nm sur une amplitude de 2 μm , soit 80 pas d'environ 80 attosecondes, donc une amplitude de délai d'environ 13 femtosecondes.

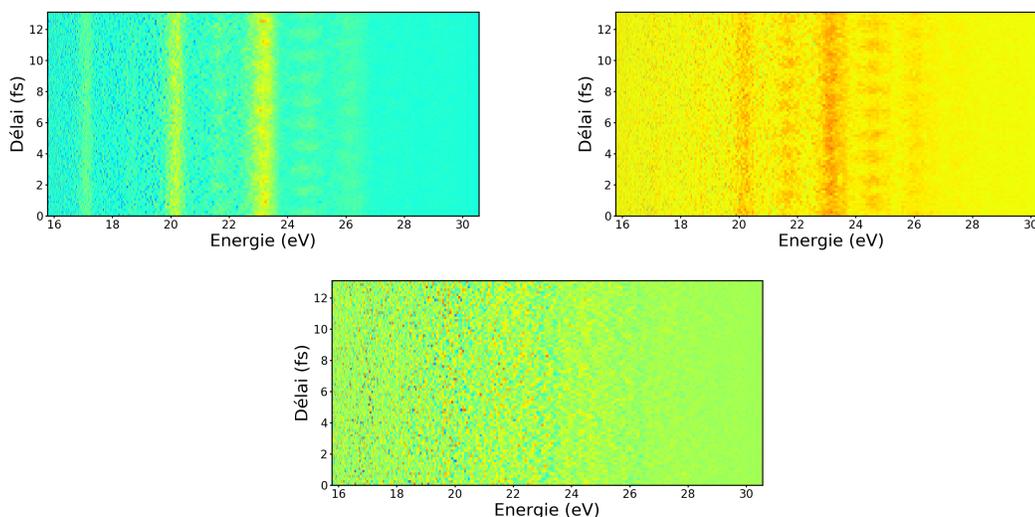


FIGURE 7.9 – Matrices RABBIT obtenues pour les composantes P_0 (en haut à gauche), P_2 (en haut à droite) et P_4 (en bas) dans le cas de l'argon atomique. Le signal des pics satellites est enregistré en fonction du délai τ .

Il est attendu que le signal pour la composante $P_0(\cos(\theta))$ montre une oscillation nette à une pulsation de 2ω . Cependant la qualité des données ne permet pas de conclure cela. Par ailleurs, cette composante n'est pas dépendante de θ mais simplement du signal total sur le détecteur. Elle n'apporte donc pas d'informations supplémentaires en comparaison d'une étude RABBIT dans un

spectromètre de temps de vol.

En revanche, les composantes $P_2(\cos(\theta))$ et $P_4(\cos(\theta))$ apportent des informations sur la dépendance angulaire des oscillations des pics satellites. Ces composantes confèrent aux directions $\theta = 0$ et $\theta = \pi$ un poids supérieur. Les oscillations sur le spectrogramme de $P_2(\cos(\theta))$ à la fréquence 2ω sont bien visibles, en revanche le spectrogramme de $P_4(\cos(\theta))$ est trop bruité pour en tirer des informations.

Devant ces résultats encourageants, l'équipe a cherché à étudier les agrégats d'argon.

7.2.2 Agrégats d'argon

L'introduction des agrégats d'argon a été réalisée à l'aide du module Peltier présenté en partie 1.2.2.2. La température de refroidissement de la buse est de -55 °C. Par visualisation directe sur le spectromètre VMI en détection de photoions sans sélection en masse, nous pouvons constater la formation d'agrégats de masses diverses (voir figure 7.10). On peut apercevoir le gaz résiduel ainsi que les ions Ar^+ au bas de l'image (pour $200 < X < 400$), et pour des pixels numérotés au-delà, une trace fine témoignant d'ions plus lourds dans le jet de gaz, qui ont une énergie cinétique supérieure du fait de la vitesse du jet dans cette direction. La largeur de la trace est fine grâce au tri réalisé par l'écorceur qui sélectionne les particules seulement suivant l'axe X. La longueur de la trace est due à la distribution en masse des agrégats.

A cause de cette non-sélection en masse, les photoélectrons détectés sont issus d'agrégats de masses diverses. Une estimation de la distribution en taille est possible à partir de la pression, qui est de 4 bars dans les conditions d'expériences. Cela est présenté figure 7.11.

La section efficace des agrégats est proportionnelle à leur surface ce qui réduit les contributions au signal des agrégats des moins de 100 atomes par rapport à celles des agrégats de taille supérieure.

Le spectre de photoélectrons est présenté figure 7.12.

Le pic très fin sur la composante P_0 à énergie cinétique nulle témoigne de la présence d'agrégats d'argon. Ils proviennent d'un état excité autoionisant qui relaxe son excès d'énergie sous forme vibrationnelle à l'intérieur de l'agrégat [99]. La finesse du pic est liée à la température des agrégats qui est de 35 K [99].

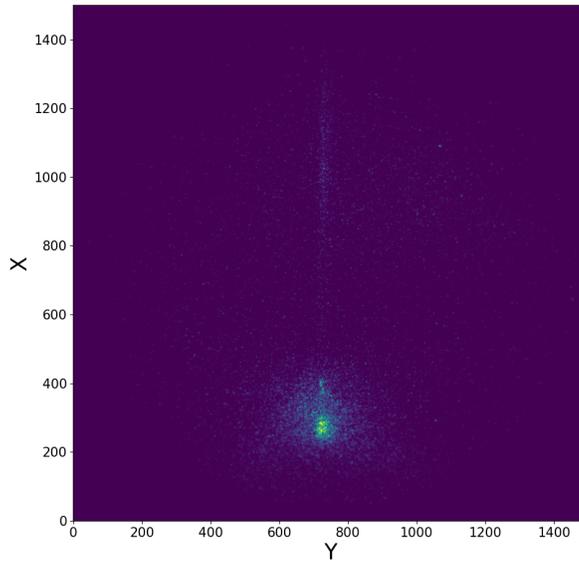


FIGURE 7.10 – Image VMI enregistrée en mode photoions lors de l’introduction des agrégats sur Attolab. Les axes sont gradués en pixels.

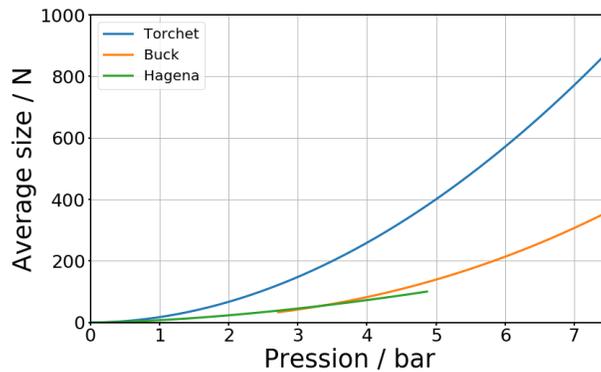


FIGURE 7.11 – Estimation de la taille des agrégats en fonction de la pression. La température est prise égale à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ et la tuyère est conique de diamètre $100\text{ }\mu\text{m}$.

Le potentiel d’ionisation des agrégats d’argon est supposé à $14,70\text{ eV}$ [99], soit $1,07\text{ eV}$ moins élevé que l’argon atomique. La largeur des pics s’explique par la superposition des signaux de l’argon atomique et des agrégats, dont les bandes satellites se situent à des énergies seulement $0,48\text{ eV}$ supérieures à celles des photoélectrons issus de l’ionisation par harmoniques de l’argon atomique. Cette différence est de l’ordre de la largeur de bandes des harmoniques (environ 400 meV). La hauteur de la ligne de base s’explique par la présence de ces nombreuses bandes larges, chaque point correspondant à la moyenne du signal pour l’énergie de photoélectrons E_c sur tous les délais

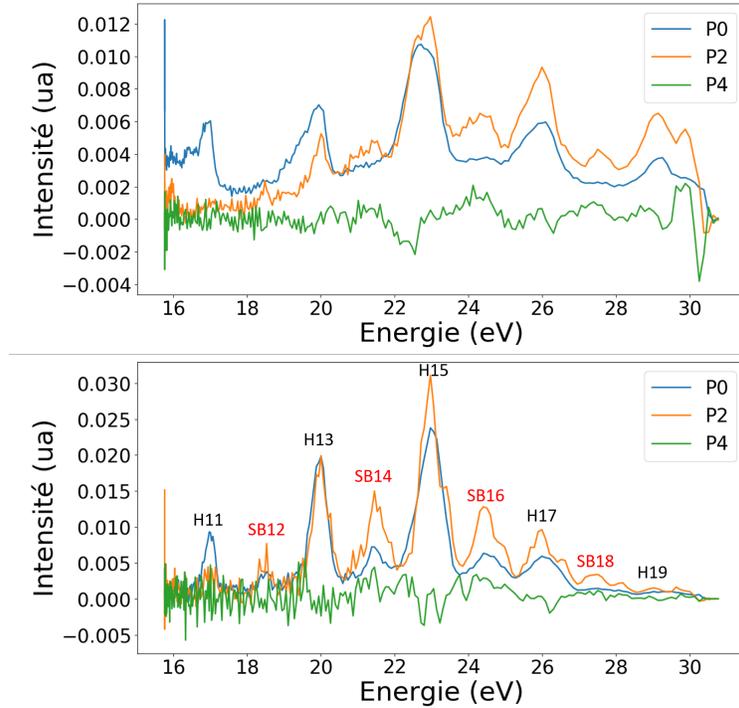


FIGURE 7.12 – En haut : Composantes de Legendre du spectre de photoélectrons pour les agrégats d’argon. En bas, le spectre de l’argon atomique pour comparaison.

parcourus.

L’intensité du signal de la composante P_2 démontre la forte anisotropie du signal dans la direction de polarisation du laser, aussi bien pour l’argon atomique que pour les agrégats d’argon. Les bandes satellites sont bien visibles. La composante P_0 est plus intense dans le cas des agrégats d’argon du fait d’une amélioration de la ligne FAB1 en janvier 2020.

Afin de tracer les matrices RABBIT, chaque image VMI a été acquise sur 30×500 ms, couvrant donc 15000 tirs laser. Les matrices associées aux composantes des polynômes de Legendre P_0 , P_2 et P_4 sont présentées figure 7.13. La variation de délai s’effectue par pas de 25 nm sur une amplitude de $2 \mu\text{m}$, soit 80 pas d’environ 80 attosecondes, donc une amplitude de délai d’environ 13 femtosecondes.

Sur la figure 7.13 on peut observer une nette oscillation d’au moins deux bandes satellites, la 16 et la 18 (ainsi que des bandes harmoniques) en fonction du délai τ . Néanmoins, la superposition du signal de l’argon atomique et des agrégats d’argon ne permet pas d’observer une périodicité nette de $2\omega_0$ (1,33 fs). Ces expériences ont été réalisées début 2020 et sont en cours de traitement.

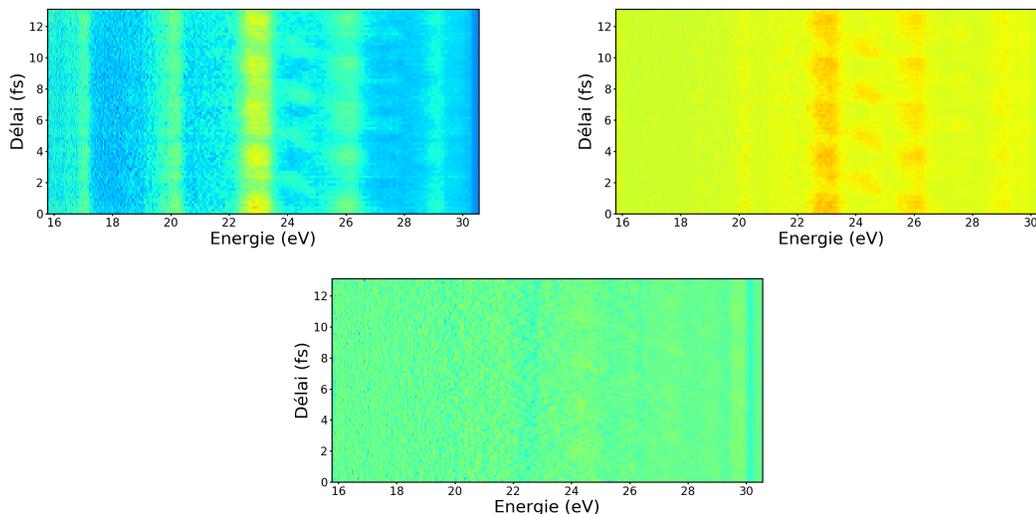


FIGURE 7.13 – Matrices RABBIT obtenues pour les composantes $P_0(\cos(\theta))$ (en haut à gauche), $P_2(\cos(\theta))$ (en haut à droite) et $P_4(\cos(\theta))$ (en bas) pour les agrégats d’argon. Le milieu générateur est le xénon.

En vue de possibles expériences de RABBIT résolues angulairement sur des systèmes organiques tels que le DABCO⁴, l’hélium atomique, envisagé comme gaz porteur, a été étudié de manière analogue.

7.2.3 Hélium atomique

Le potentiel d’ionisation de l’hélium est 24,6 eV. L’étude de l’hélium a été réalisée avec l’argon comme milieu de génération, qui permet d’avoir les harmoniques 13 à 27 (de 19 à 40 eV). Le xénon, qui permet d’avoir les harmoniques 13 à 19 (de 20 à 30 eV), ne permet pas de dépasser nettement le potentiel d’ionisation. Les spectres de génération sont disponibles figure 7.1.

Le spectre de photoélectrons est présenté figure 7.14 : Les bandes satellites et les bandes dues à l’ionisation monophotonique par le faisceau harmonique sont bien visibles. On aperçoit une bande prépondérante à énergie cinétique proche de zéro, dont l’image VMI est présentée figure 7.15.

Les images VMI ont été acquises sur 10*500 ms couvrant donc 5000 tirs lasers. Les spectrogrammes RABBIT ont été tracés et sont présentés figure 7.16. La variation de délai s’effectue par pas de 25 nm sur une amplitude de 2 μm , soit 80 pas d’environ 80 attosecondes, donc une amplitude

4. 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

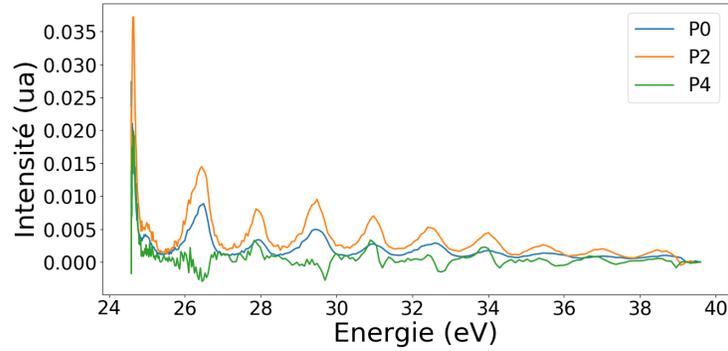


FIGURE 7.14 – Composantes de Legendre du spectre de photoélectrons dans l'hélium.

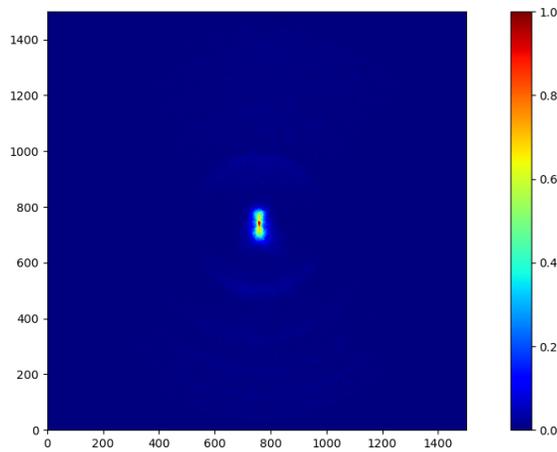


FIGURE 7.15 – Image du spectromètre VMI lors des expériences à deux faisceaux, harmonique et habillage lors de l'étude de l'hélium. Au centre de l'image, une bande d'absorption est prépondérante.

de délai d'environ 13 femtosecondes.

A nouveau, la composante P_0 , indépendante de l'angle, montre des oscillations de bandes satellites à la fréquence 2ω . La composante $P_2(\cos(\theta))$ oscille également nettement, en phase avec la composante P_0 . En revanche, la composante $P_4(\cos(\theta))$ ne présente pas de signal oscillant clairement visible.

Dans la suite du chapitre, une attention particulière a été accordée à la bande prépondérante à très basse énergie (voir figure 7.15).

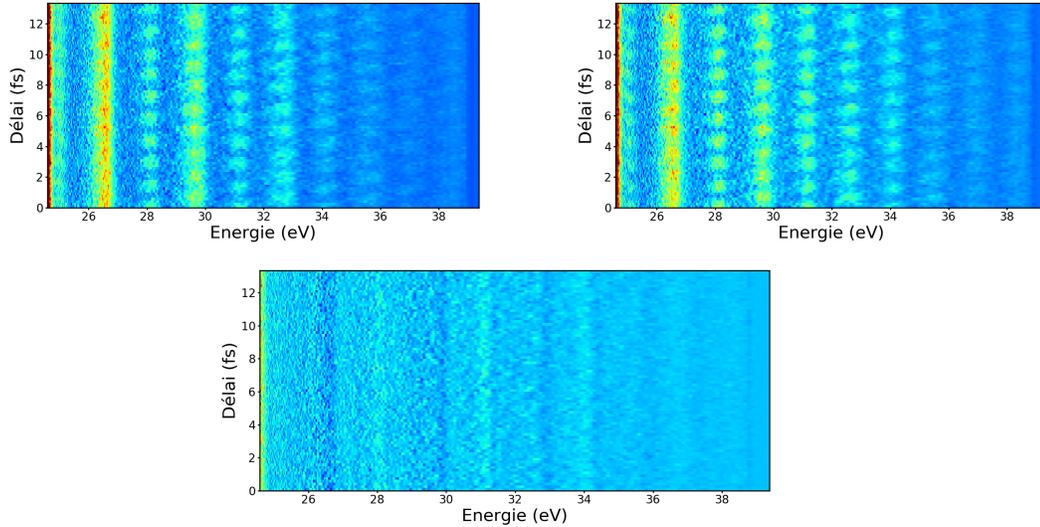


FIGURE 7.16 – Matrices RABBIT obtenus pour les composantes $P_0(\cos(\theta))$ (en haut à gauche), $P_2(\cos(\theta))$ (en haut à droite) et $P_4(\cos(\theta))$ (en bas) pour l’hélium atomique.

7.2.3.1 Étude d’une transition résonante

L’étude menée sur l’hélium atomique a permis de mettre en lumière une transition résonante, déjà étudiée dans la littérature [165]. L’état intermédiaire est l’état $(1s3p)$, situé à 23.087 eV de l’état fondamental. Il est peuplé par l’harmonique H15, d’énergie environ $15 \times 1,55 = 23,25$ eV.

Cette transition résonante est visible sur la bande satellite SB16, qui correspond à l’absorption de l’harmonique H15 et l’absorption d’un photon IR, qui permet alors de dépasser le potentiel d’ionisation. Cette bande satellite correspond également à l’absorption de l’harmonique H17 et l’émission d’un photon IR. Cependant, la présence de l’état résonant $(1s3p)$ entraîne une absorption plus forte pour H15 que pour H17. La résolution du détecteur à cette énergie est alors d’environ 7 meV. Pour étudier avec une meilleure résolution cette transition résonante, les valeurs de tension auxquelles sont placées les électrodes répulsives et extractrices sont abaissées à des valeurs respectives de 2000 V et 1390 V. La résolution du détecteur à 50 meV est maintenant d’environ 4 meV. Les composantes P_0 , P_2 et P_4 en fonction de l’énergie sont présentées figure 7.17.

Au sein de ce pic, la composante $P_2(\cos(\theta))$, en orange sur la figure 7.17, est la plus intense et indique une forte anisotropie de photoémission dans la direction de polarisation du laser.

Les matrices RABBIT à cette résolution sont présentées figure 7.18. Le xénon est utilisé comme

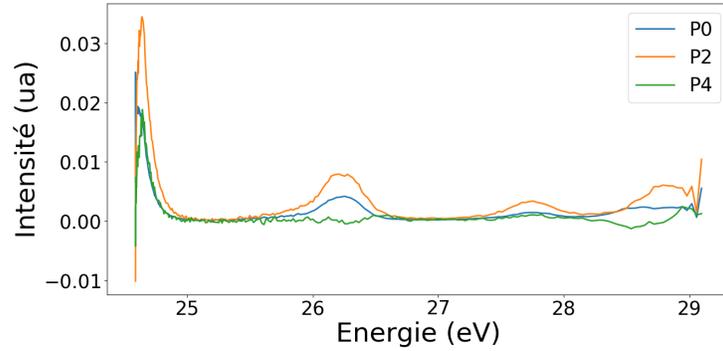


FIGURE 7.17 – Composantes de Legendre du spectre de photoélectrons dans l’hélium, à plus haute résolution.

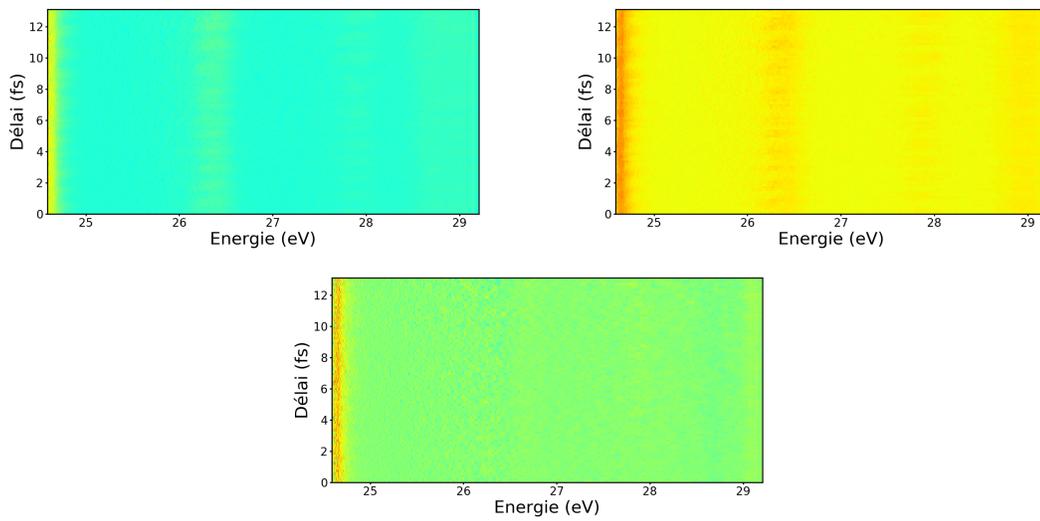


FIGURE 7.18 – Matrices RABBIT obtenus pour les composantes $P_0(\cos(\theta))$ (en haut à gauche), $P_2(\cos(\theta))$ (en haut à droite) et $P_4(\cos(\theta))$ (en bas) avec les valeurs de 2000 V et 1390 V sur les électrodes répulsives et extractrices. Le milieu de génération est le xénon.

milieu de génération afin d’augmenter le flux des harmoniques 15 et 17 (vir figure 7.1). L’oscillation des bandes satellites 16 et 18 est clairement visible sur la matrice de P_0 , moins sur la matrice P_2 . Le signal P_2 reste difficile à exploiter. Dans la suite de cette section, nous nous sommes intéressés à l’étude de la phase $\phi(\omega)$ à l’intérieur des bandes satellites.

Saut de phase

La détermination de la phase $\phi(\omega)$ par RAINBOW-RABBIT est présentée en figure 7.19. La

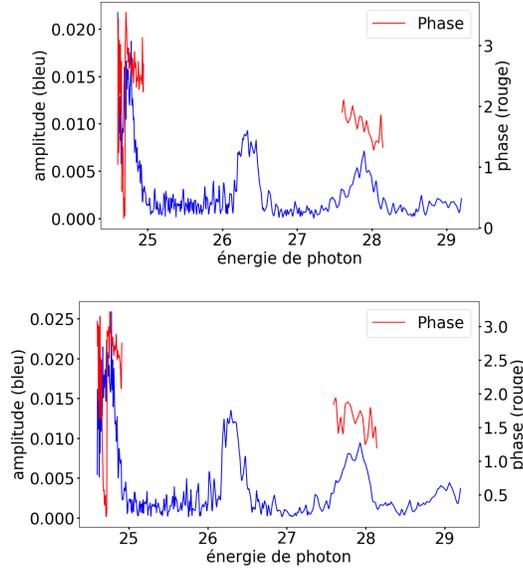


FIGURE 7.19 – Evolution de l’amplitude et de la phase spectrale $\phi(\omega)$. Résultats pour les composantes de Legendre $P_0(\cos(\theta))$, $P_2(\cos(\theta))$.

phase est représentée uniquement pour des valeurs énergies appartenant aux bandes satellites. En dehors de ces maxima d’amplitude, les fluctuations de phase sont importantes et ne contiennent pas d’informations physiques. La valeur 0 de la phase est associée à la bande satellite 18 qui est non résonante. En revanche, tout comme les spectrogrammes RABBIT, le signal de phase de la composante $P_4(\cos(\theta))$ est très bruité et n’est pas représenté ici.

Un saut de phase de π intervient pour une énergie de photon autour de $23,1 + 1,54 = 24,64$ eV, soit absorption de l’harmonique H15 et absorption d’un photon IR. Ce saut de phase est visible sur les résultats des composantes $P_0(\cos(\theta))$ et $P_2(\cos(\theta))$ au sein de la bande satellite 16. Dans la figure 7.20, nous avons zoomé sur la région concernée.

Le saut de phase de π est révélateur de l’interférence entre deux canaux : un canal d’ionisation directe et un canal passant par un état auto-ionisant [158]. Une interprétation plus approfondie des variations de la phase $\phi(\omega)$ observée ici est en cours de réalisation pendant les travaux de thèse de Dominique Platzer et d’Alice Autuori.

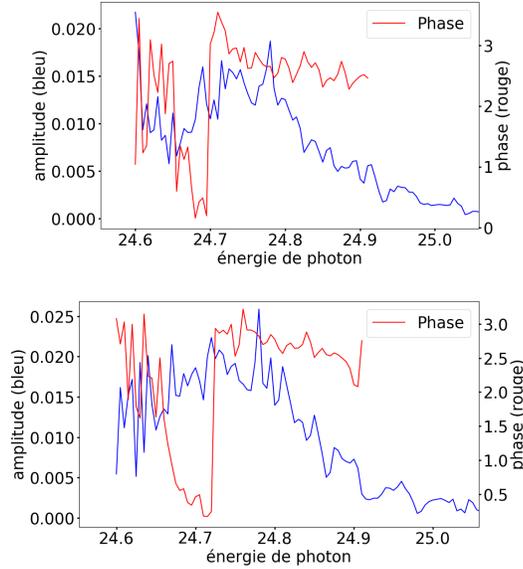


FIGURE 7.20 – Evolution de la phase spectrale $\phi(\omega)$ au sein de la transition résonante. Résultats pour les composantes de Legendre $P_0(\cos(\theta))$, $P_2(\cos(\theta))$.

7.3 Conclusion

La génération d’harmoniques d’ordre élevé fournit une source de lumière intéressante à bien des aspects : sa durée temporelle, son extension dans le domaine spectral ultraviolet et son caractère cohérent en font un outil de choix pour des études physico-chimiques d’horizons divers. L’emploi de cette source permet la caractérisation des canaux d’ionisation prenant place dans des gaz d’atomes, de molécules ou d’agrégats ; ainsi elle contribue à affiner la description des états électroniques de la matière. L’utilisation de faisceaux d’habillage à la fréquence ω_0 permet d’obtenir un nombre considérable d’informations. Cependant, ces dernières années, des faisceaux d’habillage à la fréquence de $2\omega_0$ ont ouvert la voie à de nouvelles études, de plus en plus fréquemment couplées avec un spectromètre VMI. Pour l’étude d’états auto-ionisants par accordement de l’énergie de génération comme présenté par Swoboda *et al.* [165] (qui concerne aussi la résonance via l’état (1s3p) de l’hélium), Lorient *et al.* suggèrent l’utilisation d’un habillage à $2\omega_0$ pour scanner davantage la résonance [166]. Un tel habillage permet d’étudier des états résonants à des valeurs d’énergie $2\hbar\omega_0$ plus basses que le potentiel d’ionisation (contre $\hbar\omega_0$ plus bas avec un habillage à ω_0). Il permet également une séparation plus contrôlée des états peuplés [167].

Pour illustrer la variété des configurations possibles, nous pouvons aussi évoquer l'étude de Beaulieu *et al.* [111] qui réalise une interférométrie analogue au RABBIT mais en lieu et place d'ionisations par harmoniques d'ordre élevé, les photoélectrons d'énergies successives sont émis suite au phénomène d'ionisation au-dessus du seuil⁵, par ionisation multiphonique à des énergies de photon $q \times 2\hbar\omega_0$, avec q le nombre de photons absorbés. Les canaux interférentiels sont créés avec un habillage à la fréquence ω_0 . Ce montage a servi à déterminer que le délai de photoionisation d'une molécule chirale par une lumière polarisée circulairement pouvait être différent selon l'énantiomère ionisé.

5. appelé «ATI» pour *Above Threshold Ionization* en anglais

Conclusion et perspectives

Les différentes études rapportées dans ce manuscrit sont assez distinctes les unes des autres et il est délicat d'en donner une conclusion commune en complément des conclusions figurant en fin de chaque chapitre. Néanmoins, plusieurs constats sont possibles.

L'étude angulaire des photoélectrons émis suite à une ionisation par une source ultrabrève couvre ici plusieurs échelles de taille de systèmes chimiques. La première est l'échelle de la nanoparticule de diamètre de l'ordre de 100 nanomètres, proche de la longueur d'onde du laser utilisé, ce qui modifie drastiquement la nature de l'interaction lumière-matière par comparaison avec une molécule isolée. En dehors des processus d'ionisation par effet tunnel observés pour les intensités les plus fortes, les effets de nanofocalisation et d'écrantage entrent en compétition et aboutissent à des ionisations massives, préférentielles sur la face directement irradiée ou non-irradiée de la nanoparticule, qui mènent à la formation de nanoplasmas. La dépendance de la direction d'émission d'un photo-ion avec sa nature chimique laisse sous-entendre une dynamique de formation et d'expansion du plasma a priori très complexe à élucider. Néanmoins, ces expériences fournissent un diagnostic complet sur l'émission des photoélectrons et des photoions qui semble à même de permettre la validation de codes simulant l'expansion de plasmas.

La deuxième échelle chimique sondée est celle de la molécule isolée, à travers l'étude de molécules chirales de plusieurs dizaines d'atomes. Aux échelles d'intensités utilisées dans cette thèse, l'interaction avec la lumière se limite à l'absorption d'un ou plusieurs photons à partir des niveaux d'énergie discrets de la molécule. L'observation de dichroïsme circulaire de photoélectrons a été difficile aux longueurs d'onde utilisées (266, 400 et 800 nm) malgré tous nos efforts, ce qui a compromis le projet initial qui portait davantage sur le suivi de dynamiques ultrarapides dans les molécules chirales.

Enfin, la troisième échelle chimique étudiée, intermédiaire entre les deux premières, concerne les agrégats d'argon (typiquement 100-1000 atomes). Les études de délais de photoionisation d'agrégats ont donné des résultats préliminaires similaires à l'argon atomique, mais le traitement complet des résultats n'a pas pu être effectué faute de temps. Cette dernière échelle chimique étudiée n'a donc pas encore livré de nouveaux secrets. Toutefois, l'observation d'interférences entre deux canaux d'ionisation dans l'hélium atomique est un résultat intéressant dont les tenants peuvent être élégamment approfondis par la résolution angulaire.

Parmi les objectifs initiaux de cette thèse, le suivi de dynamiques de relaxation excitonique dans les nanoparticules doit être approfondi. Le choix d'intensités élevées autour de $10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ a pour but d'augmenter significativement le nombre d'espèces chimiques isolées qui absorbent un photon. Elles apportent totalement satisfaction pour des études pompe-sonde sur des molécules isolées, mais sur des nano-objets ces intensités provoquent un nombre de photoélectrons et photoions bien trop important pour permettre toute étude de dynamique de relaxation. Dans le même temps, l'homogénéité du profil laser est aussi déterminante. Afin de suivre les dynamiques de relaxation de nanoparticules isolées, qui sont cruciales pour la compréhension des interactions chimiques à l'échelle du nano-objet, il faudrait irradier les nanoparticules avec un champ suffisamment peu intense, mais homogène sur toute la section où les nanoparticules sont susceptibles de rencontrer le faisceau laser. La réalisation d'un dispositif d'imagerie optique afocal est une bonne piste pour homogénéiser le champ sur tout le jet de nanoparticules (par exemple en réalisant l'image d'une section de taille parfaitement déterminée et reproductible comme il a été fait ici avec un diaphragme optique motorisé). Il faudrait aménager ce type de dispositif sur le chemin des deux impulsions, pompe et sonde. La détermination d'une intensité idéale pour réaliser de telles expériences pourrait donner un coup d'accélérateur à ces études, et ainsi toucher de nombreux domaines liés aux nanotechnologies.

La formation d'un nanoplasma à l'échelle femtoseconde était totalement inconnue de l'équipe. Cette thèse a donc permis d'amener de nouvelles connaissances dans le groupe. Une grande valeur ajoutée peut venir de l'interaction régulière avec le groupe PHI du LIDYL (Physique à Haute Intensité) coutumier des plasmas. En effet, l'implémentation d'un code PIC avec les processus collisionnels par Henri Vincenti pourrait lever le voile sur les dynamiques complexes d'expansion du

plasma à l'échelle femtoseconde.

En revanche, l'étude du PECD en régime multiphotonique n'a pas amené de résultats probants supplémentaires. Cela est assez décevant au vu des espoirs suscités par son potentiel, notamment pour le suivi de dynamiques ultrarapides. Des protocoles de spectroscopies résolues en temps pourraient être effectués à partir d'excitation à un photon accordable qui porterait le système dans un état excité, état excité qui pourrait ensuite être ionisé par un photon sonde à 160 ou 114 nm (l'harmonique 5 ou 7 d'un faisceau à 800 nm) portant une polarisation circulaire. Cela suppose d'avoir dans le même temps une longueur d'onde de pompe parfaitement ajustée à la transition résonante recherchée, donc spécifique de l'espèce chimique étudiée. Ce type d'impulsion lumineuse, accordable dans le domaine ultraviolet et à durée femtoseconde, est accessible via un amplificateur paramétrique optique (OPA). Les photons sonde peuvent provenir de générations d'harmoniques d'ordre élevé, mais demande une méthode de génération spécifique assurant une polarisation circulaire [168].

Enfin, les études entamées sur les différents canaux d'ionisation de l'hélium et des agrégats d'argon se poursuivent. Les mesures réalisées à l'échelle attoseconde sont très sensibles aux fluctuations dues à l'environnement (vibrations, courants d'air...) mais l'implémentation sur la ligne FAB1 d'une stabilisation active est à venir. Elle consistera à replacer temporellement le faisceau harmonique et le faisceau d'habillage parfaitement en phase, par l'intermédiaire d'un rétro-contrôle qui s'appuie sur la phase des bandes satellites. Cela devrait reléguer le problème de la stabilité du dispositif au second plan. Ce type de stabilisation permet d'augmenter significativement le temps d'acquisition pour chaque délai ; il offre ainsi la possibilité d'accroître grandement la sensibilité des interférométries attosecondes. Par ailleurs, la résolution angulaire des mesures de délais de photo-ionisation, dans le référentiel du laboratoire ou bien dans le référentiel moléculaire, est appelée à se généraliser dans les années qui viennent. La collaboration étroite entre les communautés de physique attoseconde et de chimie physique est un élément très positif pour ce domaine porteur.

D'un point de vue physico-chimiste, la phase liquide est pour l'instant un peu orpheline de ces progrès. Les expériences impliquant l'étude de photoélectrons y sont délicates : les échantillons liquides sont difficiles à introduire dans les chambres sous vide. Néanmoins la mise en forme de jets liquides micrométriques pour la spectroscopie de photoélectrons a déjà été menée avec succès

[169, 170]. La mesure de délais de photo-ionisation dans les liquides est donc théoriquement possible, ce qui pourrait ouvrir la voie à l'étude de molécules biologiques solvatées, un retour au monde du vivant adéquat pour une communauté qui apprécie les acronymes reprenant des noms d'animaux⁶.

6. FROG, FROG-CRAB, SPIDER, RABBIT, ARAIGNEE constituent un aperçu des acronymes en nom d'animal faisant référence à une méthode optique.

Annexes

Diaphragme motorisé

Choix des composants électroniques

Le diaphragme optique motorisable ainsi que sa roue dentée ont été achetés à Edmund Optics mais le moteur n'était pas fourni. Pour des raisons de coût et de facilité de livraison, il a été convenu que le contrôle du moteur se ferait préférentiellement à l'aide d'une carte *Arduino UNO* commerciale. Pour un contrôle de moteur pas à pas il est nécessaire de relier la carte arduino à une carte moteur faisant l'interface entre les instructions données à la carte et les tensions et courants délivrés dans le moteur. La carte moteur est encastrée dans la carte (voir figure 3.18). Le moteur, son contrôleur, son alimentation et la taille de la roue dentée ont été choisis en prenant en compte différentes contraintes :

- la tige du moteur devait respecter la taille de l'orifice de la roue dentée prévu à cet effet.
- le moteur devait être suffisamment petit pour ne pas obstruer le faisceau après passage de l'iris.
- le couple du moteur devait être suffisamment élevé pour effectuer les pas.
- par rapport à un moteur unipolaire, un moteur bipolaire est plus facile à implémenter pour une rotation dans les deux sens.
- le nombre de degrés par pas du moteur devait être suffisamment faible afin d'obtenir une résolution satisfaisante sur le diamètre d'ouverture de l'iris. La valeur ciblée était de 3 degrés de rotation par pas maximum.

Les nombreuses contraintes ont rendu la recherche du moteur difficile. Le moteur bipolaire

NEMA08 a été trouvé comme satisfaisant à tous les points. Il possède un couple de 30 mN.m et un angle de pas de 1,80°. Sa petite taille lui permet de ne pas obstruer le faisceau et son couple est satisfaisant. Les autres composants (roue dentée fixée sur la tige du moteur, contrôleur, alimentation) ont été choisis afin de s'adapter à ses caractéristiques. La roue dentée à fixer sur la tige du moteur a été achetée chez Edmund Optics : ce matériel est usiné de façon à avoir l'engrenage complémentaire du diaphragme optique. Le diamètre recherché pour fixation sur la tige était disponible. Le contrôleur retenu est le *Adafruit Motor Shield v2*. L'alimentation du moteur a été trouvée facilement dans le commerce.

Circuit électrique

Une carte arduino est capable de lire des tensions entre des entrées numérotées et la masse. Si la tension lue pour la sortie demandée est de 5V, la carte renvoie un bit "1" ; si la tension lue est de 0V, la carte renvoie un bit "0". Le principe du circuit électrique est de changer instantanément la valeur de la tension lue de 0 à 5 volts ou bien de 5 à 0 volt au moment où l'ouverture du diaphragme est en butée. Un bouton poussoir a été placé à la position d'ouverture maximale du diaphragme. C'est un interrupteur qui ferme le circuit si l'on presse dessus. Il permet de repérer une butée pour ne pas endommager l'iris (voir gauche de la plaque métallique sur la figure 3.18). Cette butée sera nommée butée électrique dans la suite de la partie. Le circuit électrique retenu est relativement simple et est présenté figure 7.21.

Cette configuration est appelée "pull-down". Une résistance est placée entre l'entrée notée P8 et la masse de manière à maintenir une tension U8 nulle tant que l'interrupteur est ouvert. Ainsi, tant que la butée n'est pas atteinte, le bouton poussoir n'est pas pressé et la valeur lue par la carte est 0 volts. Elle renvoie alors le bit "0". Lorsque l'ouverture arrive en butée, elle presse le bouton poussoir. L'interrupteur se ferme, et la carte lit alors une tension de 5V. Elle renvoie alors le bit "1".

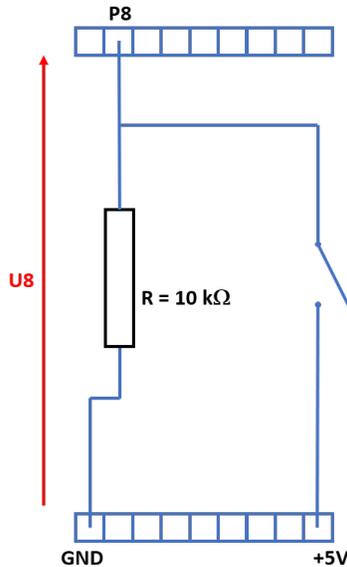


FIGURE 7.21 – Représentation des branchements au sein de la carte arduino. Le signe "GND" signifie la mise à la terre.

Écriture du code

Le code a été écrit et corrigé à l'aide du moniteur arduino (langage proche du C). Ce moniteur permet de tester la communication entre l'ordinateur et ses ports série. La bibliothèque *Adafruit MotorShield v2 library* (version 1.0.5) a été utilisée. Cette bibliothèque contient la fonction 'step' qui permet de commander au moteur un mouvement d'un certain nombre de pas. Cette fonction est bloquante, ce qui signifie que tant qu'elle n'est pas complètement effectuée, la carte ne lit pas les instructions qui suivent. Cette propriété est assez contraignante pour l'écriture du code de commande. Le programme contient :

- une procédure d'initialisation, consistant à ouvrir au maximum le diaphragme. Elle fonctionne sur le principe suivant : tant que la butée électrique n'est pas atteinte, un unique pas supplémentaire est demandé dans le sens d'ouverture. Cette itération littéralement "pas à pas" permet de lire l'état de la butée après chaque pas malgré la propriété bloquante de la fonction step. La procédure d'initialisation aboutit à la position repérée par la valeur 0 correspondant à l'ouverture maximale du diaphragme (voir figure 7.22).
- une aptitude de réponse à des questions simples : nature du périphérique, version du programme

fermeture de l'iris : si la consigne demandée nécessite une rotation dans le sens d'ouverture, une initialisation est effectuée avant la fermeture du diaphragme à la valeur souhaitée.

Bibliographie

- [1] H. Hertz. Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electriche entladung. *Annalen der Physik*, 267 :983, 1887. 9
- [2] A. Einstein. Über einen die erzeugung und verwandlung des lichtes betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322 :132–148, 1905. 9
- [3] K. M. Siegbahn. Nobel lecture, 1981. 9
- [4] C. Nordling, E. Sokolowski, and K. Siegbahn. Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies. *Physical Review*, 105 :1676–1677, 1957. 9
- [5] E. Sokolowski, C. Nordling, and K. Siegbahn. Chemical shift effect in inner electronic levels of cu due to oxidation. *Physical Review*, 110 :776–776, 1958. 9
- [6] I. T. McGovern, W. Eberhardt, E. W. Plummer, and J. E. Fischer. The bandstructures of graphite and graphite intercalation compounds as determined by angle resolved photoemission using synchrotron radiation. *Physica B+C*, 99 :415–419, 1980. 9
- [7] H. Siegbahn and K. Siegbahn. Esca applied to liquids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2 :319–325, 1973. 10
- [8] S. Y. T. van de Meerakker, H. L. Bethlem, N. Vanhaecke, and G. Meijer. Manipulation and control of molecular beams. *Chemical Reviews*, 112 :4828–4878, 2012. 10, 20
- [9] R. Campargue. *Atomic and Molecular Beams*. Springer Science Business Media, January 2001, 2001. 10

- [10] A. Kantrowitz and J. Grey. A high intensity source for the molecular beam. part i. theoretical. *Review of Scientific Instruments*, 22 :328–332, 1951. 10
- [11] G. B. Kistiakowsky and W. P. Slichter. A high intensity source for the molecular beam. part ii. experimental. *Review of Scientific Instruments*, 22 :333–337, 1951. 10
- [12] K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 20 :722–725, 1952. 10
- [13] R. B. Woodward and R. Hoffmann. The conservation of orbital symmetry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8 :781–853, 1969. 10, 187
- [14] A. H. Zewail. Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 :5660–5694, 2000. 10, 80
- [15] A. H. Zewail. Femtochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 39 :2586–2631, 2000. 10, 80
- [16] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes. Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4 :595–601, 1987. 10, 193
- [17] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus. Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21 :L31–L35, 1988. 10, 193
- [18] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation. *Science*, 292 :1689, 2001. 11, 194
- [19] C. Cirelli, C. Marante, S. Heuser, C. L. M. Petersson, Á. J. Galán, L. Argenti, S. Zhong, D. Busto, M. Isinger, S. Nandi, S. Maclot, L. Rading, P. Johnsson, M. Gisselbrecht, M. Lucchini, L. Gallmann, J. M. Dahlström, E. Lindroth, A. L’Huillier, F. Martín, and U. Keller.

- Anisotropic photoemission time delays close to a fano resonance. *Nature Communications*, 9 :955, 2018. 11, 194
- [20] J. Joseph, F. Holzmeier, D. Breteau, C. Spezzani, T. Ruchon, J F. Hergott, O. Tcherbakoff, P. D'Oliveira, J C. Houver, and D. Doweck. Angle-resolved studies of xuv-ir two-photon ionization in the rabbitt scheme. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2020. 11, 194
- [21] P. Auger and F. Perrin. La répartition dans l'espace des directions d'émission des photoélectrons. *Journal de Physique et le radium*, 8 :93–112, 1927. 11
- [22] J. Cooper and R. N. Zare. Angular distribution of photoelectrons. *The Journal of Chemical Physics*, 48 :942–943, 1968. 11, 69
- [23] B. Ritchie. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. *Physical Review A*, 13 :1411–1415, 1976. 11, 172, 176, 177
- [24] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, and U. Heinzmann. Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light. *Physical Review Letters*, 86 :1187–1190, 2001. 11, 172, 177, 191
- [25] S. Mitchell, N.-L. Michels, and J. Pérez-Ramírez. From powder to technical body : The undervalued science of catalyst scale up. *Chemical Society Reviews*, 42 :6094–6112, 2013. 12
- [26] P. Launois, H. Benisty, A. Berthoz, R. Corriu, C. Dupas, A. Fert, P. Grangier, C. Henry, C. Joachim, P. Kapsa, I. Ledoux-Rak, J.-Y. Marzin, J.-P. Nozières, B. Pannetier, A. Pérez, D. Stievenard, C. Vieu, J. Yvon, and J. Zyss. Rapport de prospective cnrs nanosciences et nanotechnologie (2004). Technical report, 2004. 12
- [27] L. Tsakalakos. Nanostructures for photovoltaics. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 62 :175–189, 2008. 12

- [28] INSERM. <https://www.inserm.fr/information-en-sante/dossiers-information/nanotechnologies> consulté le 17 juillet 2020. 12
- [29] T. Sing, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, and I. A. Rather. Corrigendum : Application of nanotechnology in food science : Perception and overview. *Frontiers in Microbiology*, 8, 2017. 12
- [30] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, and A. Nishijima. Support effect on the catalytic activity and properties of sulfided molybdenum catalysts. *Journal of Catalysis*, 110 :275–284, 1988. 12
- [31] I. C. Gerber and P. Serp. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chemical Reviews*, 120 :1250–1349, 2020. 12
- [32] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. van Grondelle. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature Chemistry*, 3 :763–774, 2011. 12, 163
- [33] T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. van Grondelle, Govindjee, and G. D. Scholes. Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. *Chemical Reviews*, 117 :249–293, 2017. 12, 163
- [34] A. Lietard. *Dynamique Ultrarapide De Molécules Et D’agrégats Excités Électroniquement*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2014. 12, 39, 42, 43
- [35] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68 :3477–3484, 1997. 13, 54
- [36] S. Chapman and T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 3rd edition edition, 1970. 20
- [37] J. Rumble. Physical constants of organic compounds. In J. R. Rumble, editor, *Crc Handbook of Chemistry and Physics, 100th Edition (Internet Version 2019)*. CRC Press/Taylor Francis, Boca Raton, FL., 2019. 21

- [38] W. M. A. Niessen. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. CRC Press, 1999. 26
- [39] N. Shafizadeh, L. Krim, S. Sorgues, and B. Soep. Observation and decay of free and ligated metalloporphyrins in the gas phase. *Chemical Physics Letters*, 357 :37–44, 2002. 29
- [40] O. F. Hagen and W. Obert. Cluster formation in expanding supersonic jets : Effect of pressure, temperature, nozzle size, and test gas. *The Journal of Chemical Physics*, 56 :1793–1802, 1972. 30
- [41] O. F. Hagen. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surface Science*, 106 :101–116, 1981. 31
- [42] O. F. Hagen. Condensation in free jets : Comparison of rare gases and metals. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 4 :291–299, 1987. 31
- [43] U. Buck and R. Krohne. Cluster size determination from diffractive he atom scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 105 :5408–5415, 1996. 31
- [44] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet. Noncrystalline structure of argon clusters. ii. multilayer icosahedral structure of arg clusters $50 < n < 750$. *The Journal of Chemical Physics*, 84 :3491–3501, 1986. 31
- [45] O. F. Hagen. Cluster ion sources (invited). *Review of Scientific Instruments*, 63 :2374–2379, 1992. 31
- [46] R. Gunn and R. H. Woessner. Measurements of the systematic electrification of aerosols. *Journal of Colloid Science*, 11 :254–259, 1956. 36
- [47] N. A. Fuchs. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica pura e applicata*, 56 :185–193, 1963. 36
- [48] A. Wiedensohler. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, 19 :387–389, 1988. 36

- [49] A. Lietard, G. Gallician, J. Tan, M. A. Gaveau, M. Briant, B. Soep, J. M. Mestdagh, and L. Poisson. Characterisation and modeling of a pulsed molecular beam. *Molecular Physics*, pages 1–15, 2020. 42, 43
- [50] A. Lietard, L. Poisson, M. J.M, and M.-A. Gaveau. Characterization of a seeded pulsed molecular beam using the velocity map imaging technique. 2017. 43
- [51] A. Barré de Saint-Venant and L. Wantzel. Mémoire et expériences sur l'écoulement de l'air, déterminé par des différences de pressions considérables. *Journal de l'École polytechnique*, 16 :85–122, 1839. 45, 47, 50
- [52] I. E. Idel'cik. *Mémento Des Pertes De Charges*. Direction Des Études Et Recherches D'électricité De France (Edf). 3eme édition edition, 1986. 47
- [53] J. Bernard. [Http ://processs.free.fr/pages/versionweb.php?page=2055menuright](http://processs.free.fr/pages/versionweb.php?page=2055menuright) consulté le 20 juin 2020. 47
- [54] SUEZ. [Https ://www.suezwaterhandbook.fr/](https://www.suezwaterhandbook.fr/) consulté le 20 juin 2020. 47
- [55] X. Wang, A. Gidwani, S. L. Girshick, and P. H. McMurry. Aerodynamic focusing of nanoparticles : Ii. numerical simulation of particle motion through aerodynamic lenses. *Aerosol Science and Technology*, 39 :624–636, 2005. 47
- [56] Y. Jannot and C. Moyne. *Transferts Thermiques. Cours Et 55 Exercices Corrigés*. 2014. 47
- [57] F. A. Barreda, C. Nicolas, J. B. Sirven, F. X. Ouf, J. L. Lacour, E. Robert, S. Benkoula, J. Yon, C. Miron, and O. Sublemontier. In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by laser-induced breakdown detection. *Scientific Reports*, 5 :15696, 2015. 51, 100, 104, 105, 106
- [58] J. M. Headrick, P. E. Schrader, and H. A. Michelsen. Radial-profile and divergence measurements of combustion-generated soot focused by an aerodynamic-lens system. *Journal of Aerosol Science*, 58 :158–170, 2013. 51

- [59] A. Röder. *Excited-State Dynamics in Open-Shell Molecules*. PhD thesis, Université de Würzburg (Allemagne) - Université Paris Saclay, 2017. 56
- [60] R. N. Dixon. Recoil anisotropy following multiphoton dissociation via near-resonant intermediate states. *The Journal of Chemical Physics*, 122 :194302, 2005. 66
- [61] G. Wu, P. Hockett, and A. Stolow. Time-resolved photoelectron spectroscopy : From wavepackets to observables. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 :18447–18467, 2011. 66
- [62] L. Poisson, D. Nandi, B. Soep, M. Hochlaf, M. Boggio-Pasqua, and J.-M. Mestdagh. A roaming wavepacket in the dynamics of electronically excited 2-hydroxypyridine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 :581–587, 2014. 76
- [63] L. R. Khundkar and A. H. Zewail. Ultrafast molecular reaction dynamics in real-time : Progress over a decade. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41 :15–60, 1990. 80
- [64] D. R. Huffman and C. F. Bohren. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley Sons, 1983. 87
- [65] S. Lecler, Y. Takakura, and P. Meyrueis. Properties of a three-dimensional photonic jet. *Opt. Lett.*, 30 :2641–2643, 2005. 87
- [66] Z. Chen, A. Taflove, and V. Backman. Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles : A potential novel visible-light ultramicroscopy technique. *Opt. Express*, 12 :1214–1220, 2004. 87
- [67] D. D. Hickstein, F. Dollar, J. L. Ellis, K. J. Schnitzenbaumer, K. E. Keister, G. M. Petrov, C. Ding, B. B. Palm, J. A. Gaffney, M. E. Foord, S. B. Libby, G. Dukovic, J. L. Jimenez, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, and W. Xiong. Mapping nanoscale absorption of femtosecond laser pulses using plasma explosion imaging. *ACS Nano*, 8 :8810–8818, 2014. 87, 88, 115
- [68] X. Li, Z. Chen, A. Taflove, and V. Backman. Optical analysis of nanoparticles via enhanced backscattering facilitated by 3-d photonic nanojets. *Opt. Express*, 13 :526–533, 2005. 87

- [69] T. Fennel, K. H. Meiwes-Broer, J. Tiggesbäumker, P. G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud. Laser-driven nonlinear cluster dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 82 :1793–1842, 2010. 87, 88, 93, 98, 139
- [70] T. Ditmire, T. Donnelly, A. M. Rubenchik, R. W. Falcone, and M. D. Perry. Interaction of intense laser pulses with atomic clusters. *Physical Review A*, 53 :3379–3402, 1996. 87
- [71] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field, 1986-12-01 1986. 87
- [72] T. Döppner, J. P. Müller, A. Przystawik, S. Göde, J. Tiggesbäumker, K. H. Meiwes-Broer, C. Varin, L. Ramunno, T. Brabec, and T. Fennel. Steplike intensity threshold behavior of extreme ionization in laser-driven xenon clusters. *Physical Review Letters*, 105 :053401, 2010. 88
- [73] C. B. Schaffer, A. Brodeur, J. F. García, and E. Mazur. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy. *Opt. Lett.*, 26 :93–95, 2001. 88
- [74] E. A. Peralta, K. Soong, R. J. England, E. R. Colby, Z. Wu, B. Montazeri, C. McGuinness, J. McNeur, K. J. Leedle, D. Walz, E. B. Sozer, B. Cowan, B. Schwartz, G. Travish, and R. L. Byer. Demonstration of electron acceleration in a laser-driven dielectric microstructure. *Nature*, 503 :91–94, 2013. 88
- [75] Z. Wang, W. Guo, L. Li, B. Luk'yanchuk, A. Khan, Z. Liu, Z. Chen, and M. Hong. Optical virtual imaging at 50 nm lateral resolution with a white-light nanoscope. *Nature Communications*, 2 :218, 2011. 88
- [76] K. W. Allen, N. Farahi, Y. Li, N. I. Limberopoulos, D. E. Walker Jr, A. M. Urbas, V. Liberman, and V. N. Astratov. Super-resolution microscopy by movable thin-films with embedded microspheres : Resolution analysis. *Annalen der Physik*, 527 :513–522, 2015. 88
- [77] R. Signorell, M. Goldmann, B. L. Yoder, A. Bodi, E. Chasovskikh, L. Lang, and D. Luckhaus. Nanofocusing, shadowing, and electron mean free path in the photoemission from aerosol droplets. *Chemical Physics Letters*, 658 :1–6, 2016. 88, 96

- [78] E. Antonsson, C. Peltz, J. Plenge, B. Langer, T. Fennel, and E. Rühl. Signatures of transient resonance heating in photoemission from free nacl nanoparticles in intense femtosecond laser pulses. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 200 :216–221, 2015. 88, 115
- [79] T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, and M. H. R. Hutchinson. High energy ion explosion of atomic clusters : Transition from molecular to plasma behavior. *Physical Review Letters*, 78 :2732–2735, 1997. 88
- [80] D. Komar, L. Kazak, M. Almassarani, K. H. Meiwes-Broer, and J. Tiggesbäumker. Highly charged rydberg ions from the coulomb explosion of clusters. *Physical Review Letters*, 120 :133207, 2018. 88
- [81] E. Antonsson, F. Gerke, L. Merkel, I. Halfpap, B. Langer, and E. Rühl. Size-dependent ion emission asymmetry of free nacl nanoparticles excited by intense femtosecond laser pulses. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 :12130–12138, 2019. 88, 91, 96, 97, 115, 136, 138
- [82] M. J. Berg, K. R. Wilson, C. M. Sorensen, A. Chakrabarti, and M. Ahmed. Discrete dipole approximation for low-energy photoelectron emission from nacl nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113 :259–265, 2012. 90, 94, 115
- [83] K. R. Wilson, S. Zou, J. Shu, E. Rühl, S. R. Leone, G. C. Schatz, and M. Ahmed. Size-dependent angular distributions of low-energy photoelectrons emitted from nacl nanoparticles. *Nano Letters*, 7 :2014–2019, 2007. 94
- [84] I. A. Shkrob, M. C. Sauer, A. D. Liu, R. A. Crowell, and A. D. Trifunac. Reactions of photoexcited aromatic radical cations with polar solvents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 :4976–4989, 1998. 94, 166
- [85] Y. D. Glinka, S.-H. Lin, and Y.-T. Chen. Two-photon-excited luminescence and defect formation in *sio*₂ nanoparticles induced by 6.4-ev arf laser light. *Physical Review B*, 62 :4733–4743, 2000. 94
- [86] A. N. Trukhin. Excitons in *sio*₂ : A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 149 :32–45, 1992. 94

- [87] D. M. Roessler and W. C. Walker. Electronic spectra of crystalline nacl and kcl. *Physical Review*, 166 :599–606, 1968. 94
- [88] H. J. Xiao, H. Li, L. Chang, H. X. Zhang, and H. C. Xuan. Theoretical prediction for the band gap of semiconductor nanoparticles as function of bond number. *Materials Chemistry and Physics*, 184 :285–290, 2016. 94
- [89] S. S. Nekrashevich and V. A. Gritsenko. Electronic structure of silicon dioxide (a review). *Physics of the Solid State*, 56 :207–222, 2014. 94
- [90] I. Földes, A. Barna, D. Csati, F. Szúcs, and S. Szatmári. Plasma mirror effect with a short-pulse krf laser. *Journal of Physics : Conference Series*, 244 :032004, 2010. 95
- [91] Y. Nomura, L. Veisz, K. Schmid, T. Wittmann, J. Wild, and F. Krausz. Time-resolved reflectivity measurements on a plasma mirror with few-cycle laser pulses. *New Journal of Physics*, 9 :9–9, 2007. 95
- [92] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. Macdonald, V. Mahajan, and E. V. Stryland. *Handbook of Optics, Third Edition Volume I : Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments(Set)*. McGraw-Hill, Inc., 2009. 95
- [93] Gaussianbeam.png. <https://commons.wikimedia.org/wiki/file:gaussianbeam.png> consulté le 26 mai 2020. 103
- [94] B. Sarangi, S. G. Aggarwal, D. Sinha, and P. K. Gupta. Aerosol effective density measurement using scanning mobility particle sizer and quartz crystal microbalance with the estimation of involved uncertainty. *Atmos. Meas. Tech.*, 9 :859–875, 2016. 106
- [95] J. Catalán. The first uv absorption band of l-tryptophan is not due to two simultaneous orthogonal electronic transitions differing in the dipole moment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 :15170–15176, 2016. 127, 138, 166
- [96] R. Généaux. *Le Moment Angulaire De La Lumière En Génération D’harmoniques D’ordre Élevé*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2016. 139

- [97] A. S. Davydov. The theory of molecular excitons. *Soviet Physics Uspekhi*, 7 :145–178, 1964. 163
- [98] G. D. Scholes and G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nature Materials*, 5 :683–696, 2006. 163, 164
- [99] A. Lietard, G. Piani, M. Briant, M.-A. Gaveau, S. Faisan, V. Mazet, B. Soep, J.-M. Mestdagh, and L. Poisson. Self-trapping relaxation decay investigated by time-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 :11206–11214, 2018. 163, 208, 209
- [100] T. Hirayama and I. Arakawa. Exciton induced photodesorption in rare gas solids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18 :S1563–S1580, 2006. 164
- [101] F. E. Gostev, I. V. Shelaev, A. V. Aibush, A. N. Kostrov, A. A. Titov, S. Y. Kochev, Y. A. Kabachii, M. S. Mekhata, and V. A. Nadtochenko. Relaxation kinetics of excitonic states in znse quantum dots : A femtosecond laser spectroscopy study. *High Energy Chemistry*, 52 :283–288, 2018. 164
- [102] F. J. Zhang, L. M. Zhang, and R. O. Claus. Nonlinear differential ultrafast laser absorption spectroscopy observation of charge carrier dynamics of cdsxse1xnanocrystal doped glasses. *Smart Materials and Structures*, 16 :243–248, 2007. 164
- [103] E. Eliel and S. Wilen. *Stereochemistry of Organic Compounds*. John Wiley Sons, Inc, 1994. 169
- [104] C. Vollhardt, K. Peter, and N. E. Schore. *Organic Chemistry*. W. H. Freeman and Company, 2nd edition edition, 1987. p942-947. 170, 173
- [105] T. Eriksson, S. Björkman, B. Roth, Å. Fyge, and P. Höglund. Stereospecific determination, chiral inversion in vitro and pharmacokinetics in humans of the enantiomers of thalidomide. *Chirality*, 7 :44–52, 1995. 170
- [106] J.-M. Chézeau. Il y a cent ans : Alfred werner, prix nobel de chimie. *Actualité Chimique*, 380 :38, 2013. 171

- [107] W. Commons. File :delta-tris(oxalato)ferrate(iii)-3d-balls.png — wikimedia commons, the free media repository, 2015. [Online ; accessed 15-June-2020]. 171
- [108] W. Commons. File :lambda-tris(oxalato)ferrate(iii)-3d-balls.png — wikimedia commons, the free media repository, 2015. [Online ; accessed 15-June-2020]. 171
- [109] D. A. Lightner and J. E. Gurst. *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*. Wiley-VCH, 2000. 172
- [110] G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebech, J.-C. Houver, D. Dowek, and I. Powis. Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor. *The Journal of Chemical Physics*, 119 :8781–8784, 2003. 172
- [111] S. Beaulieu, A. Comby, A. Clergerie, J. Caillat, D. Descamps, N. Dudovich, B. Fabre, R. Généaux, F. Légaré, S. Petit, B. Pons, G. Porat, T. Ruchon, R. Taeb, V. Blanchet, and Y. Mairesse. Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules. In *High-Brightness Sources and Light-driven Interactions*, OSA Technical Digest (online), page HM2A.3. Optical Society of America, Strasbourg, 2018. 173, 217
- [112] S. Beaulieu, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Généaux, A. G. Harvey, F. Légaré, Z. Mašín, L. Nahon, A. F. Ordonez, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse, O. Smirnova, and V. Blanchet. Photoexcitation circular dichroism in chiral molecules. *Nature Physics*, 14 :484–489, 2018. 173
- [113] U. J. Meierhenrich, L. Nahon, C. Alcaraz, J. H. Bredehöft, S. V. Hoffmann, B. Barbier, and A. Brack. Asymmetric vacuum uv photolysis of the amino acid leucine in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 :5630–5634, 2005. 173
- [114] R. Hadidi, D. K. Bozanic, G. A. Garcia, and L. Nahon. Electron asymmetries in the photoionization of chiral molecules : Possible astrophysical implications. *Advances in Physics : X*, 3 :1477530, 2018. 173
- [115] F. Hache. Application of time-resolved circular dichroism to the study of conformational

- changes in photochemical and photobiological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 204 :137–143, 2009. 173, 185
- [116] D. Baykusheva, D. Zindel, V. Svoboda, E. Bommeli, M. Ochsner, A. Tehlar, and H. J. Wörner. Real-time probing of chirality during a chemical reaction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116 :23923, 2019. 173, 187
- [117] M. Tia, M. Pitzer, G. Kastirke, J. Gatzke, H.-K. Kim, F. Trinter, J. Rist, A. Hartung, D. Trabert, J. Siebert, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kuhlins, C. Schober, T. Bauer, N. Wechselberger, P. Burzynski, J. Neff, M. Weller, D. Metz, M. Kircher, M. Waitz, J. B. Williams, L. P. H. Schmidt, A. D. Müller, A. Knie, A. Hans, L. Ben Ltaief, A. Ehresmann, R. Berger, H. Fukuzawa, K. Ueda, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, T. Jahnke, P. V. Demekhin, and M. Schöffler. Observation of enhanced chiral asymmetries in the inner-shell photoionization of uniaxially oriented methyloxirane enantiomers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8 :2780–2786, 2017. 174, 191
- [118] T. Jahnke, T. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. Circular dichroism in K -shell ionization from fixed-in-space CO and N_2 molecules. *Physical Review Letters*, 88 :073002, 2002. 174
- [119] I. Powis. Photoelectron spectroscopy and circular dichroism in chiral biomolecules : l-alanine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 :878–882, 2000. 176, 177
- [120] S. Daly, I. Powis, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, and L. Nahon. Photoionization of epichlorohydrin enantiomers and clusters studied with circularly polarized vacuum ultraviolet radiation. *The Journal of Chemical Physics*, 134 :064306, 2011. 177
- [121] A. Comby, E. Bloch, C. M. M. Bond, D. Descamps, J. Miles, S. Petit, S. Rozen, J. B. Green-

- wood, V. Blanchet, and Y. Mairesse. Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism. *Nature Communications*, 9 :5212, 2018. 177
- [122] G. A. Garcia, H. Dossmann, L. Nahon, S. Daly, and I. Powis. Identifying and understanding strong vibronic interaction effects observed in the asymmetry of chiral molecule photoelectron angular distributions. *ChemPhysChem*, 18 :500–512, 2017. 177
- [123] L. Nahon, G. A. Garcia, and I. Powis. Valence shell one-photon photoelectron circular dichroism in chiral systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 204 :322–334, 2015. 177
- [124] A. Comby, S. Beaulieu, M. Boggio-Pasqua, D. Descamps, F. Légaré, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, B. Fabre, Y. Mairesse, and V. Blanchet. Relaxation dynamics in photoexcited chiral molecules studied by time-resolved photoelectron circular dichroism : Toward chiral femtochemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7 :4514–4519, 2016. 177
- [125] M. H. M. Janssen and I. Powis. Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 :856–871, 2014. 177
- [126] I. Powis. Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :301–310, 2000. 177
- [127] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, and T. Baumert. Circular dichroism in the photoelectron angular distributions of camphor and fenchone from multiphoton ionization with femtosecond laser pulses. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 :5001–5005, 2012. 178, 181
- [128] C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis, and M. H. M. Janssen. Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection. *The Journal of Chemical Physics*, 139 :234307, 2013. 178
- [129] C. Lux, A. Senftleben, C. Sarpe, M. Wollenhaupt, and T. Baumert. Photoelectron circular dichroism observed in the above-threshold ionization signal from chiral molecules with femto-

- second laser pulses. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49 :02LT01, 2015. 178, 181
- [130] M. M. Rafiee Fanoood, M. H. M. Janssen, and I. Powis. Enantioselective femtosecond laser photoionization spectrometry of limonene using photoelectron circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 :8614–8617, 2015. 178
- [131] S. Beaulieu, A. Ferré, R. Généaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse, and B. Pons. Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules. *New Journal of Physics*, 18 :102002, 2016. 178, 191
- [132] M. M. Rafiee Fanoood, I. Powis, and M. H. M. Janssen. Chiral asymmetry in the multiphoton ionization of methyloxirane using femtosecond electron–ion coincidence imaging. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 :11541–11546, 2014. 178
- [133] A. Kastner, T. Ring, B. C. Krüger, G. B. Park, T. Schäfer, A. Senftleben, and T. Baumert. Intermediate state dependence of the photoelectron circular dichroism of fenchone observed via femtosecond resonance-enhanced multi-photon ionization. *The Journal of Chemical Physics*, 147 :013926, 2017. 178
- [134] I. Dreissigacker and M. Lein. Photoelectron circular dichroism of chiral molecules studied with a continuum-state-corrected strong-field approximation. *Physical Review A*, 89 :053406, 2014. 178, 191
- [135] A. Kastner, G. Koumarianou, P. Glodic, P. C. Samartzis, N. Ladda, S. T. Ranecky, T. Ring, S. Vasudevan, C. Witte, H. Braun, H.-G. Lee, A. Senftleben, R. Berger, G. B. Park, T. Schäfer, and T. Baumert. High-resolution resonance-enhanced multiphoton photoelectron circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22 :7404–7411, 2020. 179, 191
- [136] R. E. Goetz, T. A. Isaev, B. Nikoobakht, R. Berger, and C. P. Koch. Theoretical description of circular dichroism in photoelectron angular distributions of randomly oriented chiral molecules after multi-photon photoionization. *The Journal of Chemical Physics*, 146 :024306, 2017. 179

- [137] A. D. Müller, E. Kutscher, A. N. Artemyev, and P. V. Demekhin. Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. iii. photoionization of fenchone in different regimes. *The Journal of Chemical Physics*, 152 :044302, 2020. 179
- [138] M. Irie. Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews*, 100 :1685–1716, 2000. 187
- [139] T. Okuyama, Y. Tani, K. Miyake, and Y. Yokoyama. Chiral heliceneoid diarylethene with large change in specific optical rotation by photochromism^{1,2}. *The Journal of Organic Chemistry*, 72 :1634–1638, 2007. 187
- [140] K. Uchida, S.-i. Sukata, Y. Matsuzawa, M. Akazawa, J. J. D. de Jong, N. Katsonis, Y. Kojima, S. Nakamura, J. Areephong, A. Meetsma, and B. L. Feringa. Photoresponsive rolling and bending of thin crystals of chiral diarylethenes. *Chemical Communications*, pages 326–328, 2008. 187
- [141] A. Lietard, G. Piani, L. Poisson, B. Soep, J.-M. Mestdagh, S. Aloïse, A. Perrier, D. Jacquemin, and M. Takeshita. Competitive direct vs. indirect photochromism dynamics of constrained inverse dithienylethene molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 :22262–22272, 2014. 187
- [142] T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura, and T. Kawai. Chiral photoresponsive tetrathiazoles that provide snapshots of folding states. *Chemistry – A European Journal*, 19 :16972–16980, 2013. 188
- [143] G. Gavrel, P. Yu, A. Léaustic, R. Guillot, R. Métivier, and K. Nakatani. 4,4-bithiazole-based tetraarylenes : New photochromes with unique photoreactive patterns. *Chemical Communications*, 48 :10111–10113, 2012. 188
- [144] I. Powis. Photoelectron circular dichroism in chiral molecules. In *Advances in Chemical Physics*, pages 267–329. 2008. 191
- [145] G. Farkas and C. Tóth. Proposal for attosecond light pulse generation using laser induced

- multiple-harmonic conversion processes in rare gases. *Physics Letters A*, 168 :447–450, 1992. 194
- [146] S. E. Harris, J. J. Macklin, and T. W. Hänsch. Atomic scale temporal structure inherent to high-order harmonic generation. *Optics Communications*, 100 :487–490, 1993. 194
- [147] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz. Attosecond metrology. *Nature*, 414 :509–513, 2001. 194
- [148] K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, A. Maquet, R. Taïeb, and A. L’Huillier. Probing single-photon ionization on the attosecond time scale. *Physical Review Letters*, 106 :143002, 2011. 194
- [149] D. Guénot, D. Kroon, E. Balogh, E. W. Larsen, M. Kotur, M. Miranda, T. Fordell, P. Johnsson, J. Mauritsson, M. Gisselbrecht, K. Varjü, C. L. Arnold, T. Carette, A. S. Kheifets, E. Lindroth, A. L’Huillier, and J. M. Dahlström. Measurements of relative photoemission time delays in noble gas atoms. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47 :245602, 2014. 194
- [150] M. Huppert, I. Jordan, D. Baykusheva, A. von Conta, and H. J. Wörner. Attosecond delays in molecular photoionization. *Physical Review Letters*, 117 :093001, 2016. 194
- [151] M. Isinger, R. J. Squibb, D. Busto, S. Zhong, A. Harth, D. Kroon, S. Nandi, C. L. Arnold, M. Miranda, J. M. Dahlström, E. Lindroth, R. Feifel, M. Gisselbrecht, and A. L’Huillier. Photoionization in the time and frequency domain. *Science*, 358, 2017. 194
- [152] S. Haessler, B. Fabre, J. Higuët, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taïeb, and Y. Mairesse. Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. *Physical Review A*, 80 :011404, 2009. 194
- [153] S. Heuser, Á. Galán, C. Cirelli, C. Marante, M. Sabbar, R. Boge, M. Lucchini, L. Gallmann,

- I. Ivanov, A. Kheifets, J. Dahlström, E. Lindroth, L. Argenti, F. Martín, and U. Keller. Angular dependence of photoemission time delay in helium. *Physical Review A*, 94, 2016. 194
- [154] L. Cattaneo, J. Vos, M. Lucchini, C. Cirelli, and U. Keller. Asymmetric wigner time delay in co photoionization. In *International Conference on Ultrafast Phenomena*, OSA Technical Digest (online), page UM2B.3. Optical Society of America, Santa Fe, New Mexico, 2016. 194
- [155] V. Gruson, L. Barreau, Á. Jiménez-Galan, F. Risoud, J. Caillat, A. Maquet, B. Carré, F. Lepetit, J. F. Hergott, T. Ruchon, L. Argenti, R. Taïeb, F. Martín, and P. Salières. Attosecond dynamics through a fano resonance : Monitoring the birth of a photoelectron. *Science*, 354 :734, 2016. 194, 205
- [156] D. Busto, L. Barreau, M. Isinger, M. Turconi, C. Alexandridi, A. Harth, S. Zhong, R. J. Squibb, D. Kroon, S. Plogmaker, M. Miranda, Á. Jiménez-Galán, L. Argenti, C. L. Arnold, R. Feifel, F. Martín, M. Gisselbrecht, A. L’Huillier, and P. Salières. Time–frequency representation of autoionization dynamics in helium. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51 :044002, 2018. 194, 204
- [157] S. Haessler, J. Caillat, and P. Salières. Self-probing of molecules with high harmonic generation. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44 :203001, 2011. 195, 196, 203
- [158] L. Barreau. *Étude De Dynamiques De Photoionisation Résonante À L’aide D’impulsions Attosecondes*. PhD thesis, Université Paris Saclay, 2017. Thèse de doctorat Milieux dilués et optique fondamentale Université Paris-Saclay (ComUE) 2017 2017SACLS511. 195, 197, 200, 203, 215
- [159] P. B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71 :1994–1997, 1993. 195
- [160] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime. *Physical Review Letters*, 68 :3535–3538, 1992. 196

- [161] E. P. Wigner. Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift. *Physical Review*, 98 :145–147, 1955. 203
- [162] V. Vénier, R. Taïeb, and A. Maquet. Phase dependence of (n+1)-color (ngt ;1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics. *Physical Review A*, 54 :721–728, 1996. 204
- [163] J. M. Dahlström, A. L’Huillier, and A. Maquet. Introduction to attosecond delays in photoionization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45 :183001, 2012. 204
- [164] Y. Mairesse, A. Bohan, L. Frasninski, H. Merdji, L. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovacev, R. Taieb, B. Carré, H. Muller, P. Agostini, and P. Salieres. Attosecond synchronization of high-harmonic soft x-rays. *Science (New York, N.Y.)*, 302 :1540–1543, 2003. 205
- [165] M. Swoboda, T. Fordell, K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Miranda, C. Buth, K. J. Schafer, J. Mauritsson, A. L’Huillier, and M. Gisselbrecht. Phase measurement of resonant two-photon ionization in helium. *Physical Review Letters*, 104 :103003, 2010. 213, 216
- [166] V. Lorient, A. Marciniak, G. Karras, B. Schindler, G. Renois-Predelus, I. Compagnon, B. Concina, R. Brédy, G. Celep, C. Bordas, E. Constant, and F. Lépine. Angularly resolved rabbit using a second harmonic pulse. *Journal of Optics*, 19 :114003, 2017. 216
- [167] V. Lorient, A. Marciniak, S. Nandi, G. Karras, M. Hervé, E. Constant, E. Plésiat, A. Palacios, F. Martín, and F. Lépine. High harmonic generation-2 attosecond stereo-photoionization interferometry in n2. *Journal of Physics : Photonics*, 2 :024003, 2020. 216
- [168] A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet, and Y. Mairesse. A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments. *Nature Photonics*, 9 :93–98, 2015. 221
- [169] M. Faubel, B. Steiner, and J. P. Toennies. Photoelectron spectroscopy of liquid water, some alcohols, and pure nonane in free micro jets. *The Journal of Chemical Physics*, 106 :9013–9031, 1997. 222

- [170] N. Ottosson, M. Faubel, S. E. Bradforth, P. Jungwirth, and B. Winter. Photoelectron spectroscopy of liquid water and aqueous solution : Electron effective attenuation lengths and emission-angle anisotropy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 177 :60–70, 2010. 222

Titre : Effets d'anisotropie dans la photo-ionisation induite par laser ultra-court de molécules et de nanomatériaux isolés en phase gazeuse.

Mots clés : photo-ionisation, laser ultra-court, anisotropie d'émission, nanoparticules, molécules chirales, agrégats

Résumé : La photo-ionisation intervient lorsqu'une espèce chimique interagit avec un rayonnement électromagnétique d'énergie suffisante pour en extraire un électron. Ce phénomène donne lieu à l'éjection d'un photoélectron dont la direction d'émission dépend de la nature exacte de l'interaction qui s'établit entre d'une part le champ électrique et ses caractéristiques principales (intensité, polarisation, énergie de photon) et d'autre part l'espèce chimique et ses propriétés (niveaux d'énergie, symétrie des états électroniques initiaux et finaux, ou encore taille du système).

Dans cette thèse, les anisotropies de photo-ionisation d'espèces chimiques de différentes échelles ont été étudiées : molécules de dizaines d'atomes, agrégats de centaines d'atomes et nanoparticules de dizaines de milliers d'atomes. L'ionisation a été réalisée sur ces espèces chimiques isolées en phase gazeuse, en jet moléculaire sous vide, ainsi étudiées sans interaction avec un milieu extérieur afin de remonter directement à la nature de l'interaction entre l'espèce chimique d'intérêt et le champ laser.

Des lasers pulsés femtoseconde ont été utilisés (1 fs = 10^{-15} s) de longueur d'onde 266, 400 ou 800 nm et d'une intensité jusqu'à $10^{14} - 10^{15}$ W.cm⁻². Une source issue de génération d'harmoniques d'ordre élevé a également été utilisée pour sonder la dynamique d'ionisation des agrégats d'argon. L'anisotropie d'émission a été enregistrée par un spectromètre imageur de vitesse.

Les objectifs visés ont été différents pour chaque échelle d'espèce chimique :

- Dans le cas des molécules, une attention particulière a été portée à l'observation du dichroïsme circulaire de photoélectrons, qui se manifeste lors de l'ionisation de molécules chirales avec un champ électrique polarisé circulairement. L'émission du photoélectron référencée à la direction de propagation du champ électrique a une préférence pour l'avant ou pour l'arrière selon l'énantiomère irradié. Cette préférence s'inverse lorsque la polarisation circulaire passe de gauche à droite. L'anisotropie informe ici sur la chiralité de la molécule.

- Dans le cas des nanoparticules, le diamètre des nanoparticules étudiées (~100 nm) est source d'effets optiques complexes avec les champs utilisés ($\lambda = 266$ ou 800 nm) pouvant aboutir à une nanofocalisation du champ électrique du côté non irradié de la nanoparticule et y engendrer une augmentation importante du champ électrique. L'anisotropie d'émission des photoélectrons dépend de l'intensité de ce phénomène et de la possibilité d'écrantage par la face directement irradiée de la nanoparticule. Cependant, une forte anisotropie a aussi été constatée pour les photo-ions, dépendant fortement de l'ion éjecté. Afin de découvrir les paramètres physico-chimiques impliqués dans la direction de photoémission des particules chargées, l'influence de plusieurs de ces paramètres a été étudié : intensité du champ sur cible, longueur d'onde du laser ou encore nature chimique de la nanoparticule (tryptophane, chlorure de sodium, dioxyde de silicium).
- Dans le cas des agrégats, les expériences menées ont visé à décrire la nature du processus d'ionisation, direct ou via des états résonants. Pour cela nous avons observé la dépendance angulaire du délai de photo-ionisation dans des agrégats d'argon de taille contrôlée. Cela a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Pascal Salières du LIDYL. La mesure de délais de photo-ionisation a été réalisée à l'aide d'interféromètre de type RABBIT (Reconstruction of Attosecond Beatings By Interference of Two-photon Transitions).

Nous avons pu observer diverses origines d'anisotropie d'ionisation évoluant principalement avec l'échelle de taille de l'objet considéré. Pour les molécules, elle est gouvernée par les états électroniques discrets, pour les agrégats par un pseudo-continuum d'états couplés et pour les nanoparticules, nous avons observé un effet de couplage optique et chimique.

Title: Sources of anisotropy in ultrafast laser induced photoionization of gas phase isolated molecules and nanomaterials

Keywords: photoionization, ultrafast laser, anisotropy of emission, nanoparticles, chiral molecules, aggregates

Abstract: When the photon energy of an electromagnetic wave is large enough, its interaction with a chemical species can extract an electron. The angular distribution of the resulting photoelectron carries information on both the characteristics (intensity, polarization, photon energy) of the electromagnetic field and the properties (energy levels, final and initial states symmetries, or size of the system) of the chemical species.

In this work, the ionization anisotropies of chemical species of various sizes have been studied: molecules with tens of atoms, clusters carrying hundreds of atoms and nanoparticles formed with tens of thousands of atoms. The ionization was performed on gas phase isolated species in molecular beams. This gives access to intrinsic behaviours, *i.e.* in absence of any perturbation by an environment. Hence, direct information is provided about the specific nature of the interaction between the chemical species and the laser field.

Femtosecond pulsed laser (1 fs = 10^{-15} s) were used with wavelength of 266, 400 or 800 nm and intensities up to 10^{14} – 10^{15} W.cm⁻². A High Harmonic Generation source has also been used to probe ionization dynamics in argon clusters. Anisotropy of emission has been recorded by a Velocity Map Imaging spectrometer (VMI).

The central interest was not same for species of different size and nature:

- For molecules, we focused on the observation of the photoelectron circular dichroism observed in chiral molecules upon ionization with a circularly polarized light. The photoelectron emission is favored in the direction of propagation of the electromagnetic field or in the reverse direction, according to the enantiomer that is studied.

- Complex optical effects were observed with nanoparticles, depending on their diameter (~100 nm) and the photon wavelength used (λ = 266 or 800 nm). For example, nanofocusing of the electric field could be observed on the non-irradiated face of the nanoparticles, thus causing a localized strong rise of the electric field. The emission direction of photoelectrons depends on the intensity of this phenomenon compared to the capability of shadowing of the irradiated face of nanoparticles. However, a strong anisotropy has also been observed for photoions, depending strongly on the chemical nature of the ion. In order to shed light on the different physico-chemical setup involved in the photoemission direction of ions and electrons, the effect of some of these setup has been studied : electric field intensity on target, wavelength, or chemical nature of the nanoparticle (tryptophane, sodium chloride, silicon dioxide).
- The point with clusters is to describe the nature of the ionization process, whether it is direct or indirect through resonant intermediate states. To this end, we observed the angular dependence of the photoionization delay in argon aggregates of controlled sizes. This has been realized in collaboration with the group of Pascal Salières at LIDYL. Photoionization delays were measured using a RABBIT interferometer (Reconstruction of Attosecond Beatings By Interference of Two photon Transitions).

In a nutshell, different sources of anisotropy were unraveled. Their nature mostly depends on the size of the chemical species. With molecules, it is governed by discrete electronic states, with clusters by a pseudo-continuum of coupled states and with nanoparticles by a combination of optical and chemical effects.