



Dynamiques attoseconde et femtoseconde induites par ionisation XUV ultrarapide dans les molécules neutres et les ions biomoléculaires complexes

Alexie Boyer

► To cite this version:

Alexie Boyer. Dynamiques attoseconde et femtoseconde induites par ionisation XUV ultrarapide dans les molécules neutres et les ions biomoléculaires complexes. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10043 . tel-04074848

HAL Id: tel-04074848

<https://theses.hal.science/tel-04074848>

Submitted on 19 Apr 2023

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

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



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

**Ecole Doctorale N° 52
Physique et Astrophysique de Lyon**

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 26/09/2022, par :
Alexie Boyer

Dynamiques attoseconde et femtoseconde induites par ionisation XUV ultrarapide dans les molécules neutres et les ions biomoléculaires complexes

Devant le jury composé de :

BENICHOU Emmanuel, PU, Université Lyon 1 – iLM

Président

CAILLAT Jérémie, MCF, Sorbonne Université – LCPMR
SHAFIZADEH Niloufar, DR, Université Paris-Saclay – ISMO

Rapporteur
Rapporteuse

CHANGENET Pascale, DR, Ecole Polytechnique – LOB
VACHER Morgane, CR, Nantes Université – CEISAM

Examinatrice
Examinatrice

LEPINE Franck, DR, Université Lyon 1 – iLM
LORIOT Vincent, MCF, Université Lyon 1 – iLM

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Directrice de la Division des Études et de la Vie Universitaire (DÉVU)	Mme Anne-Christine HENK
Directrice de la Recherche et des Études Doctorales (DRED)	Mme Marina ROQUES-RAIMONDI
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTÉ

Comité de Coordination des Études Médicales	Directrice : Mme Carole BURILLON
Faculté d'Odontologie	Doyen : M. Jean-Christophe MAURIN
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyen : M. Philippe PAPAREL
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Jacques LUAUTE
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : M. Claude DUSSART

COMPOSANTES & DÉPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Électrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Mme Saida BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
École Supérieure de Chimie, Physique, Électronique (CPE Lyon)	Directeur : M. Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Éducation	Directeur : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Michel MASSENZIO
Observatoire de Lyon	Directeur : M. Bruno GUIDERDONI
Polytechnique Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Directrice : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Guillaume BODET
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

REMERCIEMENTS

La réalisation de ma thèse a été rendue possible grâce au soutien immense dont j'ai pu bénéficier durant ces trois dernières années. Avant de présenter mon manuscrit, j'aimerais donc commencer par remercier toutes ces personnes qui ont participé au bon déroulement de ma thèse.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier les membres de mon jury, Jérémie Caillat, Niloufar Shafizadeh, Morgane Vacher, Pascale Changenet et Emmanuel Benichou. Je tiens à les remercier d'avoir accepté d'être jury de cette thèse et les remercie pour leur lecture détaillée de mon manuscrit ainsi que pour la discussion particulièrement intéressante qui a fait suite à ma soutenance de thèse.

Bien entendu, je remercie également mes deux directeurs de thèse, Franck Lépine et Vincent Lorient. Je les remercie infiniment pour leur soutien et pour la confiance qu'ils m'ont accordé durant ces trois années de thèse. J'ai eu la chance d'évoluer dans un environnement où mes idées ont toujours été écoutées et où mon avis comptait autant que n'importe quel autre chercheur·se (sauf d'un, bien entendu !). Je tiens à les remercier pour tous leurs conseils, qui allaient bien au-delà de la simple réalisation de ma thèse, et qui m'ont permis de mieux appréhender le monde de la recherche. Et même si je plaisante parfois sur le nombre impressionnant d'anecdotes « de vieux » partagées par Franck et sur la quantité importante de détails dans les explications de Vincent, je suis extrêmement reconnaissante envers chacun d'entre eux d'avoir partagé tout ceci avec moi et d'avoir été aussi impliqué dans ma formation en tant que jeune chercheuse. En particulier, merci à Vincent pour toutes ces astuces expérimentales dignes d'un livre de techniques interdites ancestrales, probablement transmis de génération en génération de thésard·e-s, j'en prendrai soin !

Plus globalement, je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe Dynamo pour ces trois années passées ensemble ! Je les remercie pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté durant ma thèse. Si je devais résumer en trois étapes la technique Dynamo « Comment prendre soin de ses doctorant·e-s ? », je dirai : 1. les gaver de gâteaux ; 2. les laisser se défouler au mölkky ; 3. venir papoter dans leur bureau pour les distraire de leur travail acharné. Plus sérieusement, merci énormément à chacun des membres de l'équipe. L'interdisciplinarité de l'équipe m'a permis de beaucoup apprendre de chacun·e d'entre eux·elles. La bienveillance et la bonne humeur qui y règnent m'ont permis d'appréhender avec enthousiasme chacune des étapes de cette thèse. Ce fut un immense plaisir de travailler avec eux·elles.

Un grand merci donc à Richard, pour son aide sur le Xevo, pour toutes nos discussions qui ont bien souvent failli faire enfermer son vélo et pour avoir parfois dû prolonger ses journées déjà longues afin que je puisse terminer mes expériences. Merci également à Saikat, pour son aide durant les expériences, pour toutes nos discussions scientifiques ou non, et pour tous les conseils qu'il m'a donné sur l'après-thèse. En particulier, je garderai précieusement en mémoire

les deux conseils primordiaux qu'il m'a transmis concernant « Quel récipient utiliser pour de l'azote liquide » et « Comment détacher une aiguille de son support » ! Merci à Isabelle, notamment pour ses conseils sur les ions qui m'ont entre autres permis de trouver ma toute dernière molécule à étudier ! Merci pour ton soutien incroyable durant ces trois années. Merci pour les petits gâteaux d'encouragement, pour les événements Dynamo, pour l'initiation au tricot, pour les livres et j'en passe. Merci à Éric, pour ses conseils précieux sur la partie optique des expériences. Merci également à Bruno, Christian et Gulabi pour leur soutien durant ces trois années de thèse. Bien entendu, merci aux jeunes de l'équipe, Oznur, Baptiste, Émilien, Alicia et Corentin. J'ai énormément apprécié toutes nos discussions, scientifiques ou non, et tous les moments que nous avons partagés ! Merci également pour tous les conseils échangés qui m'ont beaucoup aidée durant cette thèse ! Je tiens également à remercier les « anciens jeunes », Marius et Baptiste, pour leur aide durant mes premières années de thèse et pour le soutien psychologique qu'ont été nos pauses goûter pendant dans la période du confinement, lorsque nous étions condamnés à rester plongés dans le noir de nos salles d'expériences ... Et enfin, merci à Yaowei, qui prend la relève sur l'expérience et à qui je souhaite bon courage et bonne chance !

Lors de ma thèse, j'ai également bénéficié d'un soutien constant de la part des services techniques, administratifs et informatiques du l'iLM. Je tiens donc à remercier chacun-e d'entre eux-elles, et en particulier Ilias et Daniel pour la mécanique, Christian et Marc pour l'électronique, Véronique et Christelle pour l'administratif et enfin Marie-Jo et Séverine.

Durant cette thèse, j'ai eu le plaisir de collaborer avec différentes équipes de recherche, au niveau national et international. Ainsi, je souhaiterais remercier nos collaborateurs de l'Université d'Heidelberg, Victor Despré et Alexander Kuleff, pour leur soutien théorique sur l'étude des PAHs réalisée pendant cette thèse. Merci également à Piero Decleva, de l'université de Trieste, pour son travail théorique sur les temps de photoémission réalisé sur l'acétylène. Merci à nos collaborateurs et collaboratrices de l'Université Automa de Madrid, Fernando Martin et Alicia Palacios, pour leur soutien théorique sur les calculs de temps de photoémission dans les structures carbonées étendues. Merci à Morgane Vacher, de l'Université de Nantes, pour l'étude théorique réalisée sur l'éthylène et pour toutes nos discussions scientifiques. Merci également à Abdoul Raman Allouche, de l'équipe Physico-chimie théorique de l'iLM pour son soutien concernant l'étude théorique des ions moléculaires. Et enfin, merci à Aurélien de la Lande et Karwan Omar, de l'IPC, pour nos nombreux échanges et pour les études théoriques qu'ils ont réalisées sur les protéines.

Pour conclure, j'aimerais remercier les personnes qui m'ont soutenue bien au-delà de l'aspect scientifique de ma thèse, mes ami-e-s et ma famille. En effet, c'est également grâce à eux-elles si j'ai pu réaliser ma thèse dans les meilleures conditions possibles. Ce sont les personnes qui m'ont permis de m'évader, qui m'ont patiemment écoutée me plaindre et qui m'ont soutenue, même à distance, pendant ces trois années.

Je tiens donc à remercier énormément mes ami-e-s. Merci à Ulysse, Nathan et Cyprien pour nos randonnées qui m'ont toujours permis de recommencer chacune de ces années de thèse avec les jambes en compote mais l'esprit reposé ! Merci à Ophélie, Youri, Arsène et Samuel pour toutes nos excursions européennes et pour votre soutien durant ces trois années et bien avant (je suppose que je devrais aussi remercier Pascalino, qui est probablement responsable du succès

de ma dernière année !). Merci à Antoine et Max de m'avoir, sans le savoir, fait découvrir le domaine de recherche qui deviendrait mon sujet de thèse ! Merci à Loïc, Léo, Viktor et Sylvain pour tous nos moments en présentiel aussi bien qu'en distanciel qui m'ont aidée à surmonter le confinement. Merci en particulier à Sylvain dont l'enthousiasme pour la science permet de se souvenir (parce qu'on l'oublie parfois) que ce qu'on fait est quand même incroyable !

Je finirai en remerciant ma famille. Merci à ma sœur, Marion, qui est probablement celle qui m'a le plus entendue me plaindre pendant ces trois dernières années et qui me soutient depuis l'époque où elle se cachait sous une pierre ! Merci à elle et également à Thibault d'avoir fait partie des rares personnes non-physiciennes à s'intéresser à ce que je racontais (ou alors le prochain Oscar est pour vous !). Merci à mes parents, d'avoir enduré mes monologues pendant toutes ces années, racontant ce que j'apprenais dans les moindres détails. Merci de m'avoir fait croire que ce que je racontais était intéressant ! Ça aura commencé par « Vous saviez que les baleines mangent jusqu'à 16 tonnes de plancton par jour ? C'est quand même incroyable ! » pour finir 20 ans plus tard en « Vous saviez qu'on est capable de mesurer le temps que met un électron à s'échapper du potentiel d'un atome ? Ça prend quelques dizaines voire centaines d'attosecondes seulement. C'est quand même incroyable ! ». Tout ceci est devenu bien plus complexe à suivre avec le temps, mais vous étiez tout de même là pour m'écouter ! Merci.

Table des Matières

Résumé	12
Abstract	13
Introduction Générale	15
Références	20
Chapitre I Temps de Photoémission Attoseconde dans des Structures Carbonées	25
Introduction	26
1 Outils théoriques - Les temps de photoémission	29
1.1 Théorie de la diffusion	29
1.2 Temps de Wigner	31
1.3 Transition dipolaire à 1 ou 2-photons	33
1.4 Dépendance angulaire	35
2 Méthodes expérimentales	37
2.1 Génération de hautes harmoniques	37
2.2 Impulsions attosecondes	39
2.3 Méthode RABBITT	41
3 Dispositif expérimental et mesures	45
3.1 Montage expérimental	46
3.2 Analyse de données : cas de l'argon	48
4 Temps de photoémission dans des molécules étendues	52
4.1 Résultats expérimentaux	52
4.2 Calculs théoriques	61
4.3 Interprétation des résultats	62
4.4 Conclusion	66
5 Temps de photoémission résolus en angle dans C_2H_2	67
5.1 Expérience RABBITT dans l'acétylène	68
5.2 Étude angulaire des temps de photoémission de C_2H_2	73
5.3 Calculs théoriques à 1-photon	77
5.4 Interprétation des résultats	80
Conclusion et perspectives	84
Références	86
Chapitre II Dynamiques Femtosecondes XUV dans des Structures Carbonées	93
Introduction	94
1 Processus ultrarapides induits par XUV dans les molécules	98
1.1 Description quantique d'une molécule	98
1.2 Au-delà des approximations usuelles	99

1.3	Évolution temporelle et processus de sonde	102
2	Expériences pour l'étude de dynamiques induites par XUV	105
2.1	Dispositif expérimental	105
2.2	Interaction entre PAHs et rayonnement XUV	109
2.3	Interaction entre diamantoïdes et rayonnement XUV	112
3	Relaxation électronique : effets multiélectroniques	115
3.1	Étude de la relaxation non-adiabatique	115
3.2	Loi d'échelle	117
4	Redistribution d'énergie vibrationnelle ultrarapide	124
4.1	Étude de dynamiques vibrationnelles	124
4.2	Loi d'échelle	130
	Conclusion et perspectives	135
	Références	136
Chapitre III Dynamiques Ultrarapides dans les Chaines Peptidiques et Protéines		143
	Introduction	144
1	Développement expérimental	147
1.1	Production et détection d'ions moléculaires	147
1.2	Couplage optique pour l'étude de dynamiques d'ions moléculaires	150
1.3	Expériences pompe-sonde sur les ions moléculaires	152
2	Dynamiques ultrarapides induites par XUV : la réserpine	153
2.1	Interaction XUV - réserpine protonée	153
2.2	Expérience pompe-sonde	155
2.3	Calculs théoriques sur la réserpine protonée	156
2.4	Interprétation des résultats	157
3	Processus non stationnaires ultrarapides : la substance P	160
3.1	Interaction XUV - substance P	161
3.2	Dynamiques aux temps longs	163
3.3	Dynamiques ultracourtes	164
3.4	Interprétation des résultats	168
4	Processus ultrarapides induits par XUV dans l'insuline	174
4.1	Expérience pompe-sonde	174
4.2	Dynamique de relaxation énergétique localisée	176
	Conclusion et perspectives	177
	Références	178
Conclusion Générale		182
	Références	185
Liste des Abréviations		187
Liste des Publications		190

RÉSUMÉ

Le phénomène d'ionisation, décrit par la perte d'un électron dans la matière, est un processus physique particulièrement important dans la nature. Au-delà de la production d'un électron libre, que ce soit par réaction d'oxydation ou par absorption de particules ou rayonnements énergétiques, l'ionisation est suivie par une redistribution des charges et d'énergie qui mène à des réarrangements structuraux. Dans le domaine de l'astrophysique, ces derniers sont responsables de l'abondance et de la variété moléculaire du milieu interstellaire. En biologie, les transferts de charges initiés par les réactions d'oxydation peuvent donner lieu à la fonction biologique.

Les conséquences de l'ionisation peuvent survenir à des échelles de temps longues, voire astronomiques dans le cas du milieu interstellaire. L'ionisation en elle-même a pourtant lieu à des échelles de temps attosecondes (10^{-18} secondes) et les premières étapes de la relaxation énergétique ont lieu en quelques dizaines ou centaines de femtosecondes (10^{-15} secondes). Étudier les dynamiques d'ionisation, de l'éjection de l'électron jusqu'à la redistribution énergétique, est donc nécessaire pour décrire ces processus intrinsèquement non stationnaires. Le récent développement des technologies ultrarapides XUV (de l'anglais *eXtreme Ultra Violet*) a permis d'obtenir les outils expérimentaux permettant l'étude en temps réel de dynamiques électroniques et nucléaires dans des atomes ou des molécules. Développées dans un premier temps pour l'étude de systèmes atomiques, diatomiques ou triatomiques, les expériences de dynamiques XUV ont récemment été étendues à des systèmes plus complexes tels que des acides aminés. Ces résultats ont mis en évidence les effets de la corrélation électronique, particulièrement importante dans des molécules impliquant un grand nombre d'électrons.

L'étude du rôle de la corrélation électronique constitue un enjeu majeur du domaine de l'attochimie, dont le but ultime est de contrôler la réactivité de molécules à l'échelle de temps du mouvement électronique. Un des axes de développement de l'attochimie est la recherche de modèles généraux permettant de décrire les processus dynamiques induits dans les molécules hautement excitées pour lesquelles les effets à N-corps sont importants. Au-delà de l'aspect fondamental de ces études, l'ouverture des expériences XUV aux molécules complexes permettrait de connecter l'attochimie à des domaines tels que la biologie, qui nécessitent un saut technologique important afin d'étudier des molécules aussi complexes que des protéines.

Dans cette thèse, nous poussons la complexité des systèmes étudiés dans le cadre de l'étude du processus d'ionisation mais également des premières étapes de relaxation énergétique. La première partie de cette thèse traite du processus d'ionisation. Les études ont été menées sur des structures carbonées de dizaines d'atomes. Nos résultats mettent en avant l'importance de la dimension moléculaire et montrent, pour la première fois, que les expériences attosecondes permettent d'accéder à une nouvelle propriété de la matière : la taille de la lacune électronique, avec une précision de l'angström. La deuxième partie de cette thèse se focalise sur les dynamiques de relaxation étudiées pour des structures carbonées allant jusqu'à une soixantaine d'atomes. Nos études mettent en évidence l'effet de la corrélation électronique et permettent d'extraire des modèles généraux pour la compréhension des dynamiques électroniques et vibrationnelles de systèmes hautement excités. La dernière partie de cette thèse pousse le développement des expériences XUV vers de nouveaux domaines tels que la biologie. Pour cela, nous avons développé un nouveau dispositif expérimental qui permet pour la première fois d'étudier les dynamiques ultrarapides faisant suite à l'ionisation de protéines. Nos résultats ouvrent de nouvelles possibilités quant au développement des sciences ultrarapides XUV vers l'attochimie.

Mots clefs : dynamique ultrarapide ; attoseconde ; protéines ; temps d'ionisation ; structures carbonées ; impulsions XUV

ABSTRACT

The ionization process is described by the emission of an electron. This is a particularly important phenomenon in nature, which can be caused by oxidation reaction or absorption of energetic particles or light. Beyond the production of a free electron, ionization also induces dynamics and energy and charge redistribution that lead to structural rearrangements. In the context of astrophysics, these rearrangements shape the molecular abundance and variety of the interstellar medium. In biological systems, the charge transfer caused by oxidation reactions can lead to biological function.

The consequences of ionization can be observed on longer timescales, astronomical in the case of the interstellar medium. However, the ionization itself takes place on the attosecond timescale (10^{-18} seconds) and the first steps of energetic redistribution on the femtosecond timescales (10^{-15} seconds). Thus, in order to describe those non stationary processes, it is mandatory to understand the ionization dynamics, from the emission of electrons to the energy redistribution. The recent development of ultrafast XUV technologies (eXtreme Ultra Violet) has brought new tools to study in real time the electronic and nuclear dynamics in atoms and molecules. XUV experiments have been first applied to the study of atoms, di- or triatomic systems. Only recently were these experiments extended to more complex systems such as amino acids. These results show the effect of electron correlation, which is particularly important for large molecules as the dynamics involve many electrons.

The understanding of correlation effect is one of the main challenge in attochemistry, whose ultimate goal is to control molecular reactivity down to the timescale of the electronic movement. Currently, an important development focus in attochemistry is to identify general models that are accurate enough to include many-body effects and to describe the dynamics induced by XUV in highly excited molecules. Beyond the fundamental aspect of these studies, the extension of XUV experiments towards complex systems could also connect attochemistry to other research field such as biology. However, this requires to overcome an important technical step in order to study molecules as complex as proteins.

In this thesis, we have developed experiments to study the ionization process as well as the first steps of energy relaxation in complex systems. The first part of this thesis investigates the ionization process by studying carbon structures of tens of atoms. Our results bring out the importance of dimensionality of molecules and show for the first time that attosecond experiments allow to access properties of matter such as the size of the hole with angstrom accuracy. The second part of this thesis deals with the relaxation dynamics of carbon structures of various sizes, up to sixty atoms. Our results show the importance of electron correlation in the description of the dynamics. Moreover, we were able to derive general laws from these results that help to understand electronic and vibrational dynamics of highly excited molecules. The last part of this thesis shows the development of a new experiment that allows to connect attochemistry with other research area such as biology. Our experiment allows for the first time to measure ultrafast dynamics following the ionization of proteins. These results open new perspectives to push the development of ultrafast XUV science towards attochemistry.

Key words: ultrafast dynamics ; attosecond ; proteins ; ionization time ; carbon structures ; XUV pulses

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'interaction entre lumière et matière est l'un des processus les plus importants et fondamentaux ayant lieu dans notre environnement. Les dynamiques initiées dans les molécules par l'absorption de lumière sont responsables de phénomènes tels que la vision, la photosynthèse ou encore les dommages UV (Ultra-Violet) biologiques. Les propriétés photo-physiques de la matière trouvent également des applications dans l'industrie avec par exemple le développement de technologies photovoltaïques. Suite à l'absorption de lumière, l'énergie déposée dans le système relaxe via différents mécanismes tels que la fluorescence, la fragmentation ou le réarrangement structural. En fonction de l'échelle de taille mise en jeu, microscopique ou macroscopique, les dynamiques associées prennent place à différentes échelles de temps. Dans le contexte de cette thèse, nous nous intéressons à des dynamiques de charge et d'énergie prenant place à l'échelle spatiale du nanomètre et jusqu'à l'angström. Les dynamiques de relaxation énergétique, telles que les dynamiques nucléaires et électroniques, correspondent alors à des échelles de temps allant de la picoseconde (10^{-12} seconde), à la femtoseconde (10^{-15} seconde) ou encore à l'attoseconde (10^{-18} seconde). L'étude de ces dynamiques extrêmement courtes représente le fondement du domaine de recherche des sciences ultrarapides.

La mesure des temps associés à ces dynamiques ultracourtes a été rendue possible par le développement des technologies laser qui offrent à présent la possibilité de générer des impulsions ultracourtes de durées similaires aux dynamiques considérées. En particulier, ces développements ont mené à l'élaboration d'expériences de femtochimie qui permettent de mesurer en temps réel les dynamiques électroniques et nucléaires dans les premiers états excités des molécules [Zewail, 2000]. Ces études ont notamment mis en évidence que la photoprotection des molécules d'ADN dans des conditions d'exposition à un rayonnement UV est due à un mécanisme de relaxation électronique ultrarapide de quelques dizaines de femtosecondes [Ashfold et al., 2006].

Plus récemment, le développement des technologies laser et en particulier le développement de sources de génération de hautes harmoniques (HHG, de l'anglais *High Harmonic Generation*) a permis d'accéder à des impulsions de lumière dans la gamme énergétique XUV (de l'anglais *eXtreme Ultra Violet*) et pouvant atteindre des durées de quelques dizaines d'attosecondes seulement [Paul et al., 2001; Krausz and Ivanov, 2009]. Ces impulsions énergétiques permettent de pousser les études de dynamiques ultrarapides aux systèmes très excités qui présentent alors des propriétés spécifiques. En effet, les dynamiques initiées par l'absorption de lumière dépendent fortement de l'énergie des photons. Si l'utilisation d'impulsions infrarouges à UV permet d'étudier les dynamiques des premiers états excités des molécules (femtochimie), l'utilisation d'impulsions plus énergétiques permet la plupart du temps d'ioniser les molécules et ainsi d'étudier les dynamiques de cations très excités. Dans ce cas, un grand nombre d'états cationiques est excité simultanément et la dynamique initiée sera plus sensible aux effets tels que

la corrélation électronique. L'étude du rôle de la corrélation électronique constitue un enjeu majeur du domaine de l'attochimie, dont le but ultime est de contrôler la réactivité de molécules à l'échelle de temps du mouvement électronique [Lépine et al., 2014]. Au-delà de l'étude des dynamiques post-ionisation, le développement des sources HHG a également mené au développement d'expériences permettant de mesurer le temps d'émission des photoélectrons créés par l'ionisation [Wigner, 1955; Schultze et al., 2010].

Ainsi, les méthodes expérimentales actuelles permettent d'étudier expérimentalement le processus d'ionisation lui-même, prenant place à des échelles de temps attosecondes, ainsi que les premières étapes de la relaxation énergétique prenant place à des échelles femtosecondes ou plus longues.

Que ce soit aux échelles attosecondes ou femtosecondes, les expériences XUV ont dans un premier temps été appliquées à l'étude d'atomes ou de molécules de deux ou trois atomes. Ces résultats ont permis d'obtenir des informations importantes sur l'observation en temps réel de dynamiques électroniques post-ionisation [Goulielmakis et al., 2010; Drescher et al., 2002; Sansone et al., 2010] ainsi que sur la sensibilité des temps de photoémission aux propriétés des systèmes ionisés [Heuser et al., 2016; Klünder et al., 2011; Huppert et al., 2016]. Ce n'est que récemment que ces expériences ont été étendues à des molécules plus grandes montrant ainsi l'importance des effets de la corrélation électronique sur les temps de photoémission [Kamalov et al., 2020] aussi bien que sur les dynamiques post-ionisation [Calegari et al., 2014; Marciniak et al., 2019]. Cependant, en raison de la difficulté technique que représentent ces expériences ainsi que la difficulté de l'interprétation des résultats, le nombre d'expériences réalisées sur des systèmes de grande taille reste faible. De plus, le grand nombre de degrés de libertés des molécules complexes rend la réalisation de calculs théoriques incluant les effets multiélectroniques particulièrement difficile. La description de modèles généraux prenant en compte les effets à N-corps devient donc nécessaire pour comprendre ces effets. Pour cela, il est donc nécessaire de pousser les expériences XUV vers l'étude de systèmes moléculaires complexes. Cependant, les technologies XUV actuelles sont limitées en terme de système d'étude. En effet, pour étudier des molécules isolées, il est nécessaire de les produire en phase gazeuse. Dans le cas de molécules qui ne sont pas déjà présentes sous forme de gaz, il est nécessaire d'utiliser un four pour sublimer les échantillons initialement présents sous forme de poudre. Cette méthode réduit considérablement la variété de systèmes qui peuvent être étudiés. En effet, seules des molécules rigides peuvent être sublimées par un four sans que leur structure ne soit dénaturée. C'est le cas des structures carbonées que nous étudierons dans les Chapitres I et II de cette thèse ou encore des acides aminés isolés étudiés par [Calegari et al., 2016]. En revanche, si l'on cherche à étudier des systèmes plus grands ou moins rigides, il est nécessaire de franchir un saut technologique permettant de produire en phase gazeuse ce type de molécules.

Un des enjeux principaux de cette thèse a été de comprendre les dynamiques ultrarapides d'ionisation, de la mesure des temps de photoémission jusqu'à la relaxation énergétique qui s'en suit. En particulier, nous avons cherché à comprendre comment l'augmentation de la taille des systèmes étudiés impacte ces dynamiques. Cela passe par la considération de la dimensionnalité des molécules, de l'augmentation du nombre de degrés de libertés ou plus généralement de la considération des effets multiélectroniques. Pour cela, nous avons donc poussé la complexité des systèmes étudiés dans les expériences XUV que nous avons réalisé, que ce soit pour l'étude des temps de photoémission ou l'étude des relaxations énergétiques post-ionisation. En particulier,

nous avons pu étendre l'étude des dynamiques ultrarapides induites par ionisation XUV au cas des protéines, faisant ainsi le lien avec de nouveaux domaines tels que la biochimie.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe "Structure et Dynamique Multi-échelle des Édifices Moléculaires" de l'Institut Lumière Matière (iLM) de Lyon. Les activités du groupe sont réparties en plusieurs thématiques. L'une d'entre elle comprend l'étude des structures et l'analyse de carbohydrates réalisée principalement par spectroscopie infrarouge [Yeni et al., 2022a; Schindler et al., 2017; Yeni et al., 2022b]. Des recherches sont également menées sur l'émission thermoionique d'anions [Concina et al., 2017] ou encore la microscopie de photoionisation [Cohen et al., 2017]. Enfin, la thématique de recherche dans laquelle s'inscrit cette thèse est celle de l'étude de processus ultrarapides [Marciniak et al., 2019; Loriot et al., 2020; Lépine et al., 2014].

Cette dernière thématique se focalise en particulier sur la compréhension de processus dynamiques induits par rayonnement XUV dans les molécules, à des échelles de temps allant de l'attoseconde à la femtoseconde. Le groupe fait partie des équipes pionnières sur ces sujets et a participé notamment aux premières expériences de contrôle attoseconde de l'émission de photoélectrons dans des atomes [Remetter et al., 2006; Mauritsson et al., 2010]. Le groupe a également contribué aux premières expériences de dynamique pompe-sonde attoseconde réalisées sur une molécule, le dihydrogène. Ces expériences ont permis de montrer pour la première fois la possibilité de contrôle de la localisation électronique à l'échelle du mouvement électronique [Sansone et al., 2010]. Ces études ont donné naissance au développement de l'attochimie [Lépine et al., 2014]. Par la suite, l'équipe a également contribué à l'extension de ces expériences à d'autres molécules légèrement plus complexes (N_2 , O_2 , CO_2 et C_2H_4) [Siu et al., 2011; Neidel et al., 2013].

L'augmentation de la taille des systèmes étudiés et donc du nombre d'électrons impliqués dans les dynamiques ultrarapides rend les effets multiélectroniques particulièrement importants. Dans ce cas, les effets de la corrélation électronique deviennent non négligeables. Des études théoriques menées par le groupe en collaboration avec Alexander Kuleff de l'Université d'Heidelberg ont permis d'aborder ces problématiques intrinsèques à l'extension des expériences XUV aux molécules de plus grande taille [Despré et al., 2015]. Expérimentalement, les effets multiélectroniques étaient alors peu étudiés et l'équipe a pu mettre en évidence l'importance de ces effets grâce à une étude réalisée sur de petites structures carbonées [Marciniak et al., 2015]. Ces résultats ont mis en évidence pour la première fois les effets de la corrélation électronique sur des dynamiques de relaxation de quelques dizaines de femtosecondes. L'étude de ces effets a été poussée plus loin quelques années plus tard dans le cadre d'expériences menées sur la caféine [Marciniak et al., 2018] et le naphthalène [Marciniak et al., 2019]. Le montage expérimental développé dans le groupe [Loriot et al., 2015] permet également de procéder à des mesures de temps de photoémission aux échelles de temps attoseconde. En particulier, l'équipe cherche à étudier les temps de photoionisation de molécules complexes et a notamment proposé une nouvelle méthode de mesure permettant de s'affranchir de difficultés intrinsèques à la mesure des temps de photoémission dans le cas des molécules comme la congestion spectrale [Loriot et al., 2020].

Ainsi, l'équipe au sein de laquelle cette thèse a été effectuée possède une expertise forte dans le domaine des sciences XUV ultrarapides. Cette thèse vise à étendre cette expertise en participant au développement du domaine via l'étude de systèmes plus complexes.

Cette thèse a été découpée en trois thématiques principales qui traduisent à la fois une évolution temporelle des dynamiques mesurées mais également une augmentation dans la complexité des systèmes moléculaires considérés. En effet, le Chapitre I sera axé sur les dynamiques attosecondes puis sera suivie par les Chapitres II et III qui traiteront de la relaxation énergétique qui fait suite à l'ionisation, à des échelles de temps femtosecondes. En terme de complexité, nous commencerons avec l'étude de petites structures carbonées dans le Chapitre I avant d'augmenter la taille de ces dernières jusqu'à une soixantaine d'atomes dans le Chapitre II. Enfin, le Chapitre III poussera la complexité des systèmes étudiés bien au-delà de ce qui a pu être réalisé jusqu'à maintenant dans les expériences de dynamiques XUV. En effet, nous présenterons les premières études de dynamiques ultrarapides post-ionisation réalisées sur des chaînes peptidiques chargées (neuropeptide, hormone et protéine).

Dans le Chapitre I, nous nous intéresserons donc à la première étape de toutes les dynamiques qui seront discutées dans cette thèse, l'ionisation. Nous présenterons les résultats d'expériences attosecondes réalisées dans des structures carbonées et permettant d'accéder aux temps de photoionisation de l'acétylène (C_2H_2) ainsi que de structures plus étendues telles que l'adamantane ($C_{10}H_{16}$) et le naphthalène ($C_{10}H_8$). Nous montrerons que malgré la complexité des molécules considérées et le nombre important d'états électroniques impliqués dans l'étude, il est possible d'en extraire un comportement général et de faire le lien avec des propriétés physiques de la matière telles que la taille de la lacune électronique créée lors de l'ionisation, et ce, avec une précision de l'angström. Les résultats de ce chapitre mettront également en évidence l'importance de la dimension moléculaire dans la mesure des temps de photoémission, que ce soit à l'échelle d'une petite molécule comme l'acétylène ou à l'échelle de molécules plus étendues comme l'adamantane et le naphthalène.

Nous nous intéresserons ensuite aux dynamiques post-ionisation. Dans le Chapitre II, nous continuerons tout d'abord à étudier des structures carbonées neutres, incluant l'adamantane et le naphthalène étudiés dans le Chapitre I mais poussant également la complexité par l'étude d'une dizaine d'autres structures carbonées allant jusqu'à une soixantaine d'atomes. En particulier, nous chercherons à comprendre les effets de la corrélation électronique sur la relaxation électronique et vibrationnelle de ces molécules carbonées hautement excitées. Nous montrerons que la relaxation électronique est régie par les effets multiélectroniques intrinsèques à l'étude de systèmes moléculaires hautement excités [Hervé et al., 2021b]. Nous montrerons également que les premières étapes de la relaxation vibrationnelle faisant suite à la relaxation électronique prennent place à des échelles de temps de quelques dizaines de femtosecondes, offrant ainsi de nouvelles perspectives quant à l'étude de la cohérence pour de petites structures carbonées [Boyer et al., 2021a,b]. Des expériences, qui ne seront pas discutées dans ce manuscrit, ont également été réalisées sur la dynamique induite par absorption XUV dans l'éthylène (C_2H_4) et sa forme deutérée (C_2D_4). Nos résultats, en comparaison aux études théoriques réalisées par Morgane Vacher de l'université de Nantes, démontrent que l'effet isotopique sur les dynamiques induites par XUV permet d'identifier les mécanismes de relaxation de ces dynamiques, particulièrement difficiles à identifier lorsqu'un grand nombre de degrés de libertés est en jeu [Vacher et al., 2022].

Le Chapitre III de cette thèse représentera quant à lui un saut en terme de complexité des systèmes étudié. En effet, avant cette thèse la plus grande molécule étudiée en dynamique XUV était la phénylalanine neutre, un acide aminé [Calegari et al., 2014]. Ici, nous présenterons les tout premiers résultats obtenus sur des chaînes peptidiques d'une dizaine d'acides aminés ou plus.

L'obtention de ces résultats fait suite à une longue période de développement expérimental initiée avant le début de cette thèse. En effet, la mise en place d'une telle expérience a nécessité plusieurs étapes de développement. Certaines de ces étapes, qui ont consisté à étudier l'interaction statique entre ions moléculaires et impulsions IR, ont été réalisées avant le début de cette thèse [Hervé et al., 2019; Brédy et al., 2022]. Une autre étape, réalisée au début de cette thèse, a consisté à étudier la dynamique induite par absorption UV dans les ions moléculaires mais ne sera pas discuté dans le cadre de cette thèse [Hervé et al., 2021a]. Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement le dispositif expérimental finalisé au cours de cette thèse et qui permet de réaliser des expériences résolues en temps dans la gamme d'énergie XUV. Nous présenterons plusieurs résultats de dynamiques ultrarapides post-ionisation obtenus dans des ions moléculaires et en particulier, nous présenterons les premiers résultats de dynamiques ultrarapides, de moins de dix femtosecondes, obtenus dans une chaîne peptidique d'une dizaine d'acides aminées.

Les résultats obtenus lors de cette thèse ont donné lieu à plusieurs publications dont les références sont regroupées à la fin de ce manuscrit.

RÉFÉRENCES

- Ashfold, M. N. R., Cronin, B., Devine, A. L., Dixon, R. N., and Nix, M. G. D. (2006). The Role of $\pi\sigma^*$ Excited States in the Photodissociation of Heteroaromatic Molecules. *Science*, 312(5780):1637–1640.
- Boyer, A., Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Marciniak, A., Tielens, A., Kuleff, A., and Lépine, F. (2021a). Ultrafast Vibrational Relaxation Dynamics in XUV-Excited Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Physical Review X*, 11(4):041012.
- Boyer, A., Hervé, M., Scognamiglio, A., Lorient, V., and Lépine, F. (2021b). Time-resolved relaxation and cage opening in diamondoids following XUV ultrafast ionization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23:27477–27483.
- Brédy, R., Hervé, M., Boyer, A., Brown, J. M., Compagnon, I., and Lépine, F. (2022). Non-ergodic fragmentation of protonated reserpine using femtosecond laser activation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 471:116729.
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martin, F., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207):336–339.
- Calegari, F., Trabattoni, A., Palacios, A., Ayuso, D., Castrovilli, M. C., Greenwood, J. B., Decleva, P., Martín, F., and Nisoli, M. (2016). Charge migration induced by attosecond pulses in bio-relevant molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(14):142001.
- Cohen, S., Kalaitzis, P., Danakas, S., Lépine, F., and Bordas, C. (2017). Photodetachment and photoionization rainbows and glories. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(6):065002.
- Concina, B., Lépine, F., and Bordas, C. (2017). A detailed-balance model for thermionic emission from polyanions: The case of fullerene dianions. *The Journal of Chemical Physics*, 146(22):224311.
- Despré, V., Marciniak, A., Lorient, V., Galbraith, M. C. E., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Lépine, F., and Kuleff, A. I. (2015). Attosecond Hole Migration in Benzene Molecules Surviving Nuclear Motion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(3):426–431.
- Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Uiberacker, M., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., and Krausz, F. (2002). Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. *Nature*, 419(6909):803–807.
- Goulielmakis, E., Loh, Z.-H., Wirth, A., Santra, R., Rohringer, N., Yakovlev, V. S., Zherebtsov, S., Pfeifer, T., Azzeer, A. M., Kling, M. F., Leone, S. R., and Krausz, F. (2010). Real-time observation of valence electron motion. *Nature*, 466(7307):739–743.

- Hervé, M., Boyer, A., Brédy, R., Compagnon, I., Allouche, A.-R., and Lépine, F. (2021a). Controlled ultrafast $\pi\pi^*-\pi\sigma^*$ dynamics in tryptophan-based peptides with tailored micro-environment. *Communications Chemistry*, 4(1):124.
- Hervé, M., Brédy, R., Karras, G., Concina, B., Brown, J., Allouche, A.-R., Lépine, F., and Compagnon, I. (2019). On-the-Fly Femtosecond Action Spectroscopy of Charged Cyanine Dyes: Electronic Structure versus Geometry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(9):2300–2305.
- Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Boyer, A., Scognamiglio, A., Karras, G., Brédy, R., Constant, E., Tielens, A. G. G. M., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2021b). Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization. *Nature Physics*, 17(3):327–331.
- Heuser, S., Jiménez Galán, A., Cirelli, C., Marante, C., Sabbar, M., Boge, R., Lucchini, M., Gallmann, L., Ivanov, I., Kheifets, A. S., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Argenti, L., Martín, F., and Keller, U. (2016). Angular dependence of photoemission time delay in helium. *Physical Review A*, 94(6):063409.
- Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A., and Wörner, H. J. (2016). Attosecond Delays in Molecular Photoionization. *Physical Review Letters*, 117(9):093001.
- Kamalov, A., Wang, A. L., Bucksbaum, P. H., Haxton, D. J., and Cryan, J. P. (2020). Electron correlation effects in attosecond photoionization of CO₂. *Physical Review A*, 102(2):023118.
- Klunder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johnsson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Taïeb, R., and L’Huillier, A. (2011). Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale. *Physical Review Letters*, 106(14):143002.
- Krausz, F. and Ivanov, M. (2009). Attosecond physics. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):163–234.
- Lorient, V., Marciniak, A., Nandi, S., Karras, G., Hervé, M., Constant, E., Plésiat, E., Palacios, A., Martín, F., and Lépine, F. (2020). High harmonic generation- 2ω attosecond stereo-photoionization interferometry in N₂. *Journal of Physics: Photonics*, 2(2):024003.
- Lorient, V., Marciniak, A., Quintard, L., Despré, V., Schindler, B., Compagnon, I., Concina, B., Celep, G., Bordas, C., Catoire, F., Constant, E., and Lépine, F. (2015). Resolving XUV induced femtosecond and attosecond dynamics in polyatomic molecules with a compact attosecond beamline. *Journal of Physics: Conference Series*, 635(1):012006.
- Lépine, F., Ivanov, M. Y., and Vrakking, M. J. J. (2014). Attosecond molecular dynamics: fact or fiction? *Nature Photonics*, 8(3):195–204.
- Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M., Klei, J., Yang, C.-H., Smeenk, C., Lorient, V., Reddy, S. N., Tielens, A., Mahapatra, S., Kuleff, A. I., Vrakking, M., and Lépine, F. (2015). XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nature Communications*, 6(1):7909.

- Marciniak, A., Despré, V., Lorient, V., Karras, G., Hervé, M., Quintard, L., Catoire, F., Joblin, C., Constant, E., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2019). Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse. *Nature Communications*, 10(1):337.
- Marciniak, A., Yamazaki, K., Maeda, S., Reduzzi, M., Despré, V., Hervé, M., Meziane, M., Niehaus, T. A., Lorient, V., Kuleff, A. I., Schindler, B., Compagnon, I., Sansone, G., and Lépine, F. (2018). Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(24):6927–6933.
- Mauritsson, J., Remetter, T., Swoboda, M., Klünder, K., L’Huillier, A., Schafer, K. J., Ghafur, O., Kelkensberg, F., Siu, W., Johnsson, P., Vrakking, M. J. J., Znakovskaya, I., Uphues, T., Zherebtsov, S., Kling, M. F., Lépine, F., Benedetti, E., Ferrari, F., Sansone, G., and Nisoli, M. (2010). Attosecond Electron Spectroscopy Using a Novel Interferometric Pump-Probe Technique. *Physical Review Letters*, 105(5):053001.
- Neidel, C., Klei, J., Yang, C.-H., Rouzée, A., Vrakking, M. J. J., Klünder, K., Miranda, M., Arnold, C. L., Fordell, T., L’Huillier, A., Gisselbrecht, M., Johnsson, P., Dinh, M. P., Suraud, E., Reinhard, P.-G., Despré, V., Marques, M. A. L., and Lépine, F. (2013). Probing Time-Dependent Molecular Dipoles on the Attosecond Time Scale. *Physical Review Letters*, 111(3):033001.
- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., and Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science, New Series*, 292(5522):1689–1692.
- Remetter, T., Johnsson, P., Mauritsson, J., Varjú, K., Ni, Y., Lépine, F., Gustafsson, E., Kling, M., Khan, J., López-Martens, R., Schafer, K. J., Vrakking, M. J. J., and L’Huillier, A. (2006). Attosecond electron wave packet interferometry. *Nature Physics*, 2(5):323–326.
- Sansone, G., Kelkensberg, F., Pérez-Torres, J. F., Morales, F., Kling, M. F., Siu, W., Ghafur, O., Johnsson, P., Swoboda, M., Benedetti, E., Ferrari, F., Lépine, F., Sanz-Vicario, J. L., Zherebtsov, S., Znakovskaya, I., L’Huillier, A., Ivanov, M. Y., Nisoli, M., Martín, F., and Vrakking, M. J. J. (2010). Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 465(7299):763–766.
- Schindler, B., Barnes, L., Renois, G., Gray, C., Chambert, S., Fort, S., Flitsch, S., Loison, C., Allouche, A.-R., and Compagnon, I. (2017). Anomeric memory of the glycosidic bond upon fragmentation and its consequences for carbohydrate sequencing. *Nature Communications*, 8(1):973.
- Schultze, M., Fiess, M., Karpowicz, N., Gagnon, J., Korbman, M., Hofstetter, M., Neppl, S., Cavalieri, A. L., Komninos, Y., Mercouris, T., Nicolaides, C., Pazourek, R., Nagele, S., Feist, J., Burgdörfer, J., Azzeer, A., Ernstorfer, R., Kienberger, R., Kleineberg, U., Goulielmakis, E., Krausz, F., and Yakovlev, V. S. (2010). Delay in Photoemission. *Science*, 328(5986):1658–1662.

- Siu, W., Kelkensberg, F., Gademann, G., Rouzée, A., Johnsson, P., Dowek, D., Lucchini, M., Calegari, F., De Giovannini, U., Rubio, A., Lucchese, R. R., Kono, H., Lépine, F., and Vrakking, M. J. J. (2011). Attosecond control of dissociative ionization of O₂ molecules. *Physical Review A*, 84(6):063412.
- Vacher, M., Boyer, A., Lorient, V., Lépine, F., and Nandi, S. (2022). Few-Femtosecond Isotope Effect in Polyatomic Molecules Ionized by Extreme Ultraviolet Attosecond Pulse Trains. *J. Phys. Chem. A*, 126:5692–5701.
- Wigner, E. P. (1955). Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift. *Physical Review*, 98(1):145–147.
- Yeni, O., Gharbi, A., Chambert, S., Rouillon, J., Allouche, A.-R., Schindler, B., and Compagnon, I. (2022a). O -Acetylated sugars in the gas phase: stability, migration, positional isomers and conformation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(2):1016–1022.
- Yeni, O., Schindler, B., Moge, B., and Compagnon, I. (2022b). Rapid IRMPD (InfraRed multiple photon dissociation) analysis for glycomics. *The Analyst*, 147(2):312–317.
- Zewail, A. H. (2000). Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24):5660–5694.

Chapitre I

TEMPS DE PHOTOÉMISSION ATTOSECONDE DANS DES STRUCTURES CARBONÉES

Introduction	26
1 Outils théoriques - Les temps de photoémission	29
1.1 Théorie de la diffusion	29
1.2 Temps de Wigner	31
1.3 Transition dipolaire à 1 ou 2-photons	33
1.4 Dépendance angulaire	35
2 Méthodes expérimentales	37
2.1 Génération de hautes harmoniques	37
2.2 Impulsions attosecondes	39
2.3 Méthode RABBITT	41
3 Dispositif expérimental et mesures	45
3.1 Montage expérimental	46
3.2 Analyse de données : cas de l'argon	48
4 Temps de photoémission dans des molécules étendues	52
4.1 Résultats expérimentaux	52
4.1.1 Expérience RABBITT dans l'adamantane et le naphthalène	53
4.1.2 Calibration sur l'argon	56
4.1.3 Différence de temps de photoémission entre le naphthalène et l'adamantane	60
4.2 Calculs théoriques	61
4.3 Interprétation des résultats	62
4.4 Conclusion	66
5 Temps de photoémission résolu en angle dans C_2H_2	67
5.1 Expérience RABBITT dans l'acétylène	68
5.1.1 Résultats expérimentaux	68
5.1.2 Calibration par rapport à l'argon	70
5.2 Étude angulaire des temps de photoémission de C_2H_2	73
5.2.1 Quantification des distributions angulaires : paramètres β	74
5.2.2 Dépendance angulaire des temps de photoémission	75
5.3 Calculs théoriques à 1-photon	77
5.4 Interprétation des résultats	80
Conclusion et perspectives	84
Références	86

Introduction

Lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement lumineux, il peut, sous certaines conditions, émettre un électron que l'on nomme alors photoélectron. Ce processus, mieux connu sous le nom d'effet photoélectrique, est mis en évidence expérimentalement par Heinrich Hertz en 1887 [Hertz, 1887]. En 1905, Albert Einstein explique le phénomène en proposant le concept de quanta de lumière, aujourd'hui nommé photon [Einstein, 1905]. Le processus de photoionisation a longtemps été considéré comme instantané, or nous savons à présent qu'il est possible de lui associer un temps. En effet, la photoionisation peut être vue comme la diffusion d'un électron sur le potentiel du système dont il vient d'être émis. Il s'agit plus précisément d'une demi-diffusion puisque le photoélectron est émis directement de l'élément diffuseur. Or d'après la théorie de la diffusion, la diffusion d'une onde sur un potentiel se traduit par un déphasage. Dans les années 50, Eugene Wigner montre que ce déphasage peut être interprété comme un temps, un retard de l'onde diffusée vis-à-vis d'une onde libre [Wigner, 1955]. En appliquant cette théorie semi-classique au cas de la demi-diffusion, il est alors possible de définir un temps d'ionisation. La valeur de ce temps est directement liée à la manière dont le photoélectron interagit avec le potentiel du système ionisé. Dans le cas d'atomes ou de molécules, la diffusion prend place à des échelles de quelques angströms ce qui implique des temps associés de l'ordre de quelques dizaines ou centaines d'attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Ces temps, nommés temps de photoémission ou temps de Wigner, sont longtemps restés des concepts théoriques. Ce n'est qu'à partir des années 2000 qu'ils sont devenus potentiellement accessibles expérimentalement grâce au développement des sciences ultra-rapides.

En 2001, [Paul et al., 2001] proposent pour la première fois une méthode expérimentale permettant d'effectuer des mesures avec une résolution temporelle suffisante pour envisager de mesurer les délais de photoémission. Cette méthode, nommée RABBITT (de l'anglais *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*), repose sur l'interférence de photoélectrons issus de deux chemins quantiques d'ionisation. Par la suite, d'autres méthodes donnant accès à cette résolution temporelle ont été développées comme par exemple la méthode *Streaking* [Kienberger et al., 2004]. D'abord utilisées pour caractériser temporellement et spectralement les impulsions attosecondes, ces techniques ont été étendues quelques années plus tard à la mesure de délais de photoionisation. Pour la première fois, en 2010, [Schultze et al., 2010] mesurent grâce à la méthode *streaking* un délai dans l'émission de photoélectrons émis de l'orbitale (2p) du néon en comparaison à ceux émis de l'orbital (2s). Ce délai, d'environ 21 as, a non seulement permis de démontrer qu'il est possible techniquement de mesurer ces temps de photoémission, mais également que ces temps sont sensibles à des propriétés physiques de la matière, telles que l'orbitale ionisée. De là, plusieurs expériences attosecondes ont été réalisées sur des atomes ([Heuser et al., 2016], [Isinger et al., 2017], [Cirelli et al., 2018], [Klunder et al., 2011]) ou de petites molécules ([Haessler et al., 2009], [Huppert et al., 2016], [Vos et al., 2018]), mettant en évidence la sensibilité des temps de photoémission aux effets du moment angulaire ou encore de la corrélation électronique. Les exemples qui viennent d'être cités concernent des études de photoélectrons émis vers un continuum plat ou dont les structures du continuum sont suffisamment larges énergétiquement pour que la phase varie lentement avec l'énergie de photoélectrons. C'est la condition requise pour que l'interprétation de Wigner des phases en temps soit valable. Dans le cas où le continuum présente une résonance étroite, la question de la nature physique de la phase mesurée se pose. Même s'il est toujours possible de mesurer un

déphasage, il est plus difficile de justifier la relation entre cette phase et un temps autrement que d'un point de vue strictement dimensionnel (une phase divisée par une énergie étant homogène à un temps) [de Carvalho and Nussenzveig, 2002], [Smith, 1960]. En effet, en présence d'une résonance étroite l'approximation d'une variation lente de la phase avec l'énergie cinétique ne tient plus et les phases mesurées ne peuvent plus être associées directement à des temps de photoémission. Malgré la complexité de l'interprétation physique de ces temps, de nombreuses expériences attosecondes ont été menées en présence de résonances étroites, apportant des informations importantes sur l'influence de ces dernières sur les phases de transition ([Kotur et al., 2016], [Gruson et al., 2016], [Busto et al., 2019], [Nandi et al., 2020], [Biswas et al., 2020], [Loriot et al., 2020], [Heck et al., 2021], [Autuori et al., 2022]). Ces expériences permettent de mesurer quantitativement l'effet de la structure du continuum.

Le développement des expériences attosecondes pour la mesure des temps de photoémission se poursuit actuellement dans deux directions différentes. La première consiste à pousser les méthodes de détection et d'analyse afin d'extraire un maximum d'informations sur les systèmes étudiés et ce, avec une précision métrologique. Le but est d'être capable de résoudre chaque état électronique du système et d'étudier les effets fins de la structure du continuum afin de caractériser complètement l'état quantique d'un système. Ce degré d'information et de précision est atteint via l'utilisation de mesures résolues en angle ou encore via le développement de spectromètres d'électrons de haute résolution et de techniques de détection par coïncidence. Au-delà de l'intérêt expérimental, ces mesures sont également primordiales pour le développement d'outils théoriques permettant de prévoir et d'interpréter ces temps de photoémission. En effet, des mesures précises de propriétés d'un système, en particulier à l'échelle de l'angström, permettent d'orienter les théoriciens vers les méthodes les plus efficaces pour reproduire par exemple les effets d'une résonance [Palacios and Martín, 2020]. Cet axe de recherche se focalise principalement sur de petits systèmes comme des atomes et de petites molécules de quelques atomes seulement.

Pour des systèmes plus complexes, la densité d'états mis en jeu lors de l'ionisation est plus importante et la résolution spectroscopique devient difficile, voire impossible à atteindre. En particulier, l'effet de la corrélation électronique devient important dans la description des systèmes de plus grandes tailles. Nous montrerons dans le chapitre suivant que la corrélation électronique joue un rôle primordial dans la relaxation énergétique qui fait suite à l'ionisation de molécules étendues [Hervé et al., 2021]. De nouvelles questions apparaissent alors quant à l'impact de tels effets aux tout premiers instants de l'ionisation, aux échelles attosecondes. La question de la conservation ou non des effets observés sur de petits systèmes se pose également. L'étude de systèmes polyatomiques constitue ainsi le deuxième axe de recherche sur les temps d'ionisation attosecondes dont le but est de comprendre les comportements globaux qui peuvent apparaître lorsque plusieurs états électroniques contribuent à l'ionisation. En particulier, il s'agit d'explorer quelles nouvelles informations les temps de photoémission peuvent apporter sur les propriétés de la matière. Ce travail a notamment été poussé par des études menées au-delà de la phase gazeuse. [Cavaliere et al., 2007] ont mesuré le temps que met un électron à s'échapper d'un niveau de cœur d'un cristal de tungstène et [Seiffert et al., 2017] se sont intéressés aux cas des nanoparticules en étudiant leur diffusion inélastique. Plus récemment, [Jordan et al., 2020] ont étendu ces expériences à la phase liquide en s'intéressant à l'effet de la solvation sur l'ionisation de l'eau. Cet axe de recherche reste cependant très peu exploré en raison, non seulement de la difficulté d'interprétation des résultats, mais aussi de la difficulté technique que représentent des expériences attosecondes menées sur des systèmes de tailles étendues. De

nombreuses questions restent donc en suspend pour les systèmes de grandes tailles.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'étude d'expériences attosecondes réalisées dans des structures carbonées, allant de l'acétylène (C_2H_2) à des structures plus étendues telles que l'adamantane ($C_{10}H_{16}$) et le naphthalène ($C_{10}H_8$). Aux énergies cinétiques que nous considérerons, les structures des continua étudiés seront suffisamment larges pour que l'interprétation des phases mesurées comme des temps de photoionisation selon la théorie de Wigner soit valide. Dans un premier temps, nous détaillerons les outils théoriques permettant de comprendre le concept de temps de photoémission et en particulier la relation entre phase et temps définie par Wigner. Nous présenterons ensuite les outils expérimentaux nécessaires à la compréhension des expériences attosecondes réalisées. En particulier, nous décrirons la méthode RABBITT employée lors de nos expériences en définissant comment elle permet de mesurer les temps de photoémission, ou plus précisément des variations de temps de photoémission. Deux résultats principaux seront ensuite détaillés. Le premier résultat détaillera l'étude effectuée sur deux structures carbonées étendues : l'adamantane et le naphthalène. Nous montrerons que malgré la complexité des systèmes étudiés et le nombre important d'états électroniques impliqués dans l'étude, il est possible d'en extraire un comportement général et de faire le lien avec des propriétés physiques du système telles que la taille de la lacune électronique créée lors de l'ionisation, et ce, avec une précision de l'angström. Nous chercherons ensuite à étudier une autre propriété des temps de photoémission, leur dépendance angulaire. Pour cela, nous nous intéresserons au cas de l'acétylène, un système polyatomique dont la densité d'états est suffisamment faible pour pouvoir extraire la contribution d'un état isolé. Nous montrerons grâce à la comparaison entre acétylène et argon que la prise en compte de moments angulaires supérieures, nécessaire pour la description de l'ionisation de molécules étendues, entraîne une diminution de la dépendance angulaire des temps de photoémission. Les résultats de ce chapitre mettent en évidence l'importance de la symétrie moléculaire dans la mesure des temps de photoémission, que ce soit à l'échelle d'une petite molécule comme l'acétylène ou à l'échelle de molécules plus étendues comme l'adamantane et le naphthalène.

1 Outils théoriques - Les temps de photoémission

Dans cette partie, nous allons discuter des différents concepts théoriques nécessaires à la compréhension des expériences présentées dans ce chapitre. Nous montrerons dans un premier temps comment la diffusion d'un électron sur un potentiel central se traduit par l'apparition d'une phase qui contient alors tout l'effet du potentiel. Nous verrons ensuite comment la théorie de Wigner permet d'interpréter cette phase en temps. Nous discuterons également de la description des phases dans le cas de la transition dipolaire à un ou deux photons. Cela permettra par la suite de faire le lien entre la phase de diffusion et la phase mesurée lors des expériences RABBITT dont le principe sera détaillé plus loin dans ce chapitre. Finalement, nous évoquerons comment la mesure des temps de photoémission peut donner lieu à une dépendance angulaire de ces derniers.

1.1 Théorie de la diffusion

La photoionisation peut être interprétée comme une demi-diffusion lors de laquelle un électron va diffuser sur le potentiel de l'ion dont il vient d'être émis. Pour comprendre en quoi cette diffusion va affecter le photoélectron émis lors de l'ionisation, il convient de considérer le cas plus général de la diffusion d'un électron sur un potentiel. Nous allons montrer ici que lorsqu'un électron diffuse sur un potentiel central, le seul effet de ce dernier consiste en un déphasage du paquet d'onde électronique. La démonstration plus détaillée et complète peut être trouvée dans le volume n°2 de [Cohen-Tannoudji, 1996]. Nous nous contenterons ici de présenter les étapes principales menant à cette conclusion.

Considérons la diffusion d'un paquet d'onde électronique du continuum Ψ sur un potentiel $V(r)$. Nous supposons dans cette partie que ce potentiel est central et indépendant du temps. Ψ est défini comme une superposition d'ondes planes $\psi(E, r)$ d'amplitudes $a(E)$, E étant l'énergie, telle que :

$$\Psi(t, r) = \int_0^{+\infty} a(E) \psi(E, r) e^{-iEt/\hbar} dE, \quad (\text{I.1.1})$$

soit solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE, de l'anglais *Time-Dependent Schrödinger Equation*) pour l'hamiltonien $H = T + V(r)$. T est l'opérateur d'énergie cinétique $T = -\hbar^2 \Delta / (2\mu)$, avec μ la masse réduite du système. Afin de résoudre l'équation TDSE, nous devons d'abord déterminer les états stationnaires ψ , solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Dans le cadre de ce chapitre, le potentiel diffuseur est celui d'un ion (formé suite à l'ionisation du système) et l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'exprime alors en fonction des coordonnées sphériques de l'électron (r, θ, ϕ) exprimées dans le référentiel de l'ion. Il faut donc résoudre :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi). \quad (\text{I.1.2})$$

L'expression de l'opérateur Laplacien en coordonnées sphériques permet de réécrire l'équation précédente telle que :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (\text{I.1.3})$$

avec $\hat{L}^2$ l'opérateur moment angulaire qui agit uniquement sur les variables θ et ϕ et dont les valeurs propres sont $\ell(\ell+1)\hbar^2$. Dans le cas d'un potentiel central, les solutions de cette équation sont les ondes partielles et s'écrivent donc sous la forme :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_\ell(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{I.1.4})$$

avec $R_\ell(r)$ la fonction d'onde radiale et $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ l'harmonique sphérique pour les nombres quantiques (ℓ, m) . Ainsi, l'équation radiale correspondante s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R_\ell(r) = E R_\ell(r). \quad (\text{I.1.5})$$

Afin d'extraire l'effet du potentiel lors de la diffusion, nous allons maintenant considérer deux cas. Dans un premier temps, nous considérerons les ondes sphériques libres, c'est-à-dire le cas où le potentiel $V(r)$ est nul. Dans un second temps, nous étudierons le cas où le potentiel est non nul. En particulier, nous considérerons un potentiel à courte portée. Notons également que puisque nous cherchons à étudier l'effet du potentiel lorsque le paquet d'onde diffusé en est loin, nous nous placerons dans la limite $r \rightarrow \infty$.

Ondes sphériques libres

Dans le cas d'un potentiel $V(r) = 0$, les solutions de l'équation I.1.3 correspondent aux ondes sphériques libres $\psi^{(0)}(r, \theta, \phi) = R_\ell^{(0)}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$.

En particulier, il est possible de montrer que :

$$\psi^{(0)}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k^2}{\pi}} j_\ell(kr) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{I.1.6})$$

où j_ℓ est la fonction de Bessel sphérique associée au moment angulaire ℓ qui dépend de r et du nombre d'onde k [Cohen-Tannoudji, 1996]. Sa limite pour $r \rightarrow \infty$ vaut :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} j_\ell(kr) = \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \ell\frac{\pi}{2}\right). \quad (\text{I.1.7})$$

Par conséquent,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi^{(0)}(r, \theta, \phi) \propto -Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i\ell\frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\ell\frac{\pi}{2}}}{2ikr}. \quad (\text{I.1.8})$$

Cela signifie que dans le cas $r \rightarrow \infty$, c'est-à-dire loin du potentiel, $\psi^{(0)}$ correspond à la superposition d'une onde entrante e^{-ikr}/r et d'une onde sortante e^{+ikr}/r , les deux ondes étant déphasées l'une par rapport à l'autre d'une quantité $\ell\pi$.

Ondes partielles dans un potentiel

Nous nous intéressons maintenant au cas où le potentiel considéré est central et décroît rapidement avec r , c'est-à-dire évolue en $1/r$. Dans ce cas, les solutions de l'équation I.1.3 s'écrivent :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_\ell(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{I.1.9})$$

$$= \frac{1}{r} u_{k,\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (\text{I.1.10})$$

avec $u_{k,\ell}(r)$ satisfaisant la condition à l'origine $u_{k,\ell}(0) = 0$ et étant solution de l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u_{k,\ell}(r) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} u_{k,\ell}(r). \quad (\text{I.1.11})$$

Lors que $r \rightarrow \infty$, l'équation I.1.11 se simplifie :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right] u_{k,\ell}(r) = 0. \quad (\text{I.1.12})$$

La solution générale de cette équation est :

$$u_{k,\ell}(r) = A \cos(kr) + B \sin(kr), \quad (\text{I.1.13})$$

où A et B sont des constantes. On peut poser $\sin \beta_\ell = \frac{A}{\sqrt{A^2+B^2}}$ et $\cos \beta_\ell = \frac{B}{\sqrt{A^2+B^2}}$ tel que :

$$u_{k,\ell}(r) = \sqrt{A^2 + B^2} (\sin \beta_\ell \cos(kr) + \cos \beta_\ell \sin(kr)). \quad (\text{I.1.14})$$

La solution se simplifie alors sous la forme :

$$u_{k,\ell}(r) \propto \sin(kr - \beta_\ell). \quad (\text{I.1.15})$$

Afin de mettre en évidence l'effet du potentiel, on définit $\eta_{E,\ell} = \ell \frac{\pi}{2} - \beta_\ell$ de telle sorte à faire apparaître le déphasage $\ell\pi$ déjà présent pour $V(r) = 0$. Ainsi, la solution se réécrit :

$$u_{k,\ell}(r) \propto \sin(kr - \ell \frac{\pi}{2} + \eta_{E,\ell}). \quad (\text{I.1.16})$$

En injectant cette solution dans l'expression I.1.10 et en identifiant les phases des ondes entrantes avec I.1.8, on obtient :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r, \theta, \phi) \propto -Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr} e^{i\ell \frac{\pi}{2}} - e^{ikr} e^{-i\ell \frac{\pi}{2}} e^{i2\eta_{E,\ell}}}{2ikr}. \quad (\text{I.1.17})$$

La comparaison des solutions obtenues pour une onde sphérique libre ($V(r) = 0$) et une onde partielle dans un potentiel ($V(r) \neq 0$) met alors en évidence que la différence asymptotique induite par la présence d'un potentiel diffuseur est le déphasage $2\eta_{E,\ell}$ de l'onde sortante. Il est important de noter que le déphasage induit par le potentiel dépend uniquement de l'énergie E et est défini pour un moment angulaire donné ℓ . De plus, la dépendance angulaire est uniquement présente dans l'amplitude définie par $Y_\ell^m(\theta, \phi)$.

1.2 Temps de Wigner

Nous venons de montrer que l'effet de la diffusion d'un électron sur un potentiel central se résume à un déphasage de $2\eta_{E,\ell}$ de l'onde transmise. Intéressons nous à présent au lien entre phase et temps. La dérivée d'une phase par rapport à l'énergie est homogène à un temps, mais quelle est la signification physique de ce temps ?

Écrivons l'expression d'un paquet d'onde électronique diffusé par un potentiel central $V(r)$ à courte portée. Pour simplifier le formalisme, la dépendance angulaire de l'amplitude mise en évidence dans la partie précédente ne sera pas explicitement notée. De plus, de la même

manière que [Wigner, 1955], nous considérerons ici un paquet d'onde élémentaire composé d'une superposition de deux états monochromatiques d'énergies $\hbar(\omega \pm \delta\omega)$ (ω la pulsation), dont les nombres d'onde sont notés respectivement $(k \pm \delta k)$. Dans ce cas, l'onde entrante (avant interaction avec le potentiel s'écrit :

$$\Psi_{in}(t, r) = \frac{1}{r} \left(e^{-i(k+\delta k)r - i(\omega+\delta\omega)t} + e^{-i(k-\delta k)r - i(\omega-\delta\omega)t} \right). \quad (\text{I.1.18})$$

Les deux ondes planes qui composent ce paquet d'onde sont en phase lorsque :

$$2\delta k r + 2\delta\omega t = 0. \quad (\text{I.1.19})$$

C'est-à-dire :

$$r + \frac{\delta\omega}{\delta k} t = 0, \quad (\text{I.1.20})$$

où $\frac{\delta\omega}{\delta k}$ correspond à la vitesse de groupe v_g du paquet d'onde. Cela signifie que le paquet d'onde s'approche du centre diffuseur à une vitesse v_g . Nous avons montré précédemment que la diffusion d'un paquet d'onde sur un potentiel se traduit par un déphasage de 2η qui dépend de la variation d'énergie δE . Les phases des deux ondes monochromatiques seront notées $2\eta \pm \delta\eta$. Pour un paquet d'onde diffusé, l'onde sortante $\Psi_{out}(t, r)$ s'écrit :

$$\Psi_{out}(t, r) = \frac{1}{r} \left(e^{i(k+\delta k)r - i(\omega+\delta\omega)t + 2i(\eta+\delta\eta)} + e^{i(k-\delta k)r - i(\omega-\delta\omega)t + 2i(\eta-\delta\eta)} \right). \quad (\text{I.1.21})$$

Les deux ondes sont en phase lorsque :

$$2\delta k r - 2\delta\omega t + 4\delta\eta = 0. \quad (\text{I.1.22})$$

C'est-à-dire :

$$r - \frac{\delta\omega}{\delta k} t + 2\frac{\delta\eta}{\delta k} = 0. \quad (\text{I.1.23})$$

Cela signifie que l'onde sortante arrive à un point $r - 2\frac{\delta\eta}{\delta k}$ au temps t où elle serait arrivée à un point r sans l'action du potentiel. Ainsi, le déphasage $\delta\eta$ peut être classiquement associé à un retard de l'onde diffusée en comparaison à une onde qui se propage librement. Le délai τ_W causé par l'interaction avec le potentiel est donc défini tel que :

$$\tau_W = 2\frac{\delta\eta}{\delta\omega} = 2\hbar\frac{\delta\eta}{\delta E}. \quad (\text{I.1.24})$$

Cette description est valable dans le cas de la diffusion, ce qui revient à une collision entre une particule libre et un potentiel. Dans le cas de l'ionisation, les électrons sont issus du centre du potentiel, de ce fait, l'ionisation correspond à une demi-diffusion et le temps qui lui est associé est divisé par deux. De plus, nous avons vu dans la partie précédente (1.1) que le déphasage induit par un potentiel dépend non seulement de l'énergie mais également du moment angulaire ℓ . Ainsi, le temps de Wigner se réécrit :

$$\tau_W^\ell = \hbar \frac{d\eta_\ell}{dE}, \quad (\text{I.1.25})$$

où $\eta_\ell(E)$ correspond donc à la phase de diffusion, propre à un moment angulaire ℓ donné. La valeur du temps de Wigner est la quantité que nous chercherons à mesurer dans le cadre de ce chapitre.

1.3 Transition dipolaire à 1 ou 2-photons

Les temps de Wigner sont donc définis pour une énergie cinétique de photoélectron donnée et pour un moment angulaire donné. Ces deux paramètres sont définis pour une transition initiée par l'absorption d'un photon entre un état lié du système $|i\rangle = |n, (\ell, m)\rangle$ et un état du continuum $|k\rangle = |E, (L, M)\rangle$. Or on peut définir une phase de transition à 1-photon qui contient alors, entre autre, l'information sur la phase de diffusion qui nous intéresse dans ce chapitre. Pour mesurer expérimentalement la phase de transition à 1-photon, nous utiliserons une technique interférométrique permettant de reconstruire la phase. Cette technique implique de considérer l'ionisation à 2-photons correspondant à deux transitions. La première transition correspond à l'ionisation par un photon énergétique de la gamme XUV (de l'anglais *eXtreme Ultra Violet*). Elle a lieu entre un état lié du système $|i\rangle = |n, (\ell, m)\rangle$ et un état du continuum intermédiaire $|\nu\rangle = |\kappa, (\lambda, \mu)\rangle$ (κ étant l'énergie de l'état considéré et (λ, μ) les nombres quantiques caractérisant son moment angulaire). La deuxième transition est réalisée par un photon de faible énergie de la gamme IR (Infra Rouge) qui a lieu entre l'état intermédiaire du continuum $|\nu\rangle$ et un état final du continuum $|k\rangle = |E, (L, M)\rangle$.

La nécessité d'utiliser une méthode interférométrique provient de la nécessité de mesurer une phase expérimentalement. En effet, avec un seul photon, nous ne pouvons accéder expérimentalement qu'à l'amplitude au carré de la transition. C'est ce qui est fait par exemple dans les expériences mesurant l'amplitude de photoélectrons en fonction de l'énergie d'ionisation [Turner et al., 1970; Green and Decleva, 2005]. Cela donne accès à la section efficace de photoionisation σ_{ik} reliée à l'amplitude de la transition $\langle k|D|i\rangle$ (D étant l'opérateur dipolaire) par :

$$\sigma_{ik} = 4\pi^2 \alpha \omega_{ik} |\langle k|z|i\rangle|^2 \delta(\omega_{ik} - \Omega), \quad (\text{I.1.26})$$

avec α la constante de structure fine ($\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$), z l'axe de polarisation de l'impulsion, ω_{ik} la pulsation de la transition et Ω la pulsation du photon ionisant [Starace, 1983; Bransden and Joachain, 2003]. Si l'on veut mesurer la phase, il faut procéder à une mesure interférométrique qui implique une transition à 2-photons. Dans cette partie, nous allons chercher à comprendre comment l'utilisation d'un deuxième photon va influencer la mesure de la phase. Pour cela, nous allons étudier le cas de la transition à 1-photon : $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ ainsi que le cas de la transition à 2-photons impliquant l'état intermédiaire $|\nu\rangle$ tel que : $|i\rangle \rightarrow |\nu\rangle \rightarrow |k\rangle$. Les exposants ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ seront utilisés par la suite afin de différencier les deux cas étudiés. Des démonstrations détaillées de chacune des étapes peuvent être trouvées dans la revue [Dahlström et al., 2012] et l'article [Guenot et al., 2012]. Nous détaillerons ici uniquement les étapes principales. Afin de simplifier les notations, nous utiliserons les unités atomiques tout au long de ces étapes.

Transition à 1-photon

L'interaction entre un champ électromagnétique et un atome est décrite par l'approximation dipolaire. En particulier, dans le cas de l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation, la matrice de transition entre un état lié de l'atome $|i\rangle$ et un état du continuum $|k\rangle$ s'écrit :

$$M_{ik}^{(1)} = -iE_\Omega \langle k|z|i\rangle, \quad (\text{I.1.27})$$

avec z la polarisation de l'impulsion E_Ω ($\hbar\Omega$ étant l'énergie du photon ionisant) [Guenot et al., 2012]. L'état initial peut être séparé en une composante radiale et angulaire telle que :

$$\psi_i(r) = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \phi). \quad (\text{I.1.28})$$

Nous avons également vu précédemment, dans le cas de la diffusion, que les états finaux peuvent être décomposés en ondes partielles :

$$\psi_k(r) = (8\pi)^{3/2} \sum_{L,M} i^L e^{-i\eta_L(k)} Y_L^{M*}(k) Y_L^M(\theta, \phi) R_{k,L}(r). \quad (\text{I.1.29})$$

En injectant les expressions I.1.28 et I.1.29 dans l'équation I.1.27, on peut réécrire la transition dipolaire telle que :

$$M_{ik}^{(1)} = -iE_\Omega (8\pi)^{3/2} \sum_{L,M} i^{-L} e^{i\eta_L(k)} Y_L^M(k) \langle Y_L^M | \cos(\theta) | Y_\ell^m \rangle \langle R_{k,L} | r | R_{n,\ell} \rangle, \quad (\text{I.1.30})$$

où z a été réécrit $z = r \cos(\theta)$. Puisque $\cos(\theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\theta)$, la partie angulaire $\langle Y_L^M | \cos(\theta) | Y_\ell^m \rangle$ peut se réécrire :

$$\langle Y_L^M | \cos(\theta) | Y_\ell^m \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \langle Y_L^M(\theta, \phi) | Y_1^0(\theta) | Y_\ell^m(\theta, \phi) \rangle, \quad (\text{I.1.31})$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} (-1)^M \sqrt{2L+1} \sqrt{2\ell+1} \times \begin{pmatrix} L & 1 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & \ell \\ -M & 0 & m \end{pmatrix}. \quad (\text{I.1.32})$$

La partie angulaire de l'amplitude de transition est donc réelle. De même, la partie radiale de $M_{ik}^{(1)}$ étant également réelle ([Cohen-Tannoudji, 1996]), on obtient au final la phase de transition à 1-photon suivante :

$$\arg [M_{ik}^{(1)}] \approx \phi_\Omega + \eta_L(k) + \arg [Y_L^M(k)] - L \frac{\pi}{2}, \quad (\text{I.1.33})$$

avec ϕ_Ω la phase de l'impulsion E_Ω . Ainsi, la phase de transition à 1-photon contient bien la phase de diffusion η_L mais également d'autres termes, notamment la phase optique de l'impulsion ionisante (ϕ_Ω).

Transition à 2-photon

Dans le cas d'une ionisation à 2-photons, la matrice de transition entre un état lié de l'atome $|i\rangle$ et un état du continuum $|k\rangle$ par un état intermédiaire résonant $|\nu\rangle$ s'écrit :

$$M_{i\nu k}^{(2)} = -iE_\Omega E_\omega \lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0^+} \sum_{\nu} \frac{\langle k|z|\nu\rangle \langle \nu|z|i\rangle}{\epsilon_i + \Omega - \epsilon_\nu + i\mathcal{E}}, \quad (\text{I.1.34})$$

avec ϵ_i et ϵ_ν les énergies des états $|i\rangle$ et $|\nu\rangle$ et E_ω la deuxième impulsion (d'énergie $\hbar\omega$) [Guenot et al., 2012]. L'état initial et l'état final sont décrits de la même manière que dans le cas à 1-photon (équation I.1.28 et I.1.29 respectivement). L'état intermédiaire $|\nu\rangle$ peut également être décomposé en ondes partielles. Il est alors possible d'obtenir la matrice de transition à 2-photons suivante :

$$M_{i\nu k}^{(2)} \propto -iE_\Omega E_\omega \sum_{L,M} i^{-L} e^{i\eta_L(k)} Y_L^M(k) \langle Y_L^M | Y_1^0(\theta) | Y_\lambda^\mu \rangle \langle Y_\lambda^\mu | Y_1^0(\theta) | Y_\ell^m \rangle T_{L\lambda}^{(2)}(k), \quad (\text{I.1.35})$$

avec $T_{L\lambda}^{(2)}(k)$ la partie radiale de la transition à 2-photons. Contrairement au cas à 1-photon, la partie radiale n'est pas réelle et on peut montrer que :

$$\arg [T_{L\lambda}^{(2)}(k)] \approx \frac{\pi}{2} (L - \lambda) + \eta_\lambda(k) - \eta_L(k) + \phi^{cc}(k, \kappa), \quad (\text{I.1.36})$$

avec $\phi^{cc}(k, \kappa)$ la phase dite continuum-continuum qui est la phase associée à la transition $|\nu\rangle \rightarrow |k\rangle$ [Dahlström et al., 2012]. Finalement,

$$\arg \left[M_{\nu k}^{(2)} \right] \approx \phi_{\Omega} + \phi_{\omega} + \eta_{\lambda}(\kappa) + \arg \left[Y_L^M(k) \right] - \lambda \frac{\pi}{2} + \phi^{cc}(k, \kappa), \quad (\text{I.1.37})$$

avec ϕ_{ω} la phase de l'impulsion E_{ω} . En comparaison à la transition à 1-photon (équation I.1.33), deux termes liés à l'ajout du deuxième photon apparaissent : la phase de la deuxième impulsion ϕ_{ω} ainsi que la phase associée à la transition dans le continuum ϕ^{cc} .

Lors de nos expériences, nous allons étudier l'interférence entre deux chemins quantiques d'ionisation correspondant à l'absorption (+) ou l'émission (−) du deuxième photon. Nous verrons lors de la description de la méthode RABBITT (partie 2.3) que l'interférence des deux chemins quantiques va entraîner l'annulation de plusieurs termes de l'équation I.1.37. Seuls les termes $\phi_{\Omega}^{\pm}$, $\eta_{\lambda}(\kappa_{\pm})$ et $\phi^{cc}(k, \kappa_{\pm})$ resteront. Ainsi, dans l'approximation développée ci-dessus, tout l'effet du second photon sur la phase mesurée sera contenu dans la phase de transition continuum-continuum. Les valeurs de ϕ^{cc} ont été calculées numériquement dans le cas de l'hydrogène par [Dahlström et al., 2013] et sont, en première approximation, considérées indépendantes du système étudié.

1.4 Dépendance angulaire

Jusqu'à maintenant nous avons pu voir qu'il existe une phase η_L qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons et du moment angulaire L .

Considérons le cas hypothétique d'une expérience permettant de mesurer l'amplitude et la phase d'une transition à 1-photon. Le signal final observé $S_f^{(1)}$ correspondra à une superposition d'ondes partielles tel que :

$$S_f^{(1)} = \sum_{L,M} Y_L^M(\theta, \phi) A_{LM} e^{-i\eta_{LM}}, \quad (\text{I.1.38})$$

avec A_{LM} l'amplitude réelle de l'onde partielle associée aux nombres (L, M) et η_{LM} sa phase. $Y_L^M(\theta, \phi)$ est l'harmonique sphérique pour (L, M) . Les règles de sélection imposent que si un état (ℓ, m) est ionisé, alors les ondes partielles qui composent le signal $S_f^{(1)}$ doivent respecter les relations : $L = \ell \pm 1$ et $M = m$. Dans le cas où un seul chemin d'ionisation est possible, prenons par exemple le cas de l'ionisation de l'état (1s) de l'hélium [Heuser et al., 2016], la transition se limite à $(1s) \rightarrow (E_1, p)$, E_1 étant l'énergie cinétique du photoélectron émis par absorption d'un photon. Cette transition est représentée par la flèche violette sur la Fig.I.1.a. Le signal final devient simplement :

$$S_f^{(1)} = Y_1^0(\theta, \phi) A_{10} e^{-i\eta_{10}}, \quad (\text{I.1.39})$$

avec $(L, M) = (1, 0)$. Dans ce cas, la mesure de la phase correspondra forcément à la mesure de η_{10} , quel que soit l'angle d'émission. Seule la probabilité d'émission dépendra de l'angle (via $Y_1^0(\theta, \phi)$), mais la phase mesurée sera exactement la même. En revanche, dans le cas où plusieurs chemins d'ionisation sont accessibles, la phase mesurée est plus complexe. Prenons le cas de l'ionisation de l'état (3p) de l'argon [Busto et al., 2019]. Deux chemins d'ionisation sont alors possibles : $(3p) \rightarrow (E_1, s)$ ou $(3p) \rightarrow (E_1, d)$. Ces deux transitions sont représentées

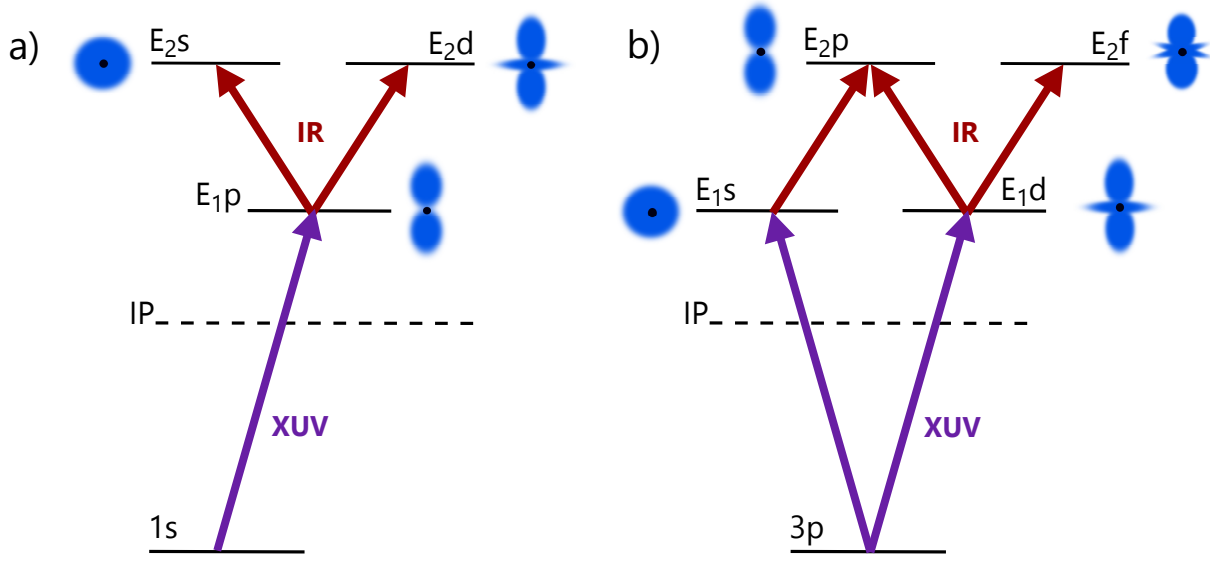


Figure I.1: Représentation des chemins d'ionisation à 2-photons avec décomposition en ondes partielles pour le cas de l'hélium (a) et de l'argon (b). Les énergies E_1 et E_2 correspondent aux énergies des photoélectrons émis par absorption de 1 ou 2-photons

par les flèches violettes Fig.I.1.b. Cela signifie que le signal mesuré devient :

$$S_f^{(1)} = Y_0^0(\theta, \phi) A_{00} e^{-i\eta_{00}} + Y_2^0(\theta, \phi) A_{20} e^{-i\eta_{20}}, \quad (\text{I.1.40})$$

avec $(L, M) = (0, 0)$ ou $(L, M) = (2, 0)$. Dans ce cas, deux ondes partielles s et d interfèrent. Si η_{00} et η_{20} diffèrent, alors l'interférence des deux ondes donne lieu à une dépendance angulaire de la phase mesurée qui est une combinaison linéaire complexe de η_{00} et η_{20} . En effet, le rapport d'amplitude entre les deux ondes varie en fonction de l'angle : l'onde s est isotrope tandis que l'onde d est principalement centrée selon l'axe de polarisation du laser. Ainsi, la phase mesurée va dépendre de l'angle d'émission. Cette dépendance est due à l'interférence des ondes partielles [Heuser et al., 2016]. Les deux cas que nous venons de décrire correspondent aux ionisations à 1-photon représentées sur les deux schémas Fig.I.1 par la transition notée "XUV". Nous avons vu dans la partie précédente 1.3 que pour mesurer ces phases il est nécessaire de procéder à une expérience à 2-photons. Le raisonnement que nous venons de faire pour le cas d'une seule transition s'applique donc également à la deuxième transition. Celle-ci est notée "IR" sur la Fig.I.1. On peut alors voir que la dépendance angulaire devient encore plus complexe puisque le nombre de chemins d'ionisation augmente.

Théoriquement, nous avons pu montrer que l'ionisation se définit comme une demi-diffusion à laquelle il est possible d'associer un temps de photoionisation (τ_W). La mesure de la phase de diffusion, et donc du temps de photoionisation, implique de réaliser des expériences à 2-photons qui donnent accès non seulement à la phase de diffusion (η_L) mais également à d'autres termes de phase notamment liés aux deux impulsions nécessaires à la réalisation de l'expérience (ϕ^{cc} , ϕ_Ω et ϕ_ω). Nous allons voir à présent quelles sont les méthodes expérimentales qui vont nous permettre d'extraire ces différents paramètres pour, finalement, accéder aux temps de photoionisation.

2 Méthodes expérimentales

Maintenant que nous avons défini les différentes observables auxquelles nous souhaitons accéder, c'est-à-dire les énergies de photoélectrons, la probabilité d'ionisation et la phase d'ionisation, nous allons voir comment les mesurer expérimentalement. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la mesure des temps de photoémission est devenue possible grâce au développement des sciences ultrarapides, et en particulier grâce au développement des sources secondaires de génération de hautes harmoniques. Dans cette partie, nous allons brièvement décrire le processus de génération de hautes harmoniques qui permet de produire les trains d'impulsions attosecondes utilisés dans nos expériences. Nous les décrirons d'un point de vue spectral, puis d'un point de vue temporel. Enfin, nous étudierons la méthode interférométrique utilisée pour mesurer expérimentalement les déphasages et donc les temps de photoémission.

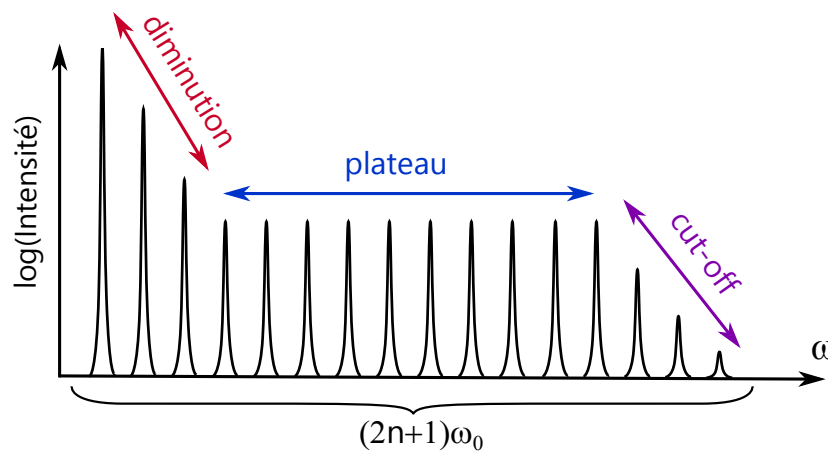


Figure I.2: Schéma de spectre typique obtenu par HHG dans un gaz atomique.

2.1 Génération de hautes harmoniques

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG, de l'anglais *High Harmonic Generation*) est un processus durant lequel une impulsion lumineuse interagit de manière hautement non-linéaire avec un milieu, générant ainsi des harmoniques multiples de la fréquence fondamentale de l'impulsion. Les photons émis lors de ce processus correspondent à des énergies allant de quelques dizaines à des centaines d'électronvolts (eV). La première observation d'un tel phénomène remonte aux années 1980 [Ferry et al., 1988; McPherson et al., 1987]. Des expériences ont mis en évidence que, suite à l'interaction d'une source laser ultrarapide intense et d'un gaz rare, des spectres d'harmoniques s'étendant jusqu'à des énergies de 85 eV pouvaient être générés [Popmintchev et al., 2012]. En particulier, les profils spectraux obtenus ont suscité beaucoup d'intérêt puisqu'ils montraient une diminution drastique de l'intensité des premières harmoniques, suivi d'un plateau et d'une disparition soudaine des harmoniques appelée *cut-off* (voir Fig.I.2 pour un schéma de spectre typique obtenu par processus HHG). Si la première zone du profil spectral, correspondant à la diminution de l'intensité des harmoniques, s'explique facilement par la théorie des perturbations, l'existence d'un plateau d'intensité constante ne fut quant à elle pas immédiatement comprise.

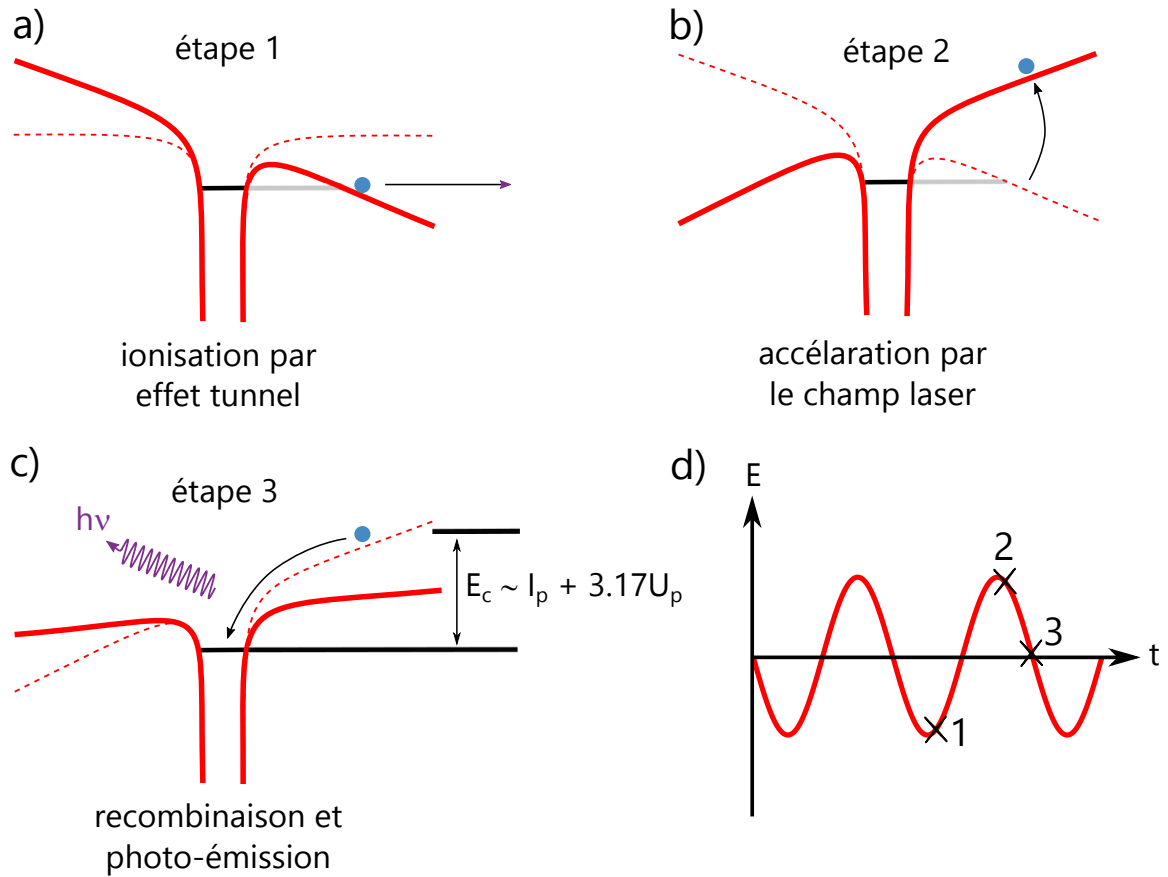


Figure I.3: Représentation schématique du modèle en trois étapes, adapté de [Pfeifer et al., 2006]. a) Étape d'ionisation par effet tunnel. b) Étape de propagation de l'électron dans le champ électrique du laser. c) Étape de recombinaison et émission d'un photon de plusieurs dizaines d'eV. d) Correspondance temporelle entre les trois étapes, notées 1, 2 et 3, et les oscillations du champ électrique.

Le processus HHG nécessite l'utilisation d'une source laser ultrarapide intense donnant accès à des intensités de l'ordre de $10^{13/14} \text{ W.cm}^{-2}$. Lorsqu'une impulsion aussi intense est focalisée sur un gaz atomique, la réponse électronique devient alors non-perturbative. Pour décrire l'interaction entre l'impulsion et l'atome, il convient donc de prendre en compte explicitement l'oscillation du champ électrique à chaque instant de l'interaction dans la description du processus. En prenant en compte cette oscillation, [Corkum, 1993] a proposé un modèle semi-classique permettant d'expliquer l'origine du plateau observé expérimentalement. Ce modèle peut être résumé en trois étapes principales qui permettent d'appréhender simplement le processus HHG. Ces trois étapes sont représentées Fig.I.3.a-c.

Lorsque le champ électrique du laser est à un extremum, il devient suffisamment fort pour déformer le champ Coulombien de l'atome, permettant ainsi à un électron d'être émis par effet tunnel (étape 1). D'un point de vue classique, l'électron émis va alors être accéléré dans le champ électrique du laser jusqu'à ce que ce dernier change de signe et que l'électron soit redirigé vers l'atome après avoir accumulé une forte énergie cinétique (étape 2). Puis, l'électron peut se recombiner avec l'atome dont il a initialement été émis (étape 3). Au moment de la recombinaison, un photon est émis avec une énergie égale à la somme du potentiel d'ionisation de l'atome et de l'énergie cinétique acquise par l'électron lors de son accélération dans le

champ laser. Considérant les intensités laser mises en jeu dans ce processus, les photons seront émis avec des énergies typiques de plusieurs dizaines d'électronvolts. En fonction de l'énergie cinétique acquise par l'électron lors de l'étape de propagation plusieurs énergies de photon seront accessibles. Comme ce processus est répété deux fois par cycle optique du champ incident (durant les deux extrema), il y aura une émission XUV à chaque demi-cycle optique. Dans le domaine spectral ces différentes émissions successives mèneront à une interférence entre les champs qui correspond à l'apparition d'harmoniques impaires de fréquence $(2n + 1)\omega_0$, ω_0 étant la fréquence fondamentale du laser utilisé pour la génération et n un entier positif. Dans ce cas, deux harmoniques consécutives sont séparées de $2\omega_0$. Les harmoniques sont produites par processus HHG avec une probabilité quasi constante jusqu'à atteindre une énergie limite E_c , dite *cut-off*, telle que :

$$E_c = I_p + 3.17U_p, \quad (\text{I.2.1})$$

avec I_p le potentiel d'ionisation de l'atome et U_p le potentiel pondéromoteur du champ laser tel que $U_p = I/4\omega_0^2$, avec I l'intensité laser [Krause et al., 1992]. L'énergie des impulsions XUV produites est donc limitée par le potentiel d'ionisation du gaz atomique (I_p) ainsi que par la vitesse maximum que peut atteindre l'électron lors de l'étape de propagation ($3.17U_p$).

Le processus HHG est un mécanisme peu efficace en raison de la faible probabilité de chaque étape du modèle qui vient d'être décrit. En effet, l'étape (1) nécessite d'avoir une intensité laser suffisante pour ioniser l'atome par effet tunnel et les étapes (2) et (3) supposent que le photoélectron n'est pas devenu un électron libre et est capable de se recombiner avec l'atome. Ainsi, le rendement du processus est estimé à environ 10^{-5} [Agostini and DiMauro, 2004]. De plus, ce processus, que nous avons décrit jusqu'à présent dans le cas d'un seul atome, implique en réalité que plusieurs atomes interagissent de manière cohérente avec l'impulsion laser. Cela impose de fortes conditions d'accord de phase (*phase-matching*) liées entre autre à la propagation dans le milieu générateur ou encore la dispersion causée par le plasma produit pendant le processus [Pfeifer et al., 2006]. Au total, le flux de photons XUV pouvant être atteint dans nos expériences est de typiquement 10^{8-9} photons/s [Hädrich et al., 2016].

2.2 Impulsions attosecondes

Suite à l'observation des spectres produits par HHG, il a été proposé d'utiliser ce processus afin de générer des impulsions attosecondes [Antoine et al., 1996]. Le processus HHG étant cohérent, la contribution de plusieurs harmoniques en phase couvrant une largeur spectrale de l'ordre de la dizaine d'eV correspond dans le domaine temporel à un train d'impulsions attosecondes. En effet, d'après le modèle en trois étapes, le processus HHG est périodique (voir Figure I.3.d) et une impulsion attoseconde devrait être générée au moment de la recombinaison tous les demi-cycle optique. Le premier train d'impulsions attosecondes a été observé expérimentalement en 2001 par [Paul et al., 2001]. En utilisant la méthode interférométrique RABBITT, Paul *et al.* sont parvenus à mesurer un train d'impulsions attosecondes dont chaque impulsion avait une durée de 250 as. Cette méthode sera détaillée dans la partie 2.3. Pour avoir accès au profil temporel des impulsions XUV générées, il est nécessaire de connaître l'amplitude des harmoniques ainsi que leur phase. L'amplitude (A_q) est directement liée à la probabilité de génération de l'harmonique, i.e. l'intensité du spectre HHG, tandis que la phase (ϕ_q) est notamment liée à l'interférence de différentes trajectoires d'électrons lors de l'étape de propagation.

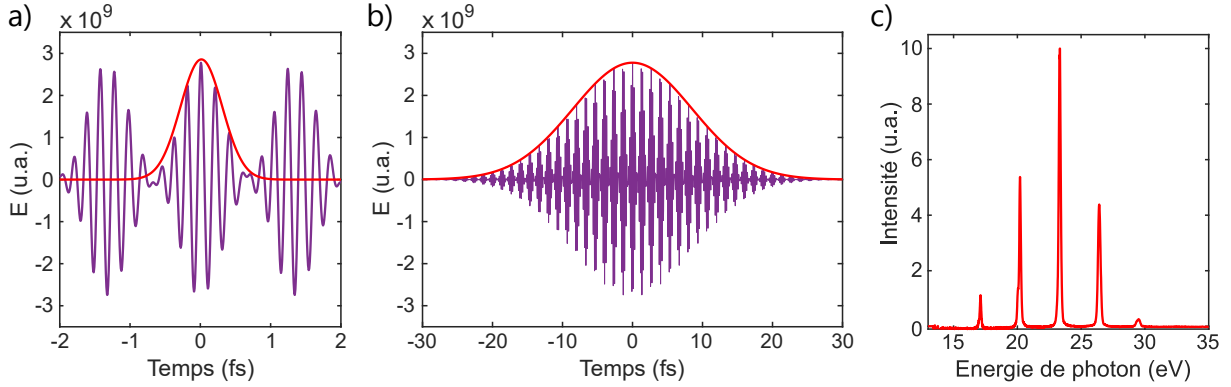


Figure I.4: a) Reconstruction du train d'impulsions attosecondes grâce à la formule I.2.2. L'enveloppe gaussienne d'une impulsion isolée est représentée en rouge. b) Train d'impulsions attosecondes complet pour une impulsion génératrice de 25 fs (en rouge). c) Spectre HHG expérimental obtenu dans le xénon et filtré par un filtre en aluminium.

L'intensité I_{XUV} du profil temporel s'écrit alors:

$$I_{XUV}(t) = |E(t)|^2 = \left| \sum_{q=0}^N A_q \exp(-i\omega_q t + i\phi_q) \right|^2, \quad (\text{I.2.2})$$

avec q l'ordre d'harmonique, N le nombre total d'harmoniques générées et $\omega_q = q\omega_0$ la fréquence des harmoniques, multiple de la fréquence fondamentale du laser ω_0 . Le cas $q = 1$ correspond à la fréquence fondamentale du laser dont l'amplitude est largement majoritaire tandis que les premières harmoniques ($q = 2$ et 3) correspondent à la génération de seconde harmonique et de troisième harmonique. On notera que dans le cas d'un processus HHG dans un gaz isotrope, seules les harmoniques impaires sont autorisées. L'amplitude des premières harmoniques, principalement décrites par la théorie des perturbations, diminue alors de manière exponentielle avec l'ordre d'harmonique (partie "diminution" de la Fig.I.2) jusqu'à atteindre un plateau dont l'existence est justifiée par le modèle en 3 étapes décrit précédemment. L'énergie d'apparition du plateau dépend de l'IP du gaz considéré et de la fréquence fondamentale du laser (équation I.2.1). Dans notre cas, pour un laser de longueur d'onde 800 nm et un gaz ayant une IP d'une dizaine d'eV, cela correspond à l'harmonique $q = 7$ [Pan et al., 1990].

Pour générer des impulsions ultra courtes, il est nécessaire de produire un spectre HHG large. En effet, le rapport entre largeur spectrale et temporelle est limité par la relation :

$$\Delta\nu\Delta t = \frac{2\ln(2)}{\pi}, \quad (\text{I.2.3})$$

avec ν la fréquence en Hz et t la durée en s. Plus le spectre HHG sera large énergétiquement, plus les impulsions du train d'impulsions seront courtes. Il est également nécessaire que les amplitudes des harmoniques soient similaires. Ainsi, un filtre doit donc être utilisé afin de s'affranchir des harmoniques les plus basses dont l'intensité est bien plus élevée. Un spectre HHG expérimental généré dans le xénon et filtré par un filtre en aluminium est représenté Fig.I.4.c. En extrayant les amplitudes et phases de chaque harmonique du spectre, on obtient grâce à la formule I.2.2 le train d'impulsions attosecondes représenté Fig.I.4.a. Dans cet exemple, les impulsions isolées ont une durée d'environ 600 as et sont séparées de 1.33 fs, soit la moitié de la période laser utilisée pour la HHG ($T_0 = 2.66$ fs). La durée des impulsions isolées

est directement reliée à la largeur du peigne d'harmoniques, plus le nombre d'harmoniques générées avec une intensité similaire est élevé, plus les impulsions attosecondes générées seront courtes. Dans notre cas, le spectre d'harmoniques a une largeur de quelques eV. En prenant une largeur de 3 eV, on obtient grâce à la relation I.2.3 une durée d'impulsions attosecondes d'environ 600 as. Cette valeur est cohérente avec la durée des impulsions représentées Fig.I.4.a.

En raison de la non-linéarité du processus HHG qui ne peut avoir lieu que lors de l'interaction avec le champ laser, le train d'impulsions attosecondes est généré sous une enveloppe de durée typiquement inférieure à l'impulsion génératrice. La durée de l'impulsion totale XUV est donc directement reliée à la largeur de chaque harmonique générée. Dans notre cas, chaque harmonique générée sur le spectre HHG a une largeur d'environ 0.1 eV. D'après l'équation I.2.3, cela correspond à une enveloppe d'une vingtaine de femtosecondes. Cela correspond bien à la durée de 25 fs des impulsions utilisées pour la génération du spectre HHG représenté Fig.I.4.c. Une représentation du train d'impulsions attosecondes complet obtenu en fixant une enveloppe gaussienne de 25 fs est représenté Fig.I.4.b.

Grâce au processus HHG, il est donc possible de générer des trains d'impulsions attosecondes qui, dans le domaine spectral, correspondent à un peigne d'harmoniques séparées de deux fois la fréquence laser. C'est cette particularité du spectre HHG qui va être exploitée par la méthode RABBITT que nous allons maintenant décrire.

2.3 Méthode RABBITT

Nous avons évoqué dans la partie 1.3 l'importance des méthodes interférométriques dans la mesure des temps de photoionisation. Deux méthodes sont principalement utilisées en atophysique: la méthode *Streaking* et la méthode RABBITT. Les deux techniques permettent d'obtenir des résultats similaires [Cattaneo et al., 2016] et se basent toutes deux sur un principe type pompe-sonde dans lequel une impulsion XUV va initier la dynamique électronique et une impulsion IR va sonder l'évolution du système à différents instants. La méthode *Streaking* nécessite d'utiliser une impulsion attoseconde isolée comme impulsion pompe et une impulsion IR intense de quelques cycles optiques comme impulsion sonde afin de modifier significativement l'énergie des photoélectrons produits par l'XUV. La méthode RABBITT quant à elle se base sur l'utilisation du train d'impulsions attosecondes et d'une impulsion sonde IR moins intense afin de se limiter à des transitions à un photon IR. En particulier, c'est le profil spectral des impulsions XUV qui est utilisé pour la méthode RABBITT. Le spectre discret d'harmoniques permet de bénéficier d'une résolution spectrale et temporelle à la fois [Isinger et al., 2017]. C'est cette dernière méthode qui a été employée dans les expériences présentées dans ce chapitre.

Principe expérimental

Le principe de fonctionnement de la méthode RABBITT est représenté Fig.I.5.a. Nous considérons ici que l'impulsion génératrice est une impulsion IR de fréquence ω_0 . Considérons une impulsion XUV composée de deux harmoniques successives : l'harmonique $n + 1$ (HH_{n+1}) de fréquence $\omega_{n+1} = (n + 1)\omega_0$ et l'harmonique $n - 1$ (HH_{n-1}) de fréquence $\omega_{n-1} = (n - 1)\omega_0$ (représentées schématiquement par les courbes violettes de la Fig.I.5.c). Nous supposons égale-

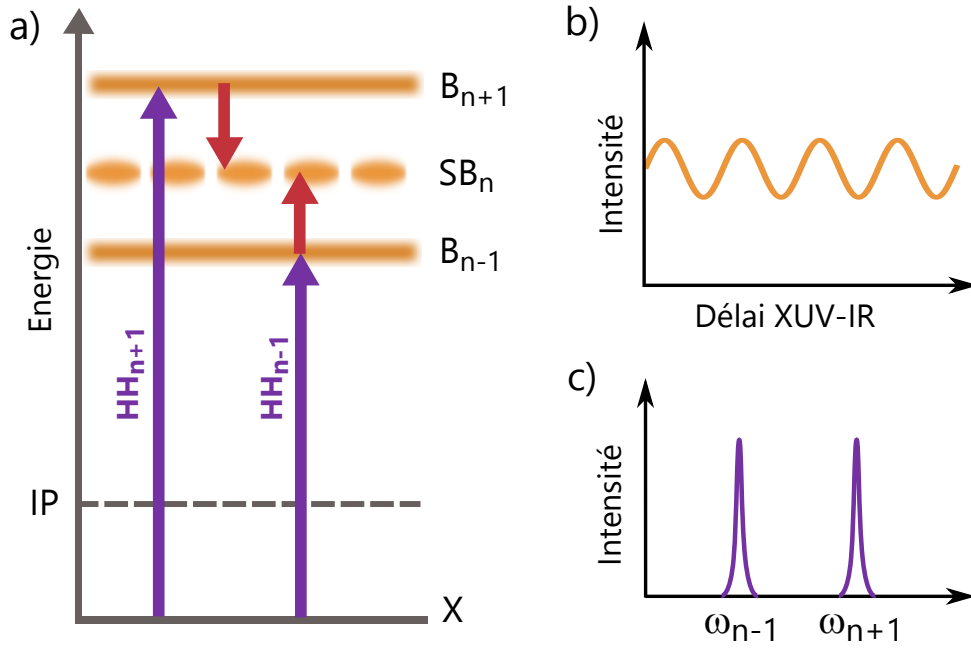


Figure I.5: a) Représentation schématique du principe RABBITT appliqué à un état X. Les deux harmoniques successives de l’XUV sont représentées en violet et l’absorption et émission de photons IR en rouge. Les bandes oranges représentent l’évolution temporelle de la quantité de photoélectrons émis à ces énergies. b) Représentation de l’oscillation de la SB_n en fonction du délai entre les impulsions. c) Schéma du spectre XUV utilisé dans la description du principe.

ment que l’impulsion XUV va interagir avec un atome dont un seul état électronique X est accessible énergétiquement par l’XUV. Dans ce cas, l’absorption de l’XUV va ioniser l’atome et mener à l’émission de photoélectrons d’énergies cinétiques bien distinctes correspondant à l’absorption de HH_{n+1} ou HH_{n-1} ($E_{n\pm 1} = \hbar\omega_{n\pm 1} - IP$). Les bandes de photoélectrons correspondantes sont respectivement notées B_{n+1} et B_{n-1} sur la Fig.I.5.a. Lorsqu’une impulsion de fréquence fondamentale ω_0 habille le champ XUV, de nouveaux chemins quantiques d’ionisation deviennent accessibles par l’absorption (+) ou l’émission (-) d’un photon IR. En particulier, deux de ces chemins vont interférer à la position énergétique HH_n . En effet, nous avons mentionné dans la partie précédente que deux harmoniques consécutives sont séparées de $2\omega_0$. Ainsi, l’absorption de HH_{n-1} et d’un photon IR va interférer avec l’absorption de HH_{n+1} et l’émission d’un photon IR. La gamme d’énergie correspondante à cette interférence est communément nommée *side-band*, noté SB_n sur la Fig.I.5.a. Dû à l’interférence des deux chemins d’ionisation, l’intensité du signal de photoélectrons produit au niveau de SB_n va osciller en fonction du délai entre les impulsions XUV et IR comme représenté Fig.I.5.b. En particulier, d’après ce que nous avons vu dans la partie 1.3, les phases $\Phi_{\pm}$ associées à chaque chemin quantique d’ionisation peuvent être décrites par :

$$\Phi_{\pm} = \arg \left[M_{\pm}^{(2)} \right], \quad (I.2.4)$$

$$\approx \phi_{n\mp 1} \mp \phi_{\omega} + \eta_{\lambda}(\kappa_{\pm}) + \arg \left[Y_L^M(k) \right] - \lambda \frac{\pi}{2} + \phi^{cc}(k, \kappa_{\pm}), \quad (I.2.5)$$

avec $\phi_{n\mp 1}$ les phases des harmoniques $n \mp 1$, ϕ_{ω} le déphasage entre les deux faisceaux, η_{λ} la phase de diffusion et ϕ^{cc} la phase continuum-continuum. Au niveau de la SB_n , l’interférence des deux signaux $M_{\pm}$ donne lieu à une oscillation dont la phase correspond à la différence de

phase entre les deux. Le signal de photoélectrons mesuré au niveau de SB_n s'écrit alors :

$$SB_n(t) \propto |M_+^{(2)} + M_-^{(2)}|^2, \quad (I.2.6)$$

$$\propto |M_+^{(2)}|^2 + |M_-^{(2)}|^2 + 2|M_+^{(2)}||M_-^{(2)}|\cos(2\omega_0 t - (\Delta\phi_n^{XUV} + \Delta\phi_n^{diff} + \Delta\phi_n^{cc})), \quad (I.2.7)$$

où $2\omega_0 t = 2\phi_\omega$, t étant le délai entre les impulsions. Une grande partie des termes contenus dans l'équation I.2.4 s'annulent. Il ne reste donc plus que les contributions de la phase de diffusion $\Delta\phi_n^{diff}$, de la phase continuum-continuum $\Delta\phi_n^{cc}$ et de la phase des harmoniques $\Delta\phi_n^{XUV}$. Nous allons à présent décrire plus en détails ces trois composantes.

Phase des oscillations RABBITT

La phase de l'oscillation de la SB_n (Φ_n) contient plusieurs informations et peut se décomposer de la manière suivante :

$$\Phi_n = \Delta\phi_n^{XUV} + \Delta\phi_n^{cc} + \Delta\phi_n^{diff}. \quad (I.2.8)$$

Les deux premiers termes ($\Delta\phi_n^{XUV}$ et $\Delta\phi_n^{cc}$) sont directement reliés aux impulsions utilisées dans l'expérience tandis que le dernier terme ($\Delta\phi_n^{diff}$) correspond à la phase de diffusion liée au potentiel atomique ou moléculaire du système étudié.

Le premier terme, $\Delta\phi_n^{XUV}$, correspond à la différence de phases entre les harmoniques HH_{n+1} et HH_{n-1} :

$$\Delta\phi_n^{XUV} = \phi_{n+1}^{XUV} - \phi_{n-1}^{XUV}. \quad (I.2.9)$$

Il est donc directement lié à l'impulsion XUV utilisée dans la mesure. Dans le cas où les autres termes de l'équation I.2.8 sont connus, la méthode RABBITT peut alors être utilisée pour caractériser l'impulsion XUV grâce à la mesure des phases des harmoniques [Paul et al., 2001]. L'extraction des phases des SB permet de retrouver les phases des bandes principales et donc des harmoniques. En combinant ces données avec l'amplitude des harmoniques, il est alors possible de reconstruire le profil temporel à travers une transformée de Fourier, comme représenté Fig.I.4.a.

Le deuxième terme, $\Delta\phi_n^{cc}$ est la phase introduite par le champ d'habillage IR. Cette phase est celle de la transition dipolaire continuum-continuum de l'IR discutée en partie 1.3. Dans une approximation raisonnable, elle est considérée comme dépendant uniquement de l'énergie cinétique des photoélectrons et de la longueur d'onde centrale du laser. Elle a été calculée dans le cas de l'hydrogène et dans ce chapitre, en absence de modèle généralisable pour d'autres systèmes, nous considérerons que ces valeurs sont utilisables pour tous les systèmes étudiés [Dahlström et al., 2013]. Nous discuterons cependant de ses limites, notamment lorsque des photoélectrons de basse énergie cinétique seront considérés.

Enfin, le dernier terme $\Delta\phi_n^{diff}$ correspond à la différence des phases associées aux transitions dipolaires à un photon vers les énergies B_{n-1} et B_{n+1} :

$$\Delta\phi_n^{diff} = \eta_\lambda(\kappa_+) - \eta_\lambda(\kappa_-). \quad (I.2.10)$$

C'est cette dernière phase à laquelle nous nous intéresserons dans ce chapitre. Il s'agit de la phase de diffusion liée au potentiel atomique ou moléculaire du système étudié, qui peut être convertie en temps en utilisant la formule de Wigner comme présenté dans la partie 1.2 (équation I.1.25).

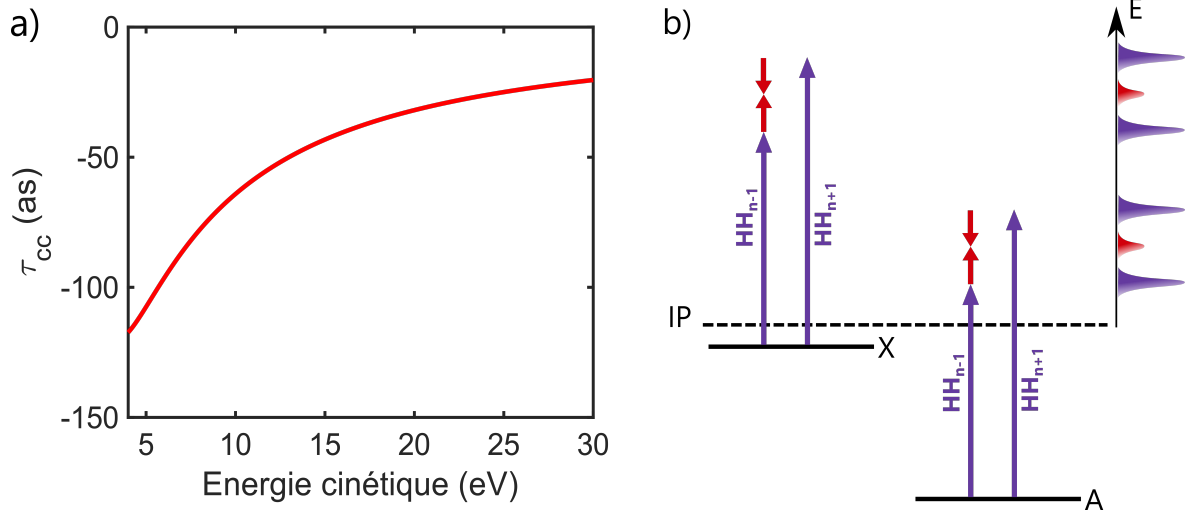


Figure I.6: a) Valeurs de τ^{cc} calculées par [Dahlström et al., 2013] dans l'approximation "long-range amplitude-corrected asymptotic" pour une longueur d'onde de sonde de 800 nm, en fonction de l'énergie cinétique finale des photoélectrons. b) Schéma de principe de l'ionisation des états X et A par les harmoniques $HH_{n\pm 1}$, inspiré de [Klünder et al., 2011]

En extrayant l'oscillation des *side-bands* d'une mesure RABBITT, il est possible de mesurer la phase Φ_n qui contient toutes les informations dont nous avons besoin pour extraire les dynamiques électroniques.

Pour obtenir les temps associés à ces phases il suffit alors de diviser chaque déphasage $\Delta\phi$ par la différence d'énergie entre chaque harmonique, c'est-à-dire $2\omega_0$:

$$\frac{\Phi_n}{2\omega_0} = \frac{\Delta\phi_n^{XUV} + \Delta\phi_n^{cc} + \Delta\phi_n^{diff}}{2\omega_0}. \quad (I.2.11)$$

Pour le cas de $\Delta\phi^{cc}$, les valeurs temporelles correspondantes sont directement calculées et il n'est pas nécessaire de passer par cette étape. Les valeurs de $\tau^{cc} = \frac{\Delta\phi^{cc}}{2\omega_0}$ calculées par [Dahlström et al., 2013] sont représentées Fig.I.6.a.

Pour l'XUV on obtient :

$$\tau_n^{XUV} = \frac{\Delta\phi_n^{XUV}}{2\omega_0}. \quad (I.2.12)$$

Et pour les phases de diffusion :

$$\tau_n^W = \frac{\Delta\phi_n^{diff}}{2\omega_0}, \quad (I.2.13)$$

où τ_n^W correspond alors au temps de photoionisation associé à l'énergie cinétique des photoélectrons de la SB_n . C'est la mesure de ce temps qui nous intéressera dans ce chapitre.

Il est important de noter que, expérimentalement, nous ne mesurons pas directement la phase Φ_n d'une SB_n comme décrite dans l'équation I.2.8. En effet, la mesure d'une *side-band* isolée permet d'accéder à cette quantité à un déphasage arbitraire près $\delta\phi$. Ainsi, la mesure expérimentale de la SB_n donne accès à une valeur $\Phi_n + \delta\phi$. Pour extraire la phase Φ_n , il est donc nécessaire de prendre une référence. Cette référence peut également permettre d'annuler

certaines composantes de Φ_n et il convient alors de la choisir en fonction de la composante $\Delta\phi$ que l'on cherche à étudier.

Dans le cas de la caractérisation des impulsions XUV par exemple, la référence est prise d'une harmonique par rapport à une autre. D'autres expériences comparent deux états électroniques ionisés entre eux, etc [Klunder et al., 2011]. L'utilisation d'une référence permet non seulement de supprimer le déphasage arbitraire $\delta\phi$, mais offre également la possibilité d'isoler certaines composantes de Φ . Pour illustrer ce propos, prenons le cas d'une expérience RABBITT qui, avec le même spectre HHG, permettrait d'ioniser deux états X et A d'un même système. Un schéma de principe est représenté Fig.I.6.b. L'étude de ces deux états électroniques au sein d'une même expérience permet d'extraire les oscillations des *side-bands* correspondantes à chaque état et donc leurs phases : $\Phi_A + \delta\phi$ et $\Phi_X + \delta\phi$. Les mesures indépendantes des deux *side-bands* ne sont pas directement exploitables car non référencées. En revanche, la différence entre ces deux phases permet de comparer l'effet de la phase de diffusion entre les deux états. En effet :

$$(\Phi_A + \delta\phi) - (\Phi_X + \delta\phi) = (\Delta\phi_A^{XUV} + \Delta\phi_A^{cc} + \Delta\phi_A^{diff}) - (\Delta\phi_X^{XUV} + \Delta\phi_X^{cc} + \Delta\phi_X^{diff}), \quad (I.2.14)$$

$$= (\Delta\phi_A^{XUV} - \Delta\phi_X^{XUV}) + (\Delta\phi_A^{cc} - \Delta\phi_X^{cc}) + (\Delta\phi_A^{diff} - \Delta\phi_X^{diff}), \quad (I.2.15)$$

$$= \Delta\phi_{A-X}^{XUV} + \Delta\phi_{A-X}^{cc} + \Delta\phi_{A-X}^{diff}. \quad (I.2.16)$$

Le terme $\Delta\phi_{A-X}^{cc}$ dépend uniquement de la différence d'énergie cinétique des photoélectrons (représentés en rouge sur le schéma Fig.I.6.b.) et peut être extrait des calculs sur l'hydrogène [Dahlström et al., 2013]. Le terme $\Delta\phi_{A-X}^{XUV}$ quant à lui est nul car les mêmes harmoniques sont utilisées ($\Delta\phi_X^{XUV} = \Delta\phi_A^{XUV}$). Ainsi, il est possible d'extraire la valeur de $\Delta\phi_{A-X}^{diff}$, c'est-à-dire la variation de la phase de diffusion en fonction de l'état ionisé. Cette différence de phase peut ensuite être convertie en temps grâce à la formule :

$$\tau_{A-X}^W = \frac{\Delta\phi_{A-X}^{diff}}{2\omega_0}, \quad (I.2.17)$$

avec τ_{A-X}^W la différence de temps de photoémission entre l'ionisation des états A et X.

Dans le cadre de ce chapitre, nous chercherons principalement à comparer les temps de photoémission de différentes espèces. En particulier, notre référence principale sera l'argon. L'utilisation d'une espèce différente comme référence nécessitera de procéder à des expériences plus complètes et des étapes d'analyses supplémentaires en comparaison à une expérience qui n'implique qu'un seul système. Ces différentes étapes seront détaillées par la suite. Nous allons à présent décrire le dispositif expérimental utilisé pour procéder aux expériences RABBITT.

3 Dispositif expérimental et mesures

Dans cette partie, nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences RABBITT. Nous décrirons dans un premier temps la ligne de lumière utilisée ainsi que les méthodes employées pour détecter les photoélectrons émis lors de l'interaction entre les impulsions lumineuses et les systèmes étudiés. Nous détaillons ensuite les étapes d'analyse utilisées pour toutes les expériences réalisées dans le cadre de ce chapitre. Ces étapes, qui permettent de passer de la détection de photoélectrons jusqu'à l'extraction de la phase Φ des *side-bands*, seront décrites dans le cas simple de l'argon.

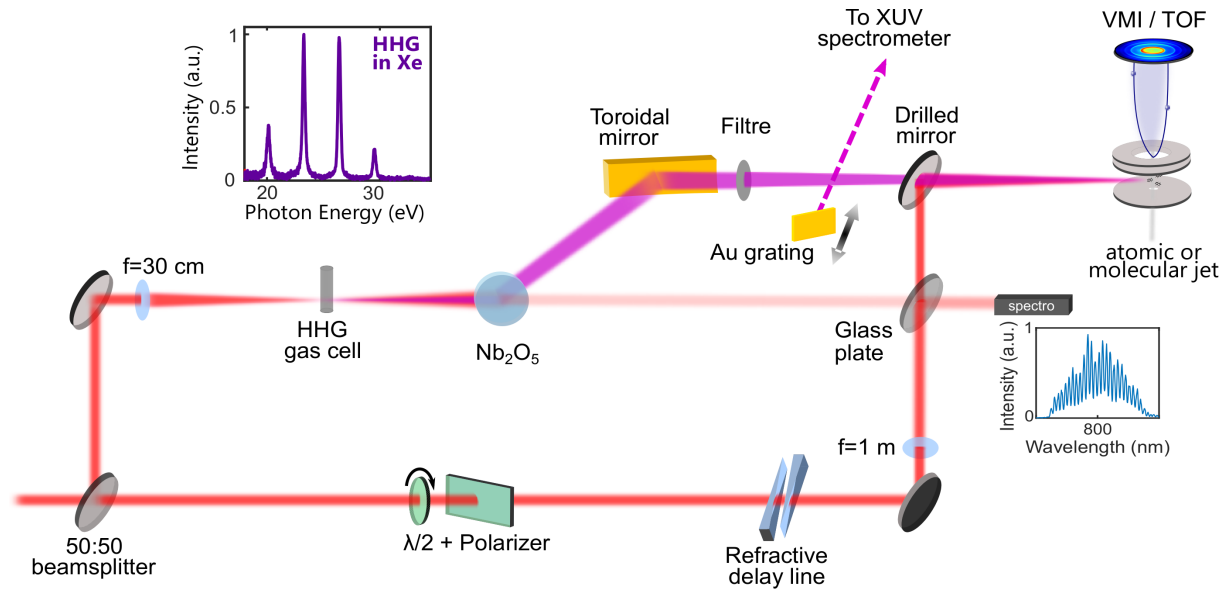


Figure I.7: Montage expérimental pour les mesures attosecondes. Les parties optique et détection sont représentées de manière schématique. Les détails du dispositif sont donnés dans le texte.

3.1 Montage expérimental

Ligne optique

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les expériences attosecondes présentées dans ce chapitre est schématisé Fig.I.7 [Loriot et al., 2018]. Il s'agit d'un interféromètre de Mach-Zehnder qui utilise une source laser femtoseconde amplifiée commerciale (Legend-Elite Duo - Coherent), délivrant des impulsions de 25 fs, d'une énergie de 2 mJ par impulsion, à une cadence de 5 kHz. La longueur d'onde des impulsions est centrée autour de 800-810 nm et la puissance moyenne délivrée par le laser est de 10 W. En début de ligne optique, le faisceau est divisé en deux parties par un *beam splitter* (50:50). La partie réfléchie sera nommée pompe, tandis que la partie transmise sera nommée sonde.

La partie pompe du faisceau est focalisée grâce à une lentille de longueur focale 30 cm sur une cellule de gaz contenant quelques dizaines de mbar de gaz rare. Les gaz que nous utilisons couramment sont le xénon (~ 12 mbar) et le krypton (~ 25 mbar). L'intensité IR focalisée est d'environ $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, ce qui est suffisant pour qu'un rayonnement XUV soit produit grâce au processus de génération de hautes harmoniques décrit précédemment (voir section 2.1). En plus de l'XUV produit lors du processus HHG, le faisceau contient également l'IR résiduel qui a servi à sa génération. Afin d'isoler les impulsions XUV dont nous avons besoin pour la réalisation des expériences, l'IR résiduel doit être filtré. Un miroir avec un revêtement en Nb_2O_5 est donc utilisé pour réfléchir le faisceau XUV et filtrer une partie de l'IR résiduel qui va être transmis. Le faisceau est ensuite focalisé par un miroir torique en or au niveau de la zone d'interaction avec le jet atomique ou moléculaire neutre. Un filtre métallique peut être inséré sur le chemin de l'XUV afin de filtrer les basses harmoniques et moduler le spectre XUV [López-Martens et al., 2005]. Un exemple de spectre obtenu dans le xénon et filtré par un filtre en aluminium de 200 nm est représenté sur la Fig.I.7. Ce spectre est obtenu grâce à un réseau qui peut être inséré après le filtre et qui dévie le faisceau vers un spectromètre XUV permettant la mesure.

La partie sonde du faisceau traverse une lame demi-onde ainsi qu'un polariseur permettant de contrôler la puissance IR utilisée dans les expériences. Elle passe ensuite à travers une ligne à retard dispersive composée de deux prismes. Le retard entre les deux faisceaux est alors causé par la variation de l'épaisseur de verre traversée par le faisceau sonde. C'est ce qui permet un contrôle du délai à l'échelle attoseconde. Après avoir été retardé, le faisceau sonde est focalisé au niveau de la zone d'interaction en utilisant une lentille de distance focale 1 m.

Les deux impulsions pompe et sonde sont recombinaées grâce à un miroir troué de 3 mm: le faisceau pompe passe à travers ce trou tandis que le faisceau sonde est réfléchi par le miroir. Cela permet d'obtenir une configuration colinéaire quant au recouvrement spatial des deux faisceaux. Nous noterons également que puisque l'XUV ne se propage pas dans l'air, la plus grande partie du dispositif expérimental est maintenu sous un vide secondaire de $\sim 10^{-7/8}$ mbar.

Stabilisation du dispositif expérimental à l'échelle attoseconde

La réalisation d'expériences basées sur le principe RABBITT, détaillé dans la partie 2.3, nécessite de pouvoir contrôler le délai entre les impulsions XUV et IR avec une précision de quelques dizaines d'attosecondes. Il est à noter que 10 as correspondent à une distance de 3 nm à la vitesse de la lumière indiquant la nécessité de précision de position et de stabilité des miroirs. Afin de contrôler le délai, nous devons avoir accès aux variations de ce dernier lors des expériences. En utilisant la fuite IR transmise par le miroir Nb₂O₅ ainsi qu'une fuite d'IR récupérée grâce à une lame de verre placée sur le trajet du faisceau sonde, il est possible de mesurer sur un spectromètre la figure d'interférence spectrale provenant du recouvrement des deux faisceaux. Cette mesure d'interférence permet d'extraire le délai relatif entre les impulsions (au niveau du spectromètre) et ainsi d'en suivre la variation. Le spectre obtenu pour un retard de 700 fs entre les deux impulsions est représenté à côté du spectromètre sur la Fig.I.7.

Ainsi, nous pouvons vérifier que chaque mesure enregistrée à un délai de -200 as par exemple (au niveau de la zone d'interaction), correspond réellement à ce délai et qu'il n'y a pas eu de fluctuation au moment la mesure. Dans le cas où une variation de plus de 100 as est observée sur le spectromètre (par rapport à la valeur du délai fixée par la ligne à retard), la mesure n'est pas comptabilisée. Cette mesure en temps réelle de la variation du délai entre les impulsions permet également de le rectifier via une boucle de rétroaction si nécessaire.

Interaction entre molécules et impulsions laser

Les espèces neutres étudiées dans les expériences présentées dans ce chapitre sont des espèces déjà présentes en phase gazeuse (cas de l'argon et de l'acétylène) ou sont produites en phase gazeuse grâce à la différence de pression entre l'échantillon sous forme de poudre et la chambre à vide ($\sim 10^{-7/8}$ mbar). C'est le cas de l'adamantane et du naphthalène qui ont des pressions partielles suffisantes à température ambiante. La densité d'ions au niveau de la zone d'interaction est typiquement de 10^{11-12} molécules/cm³. Leurs potentiels d'ionisation (IP) sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Molécule	Argon	Acétylène	Adamantane	Naphtalène
IP (eV)	15.76	11.4	9.3	8.15

Tableau I.1: Potentiels d'ionisation des molécules étudiées [Linstrom and Mallard, 2001]

Les impulsions XUV produites lors de nos expériences correspondent à des énergies d'une vingtaine d'eV, donc supérieures aux IPs des molécules étudiées dans ce chapitre. Lors de l'interaction entre les molécules et le faisceau XUV, les molécules vont donc être ionisées produisant ainsi des ions et des photoélectrons. Ces particules chargées sont détectées par un spectromètre basé sur le principe du VMI (de l'anglais *Velocity Map Imaging* [Eppink and Parker, 1997]). Le VMI permet de mesurer la distribution de vitesse d'espèces chargées avec une résolution angulaire. Ce spectromètre VMI est représenté sur la partie droite du dispositif expérimental de la Fig.I.7. Il est composé de 3 électrodes: le *repeller*, l'*extractor* ainsi qu'une électrode mise à la masse. Après avoir été accéléré par les électrodes, les espèces chargées se propagent en champ libre jusqu'à être détectées par un écran de phosphore et une caméra. Une galette de micro-canaux (MCP, de l'anglais *MicroChannel Plate*) permet d'amplifier au préalable le signal reçu par l'écran phosphore via un effet d'amplification en cascade lié à l'émission d'électrons secondaires. En fonction du rapport de tension entre les électrodes *repeller* et *extractor*, le spectromètre permet de fonctionner: en mode VMI, qui permet de mesurer le vecteur vitesse d'une particule chargée ; en mode TOF (de l'anglais *Time-Of-Flight*), qui permet de trier les espèces chargées en fonction de leur rapport masse sur charge ; en mode imagerie spatiale, qui permet de visualiser le recouvrement des faisceaux grâce à la détection des ions émis le long de leur propagation [Johnsson et al., 2010].

Dans ce chapitre, seul le mode VMI va être utilisé et nous nous intéressons uniquement à la détection des photo-électrons résultants de l'interaction entre les molécules et le faisceau laser. Le mode VMI correspond à un rapport de tensions entre *extractor* et *repeller* d'environ 0.75. Dans cette configuration, il est possible d'imager la distribution 3D des vecteurs de vitesse des particules chargées créées lors de l'interaction en la projetant dans le plan du détecteur. Plusieurs étapes d'analyses sont ensuite nécessaires afin de reconstituer la distribution 3D de départ et ainsi en extraire un spectre de photo-électrons calibré en énergie cinétique. Les étapes d'analyses, communes à tous les systèmes étudiés dans ce chapitre, vont maintenant être décrites en détails dans le cas simple de l'argon.

3.2 Analyse de données : cas de l'argon

Pour illustrer les différentes étapes d'analyses nécessaires à l'obtention d'une carte RABBITT, nous allons considérer le cas d'un atome, l'argon, particulièrement documenté dans la littérature ([Palatchi et al., 2014], [Wätzel, 2015], [Busto et al., 2019], [Cirelli et al., 2018], [Guenot et al., 2012], [Klunder et al., 2011]). Dans un premier temps, nous ne considérons que l'interaction de l'argon avec le faisceau XUV. Le spectre XUV utilisé lors de cette expérience est celui représenté sur la Fig.I.7, dont l'énergie est centrée autour de 22 eV. L'énergie est donc suffisante pour ioniser l'argon, dont l'IP est de 15.76 eV [Linstrom and Mallard, 2001]. Lors de l'interaction, des photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique qui dépend de l'énergie du photon absorbé ($E = \hbar\omega - \text{IP}$). Ainsi, les électrons émis suite à l'absorption de l'harmonique 17 (~26 eV) seront émis avec une plus grande énergie cinétique, donc une plus grande vitesse, que ceux émis suite à l'absorption de l'harmonique 13 par exemple (~19.5 eV). La distribution des photoélectrons émis correspond à une sphère de vecteurs de vitesse des photoélectrons. C'est la projection de cette sphère que nous mesurons grâce au mode VMI et qui est représentée sur la Fig.I.8.a. Cette image, que nous définirons comme "brute", correspond donc à une projection

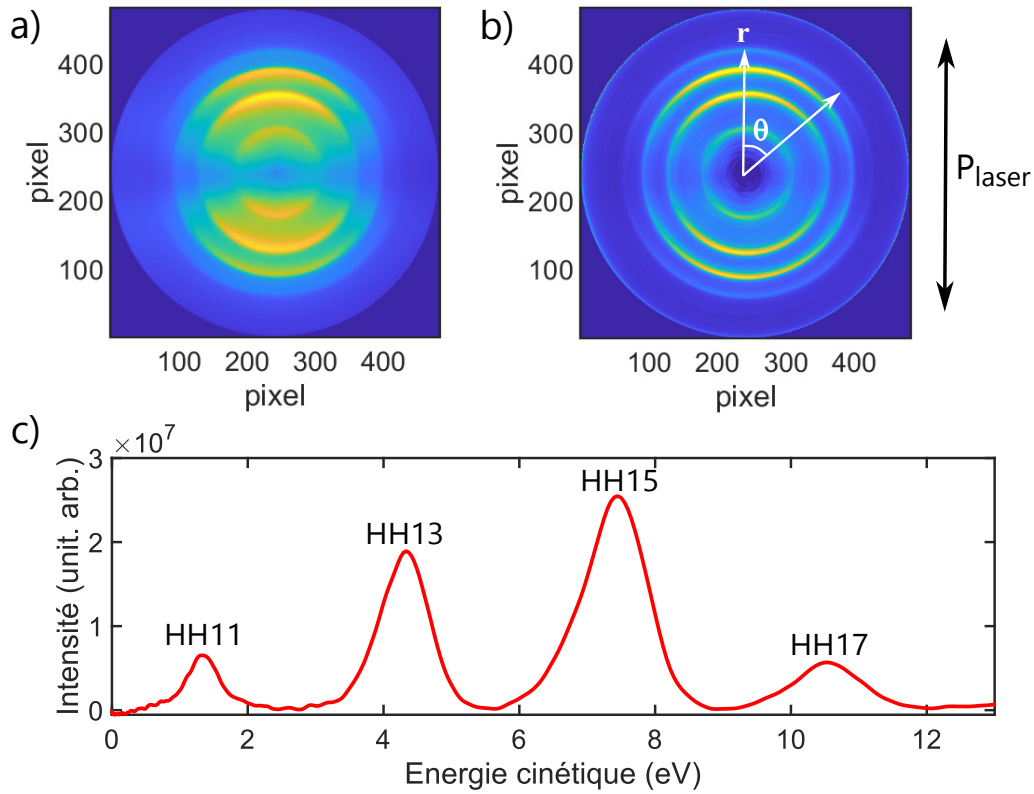


Figure I.8: a) Image brute VMI montrant les photoélectrons émis suite à l'interaction de l'argon et l'XUV. b) Image obtenue après inversion de l'image brute par transformée d'Abel. c) Intensité du signal VMI intégré sur $\pm 45^\circ$ et tracé en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons.

en 2D d'une distribution 3D. Une fois l'image VMI brute enregistrée, plusieurs étapes d'analyse sont donc nécessaires afin de pouvoir l'exploiter.

Inversion d'Abel

La première étape consiste à reconstituer la sphère de vecteurs de vitesse en trois dimensions. Pour cela, nous utilisons l'inversion d'Abel qui permet de retrouver la distribution 3D d'un objet en connaissant sa projection 2D, dans l'hypothèse d'une symétrie cylindrique [Vrakking, 2001; Bordas et al., 1996; Dribinski et al., 2002]. Suite à cette procédure, nous obtenons l'image VMI représentée sur la Fig.I.8.b. Dans ce cas, le rayon des photoélectrons r sur l'image correspond directement au vecteur vitesse des photoélectrons. Nous pouvons voir sur cette image des anneaux bien définis qui correspondent aux photoélectrons émis suite à l'absorption des différentes harmoniques composant le spectre XUV. Le vecteur r représenté sur l'image correspond en particulier au vecteur de vitesse des photoélectrons émis suite à l'absorption de l'harmonique 17. Cette identification est possible car nous connaissons le spectre XUV utilisé et donc le nombre d'harmoniques impliquées dans l'interaction.

Une étape de calibration est ensuite nécessaire afin de faire le lien entre vitesse et énergie cinétique. L'identification des anneaux en ordre d'harmonique ainsi que la connaissance du potentiel d'ionisation du système étudié permet d'effectuer cette calibration. Cela permet d'associer à chaque rayon r l'énergie cinétique des photoélectrons correspondants.

La dernière étape consiste à intégrer angulairement l'image VMI. En fonction de l'étude que nous souhaitons mener, il convient d'intégrer tout le signal, ou bien d'intégrer uniquement des parties du signal, par intervalle de 10° par exemple. La deuxième option permet d'accéder à la dépendance angulaire du signal. Quelle que soit la méthode utilisée, cela permet d'obtenir l'intensité de détection des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. La Fig.I.8.c. correspond au spectre calibré en énergie cinétique obtenu en intégrant l'image VMI Fig.I.8.b. sur un angle θ allant de 0° à $\pm 45^\circ$, la référence 0° étant prise sur l'axe de polarisation du laser, noté P_{laser} sur la figure. Dans le cas d'une étude angulaire, nous aurons un graphique différent pour chaque intervalle, un correspondant à $\theta = [0^\circ:10^\circ]$, un autre pour $\theta = [10^\circ:20^\circ]$, etc.

Reconstruction et analyse d'une carte RABBITT

Afin de mesurer un signal dépendant du temps, une image VMI est enregistrée pour chaque délai XUV-IR. Dans ce cas, les étapes d'analyse détaillées précédemment doivent être appliquées pour chaque délai. Prenons le cas d'une étude intégrée en angle. L'expérience a été réalisée de telle sorte qu'une image VMI est enregistrée pour des délais allant de -4 fs à $+4$ fs, par pas de 200 as. Les étapes d'analyse précédemment expliquées sont effectuées pour chacune de ces images. Ainsi, un spectre de photoélectrons comme celui représenté Fig.I.8.c. est obtenu pour chaque délai. En affichant ces spectres les uns après les autres, nous pouvons reconstruire la carte RABBITT finale représentée Fig.I.9.a. correspondant à l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie cinétique et du délai XUV-IR. Il est alors possible de distinguer des bandes d'énergies dont l'intensité oscille en fonction du délai XUV-IR. Ces oscillations correspondent aux oscillations RABBITT décrites dans la partie 2.3 et oscillent à une fréquence $2\omega_0$. Nous pouvons observer qu'en plus des *side-bands*, les bandes principales correspondant à l'absorption des harmoniques oscillent également. Ceci est dû au dépeuplement des canaux d'ionisation direct au profit de l'absorption ou l'émission d'un photon IR. On notera en particulier que la dernière oscillation observée à 15 eV n'est pas due à l'interférence de (HH19 + IR) et (HH21 - IR) puisqu'aucune harmonique 21 n'est présente dans le spectre HHG. Il s'agit simplement de la réécriture de l'oscillation de la bande principale 19 (B19) par absorption d'un photon IR [Lucchini et al., 2018]. Dans ce cas, les oscillations de B19 et SB20 sont en phase.

À partir de la carte RABBITT, nous pouvons extraire les amplitudes d'oscillation à la fréquence $2\omega_0$ comme représenté Fig.I.9.b. Cela nous permet de mettre en avant le signal qui contribue aux oscillations RABBITT qui nous intéressent dans ces expériences. Les phases correspondantes peuvent également être extraites comme représenté Fig.I.9.c. Ces phases Φ , décrites plus tôt dans la partie 2.3, contiennent l'information sur la phase des harmoniques $\Delta\phi^{XUV}$, la phase *continuum-continuum* $\Delta\phi^{cc}$ ainsi que la phase de diffusion $\Delta\phi^{diff}$, où $\Phi = \Delta\phi^{XUV} + \Delta\phi^{cc} + \Delta\phi^{diff}$. Dans le cas présenté ici, on remarque une forte variation de la phase de chaque *side-band* en fonction de l'énergie cinétique. Entre la SB12 et SB18 la phase mesurée augmente d'environ π . Cette variation est bien plus importante que les variations auxquelles on s'attend pour $\Delta\phi^{cc}$ ([Dahlström et al., 2013]) ou $\Delta\phi^{diff}$ ([Palatchi et al., 2014]). Ici, la variation de phase en fonction de l'énergie cinétique est donc majoritairement due à $\Delta\phi^{XUV}$.

C'est la phase Φ , et en particulier la phase $\Delta\phi^{diff}$, que nous cherchons à mesurer dans les expériences qui vont maintenant être présentées. Nous noterons que pour le cas des études angulaires, une carte RABBITT est obtenue pour chaque intervalle d'angle et donc une phase peut être extraite en fonction de l'angle d'émission.

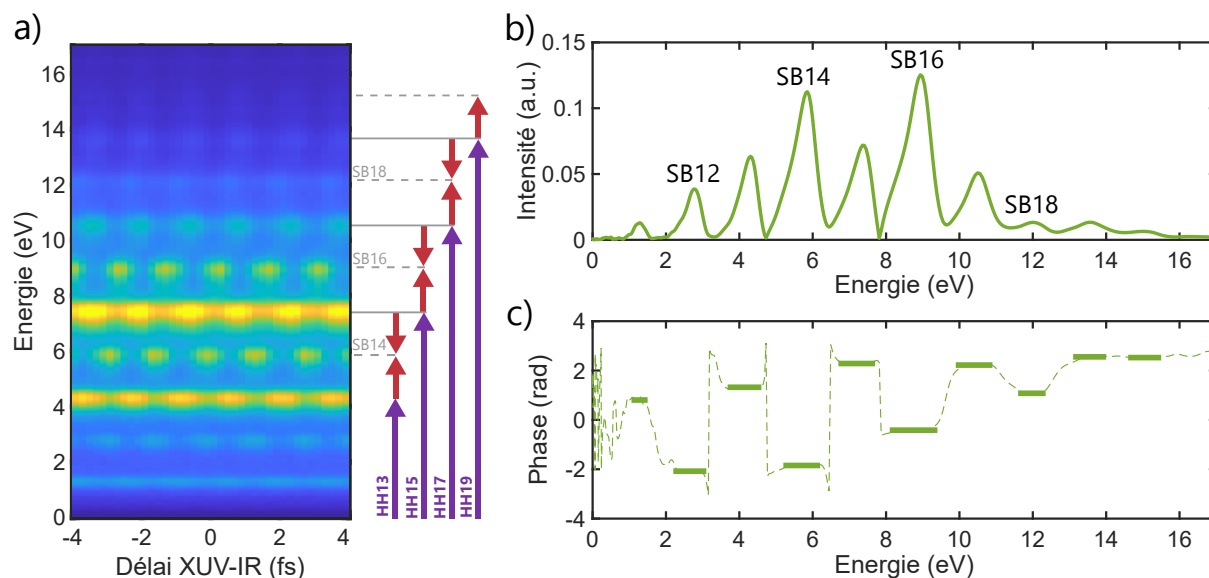


Figure I.9: a) Carte RABBITT obtenue dans l'argon, les couleurs du spectre représentent l'intensité de détection des photoélectrons, le jaune correspondant à une intensité élevée et le bleu à une intensité faible. Les bandes et *side-bands* sont identifiées à droite de la figure. b) Amplitude d'oscillation à $2\omega_0$ en fonction de l'énergie cinétique des photo-électrons. c) Phases des oscillations à $2\omega_0$. Les pointillés représentent la phase continue. Les traits pleins représentent les phases moyennes pondérées par l'amplitude pour les différentes bandes et *side-bands*.

La procédure d'analyse que nous venons de détailler ci-dessus permet d'extraire les phases dans des systèmes atomiques. Cette même procédure sera appliquée dans la suite du manuscrit aux molécules. La densité d'états étant plus importante pour les molécules, plusieurs états électroniques deviennent accessibles énergétiquement et peuvent être ionisés lors de nos expériences. Cela signifie que la carte RABBITT obtenue dans l'étude de molécules va correspondre à une superposition incohérente de plusieurs cartes RABBITT correspondant à l'ionisation de chacun des états accessibles en énergie. L'observation des oscillations et l'assignement des contributions devient plus difficile et l'interprétation des phases devient plus complexe. Malgré ces difficultés supplémentaires intrinsèques à l'augmentation de la densité d'états, nous allons voir que la méthode RABBITT permet d'extraire les phases de diffusion de systèmes complexes et ainsi, accéder aux temps de photoémission de molécules polyatomiques.

4 Temps de photoémission dans des molécules étendues : adamantane et naphthalène

Jusqu'à présent, les mesures de temps de photoémission dans des molécules isolées ont principalement été réalisées sur des systèmes de quelques atomes ([Heck et al., 2021] [Cattaneo et al., 2018] [Nandi et al., 2020] [Loriot et al., 2020] [Huppert et al., 2016]). Récemment, [Kamalov et al., 2020] ont montré l'importance des effets de la corrélation électronique dans la description des temps de photoémission sur un système triatomique : CO_2 . Les effets de la corrélation électronique deviennent plus importants pour des systèmes contenant un grand nombre d'électrons et ces observations confirment la nécessité d'étendre les expériences attosecondes aux molécules plus complexes. En effet, même si l'augmentation de la densité électronique rend les expériences RABBITT ou *Streaking* plus complexes à réaliser, la mesure de temps de photoémission dans des systèmes de taille étendue pourrait donner accès à de nouvelles propriétés de la matière intrinsèques aux effets multiélectroniques et jusqu'alors non explorées.

Dans cette partie, nous allons étudier les temps de photoémission de deux structures carbonées étendues qui présentent des effets forts de la corrélation électronique aux échelles femtoseconde [Hervé et al., 2021; Marciniak et al., 2019; Boyer et al., 2021] : l'adamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) et le naphthalène (C_{10}H_8). Leurs structures sont représentées Fig.I.10.a. En particulier, nous allons comparer leurs temps de photoémission. Ces deux molécules sont similaires d'un point de vue de la formule chimique brute, elles possèdent le même nombre d'atomes de carbone. Leurs potentiels d'ionisation diffèrent légèrement et sont de respectivement 9.3 eV et 8.15 eV [Linstrom and Mallard, 2001]. La différence majeure entre ces deux molécules est leur structure. L'adamantane est une cage de carbone, la plus petite des diamantoïdes, et possède une structure de maille de diamant en trois dimensions (3D) de symétrie quasi sphérique. Le naphthalène, plus petit PAH (de l'anglais *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), possède une structure planaire de cycles aromatiques en deux dimensions (2D).

Dans un premier temps, nous allons présenter les expériences RABBITT qui ont été réalisées sur les deux molécules étendues. Nous discuterons des différentes étapes d'analyse qui ont rendu possible la comparaison directe de leur temps de photoémission. Nous présenterons également les résultats de calculs théoriques à 1-photon effectués par l'équipe de Fernando Martín de l'université Autónoma de Madrid. Enfin, nous interpréterons les résultats grâce à un modèle basé sur la théorie de la diffusion qui met en avant l'effet de la symétrie de la lacune électronique créée par l'ionisation.

4.1 Résultats expérimentaux

La réalisation d'expériences RABBITT dans des molécules aussi complexes est un défi expérimental. En effet, on peut voir d'après leurs spectres de photoélectrons représentés Fig.I.10.a. (initiés par une longueur d'onde XUV très monochromatique), que la densité d'états de ces deux systèmes est particulièrement dense. Nous avons vu dans la partie 2.3 le principe du schéma RABBITT appliqué à l'ionisation d'un seul état et nous avons ensuite appliqué cette méthode à l'étude de l'argon, toujours dans le cas de l'ionisation d'un seul état. Ici, des cartes RABBITT telles que celle présentée dans le cas de l'argon (Fig.I.9.a.) vont être obtenues pour chaque état accessible énergétiquement. En raison de la forte densité d'états, cela va donner lieu à une

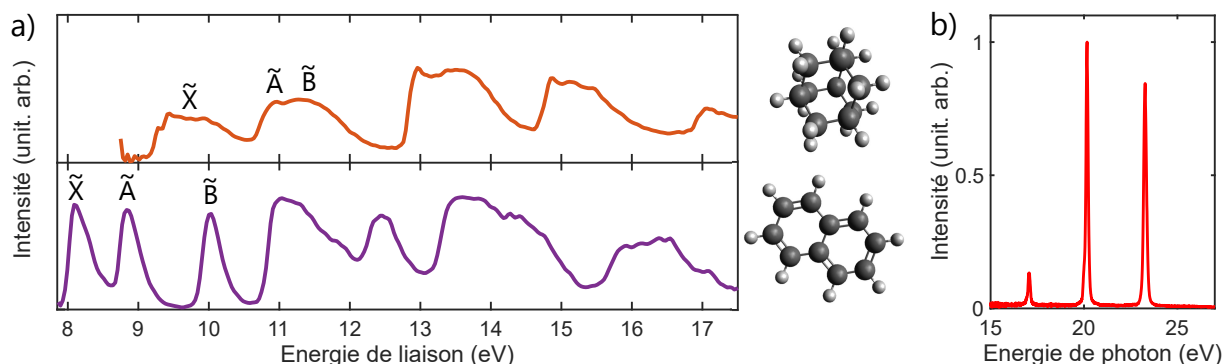


Figure I.10: a) Spectres de photoélectron réalisées avec une lampe He(I) pour l'adamantane [Kovac and Klasinc, 1978] (partie haute) et He(II) pour le naphthalène [Klasinc et al., 1983] (partie basse). b) Spectre HHG typique utilisé pour les mesures RABBITT dans les deux molécules ci-contre, généré dans le xénon et filtré par un filtre en étain de 200 nm.

superposition incohérente de plusieurs oscillations RABBITT obtenues pour chacun des états. Pour réduire au minimum ces effets de superposition, les expériences RABBITT seront dans un premier temps réalisées avec un nombre réduit d'harmoniques. Nous allons à présent détailler le fonctionnement de l'expérience.

4.1.1 Expérience RABBITT dans l'adamantane et le naphthalène

Le dispositif expérimental présenté dans la partie 3.1 est utilisé afin d'effectuer des expériences RABBITT dans l'adamantane (Ada) et le naphthalène (Naph). Ces deux molécules ne sont pas présentes sous forme gazeuse à température ambiante. En revanche, leur pression partielle n'est que de quelques millibars ce qui nous permet de les sublimer facilement grâce à la différence de pression avec la chambre à vide ($10^{-7/8}$ mbar). Au niveau de la zone d'interaction, la densité de molécules est d'environ $10^{11/12}$ molécules/cm³.

Afin de limiter la congestion spectrale causée par la forte densité d'états des deux systèmes, nous utiliserons dans cette expérience un spectre HHG dont le nombre d'harmoniques a été réduit à trois. Cela permet de limiter le nombre de *side-bands* créées pour chaque état accessible énergétiquement. Pour cela, l'XUV est généré par processus HHG dans le xénon à une pression d'environ 12 mbar. Les harmoniques sont ensuite filtrées par un filtre en étain qui permet à la fois de filtrer les harmoniques inférieures à l'harmonique 11 et celles supérieures à l'harmonique 15. Ainsi, le spectre HHG utilisé dans l'expérience est composé de trois harmoniques uniquement, les harmoniques 11 (~17 eV), 13 (~20 eV) et 15 (~23 eV). Le spectre HHG correspondant est représenté Fig.I.10.b. La puissance du faisceau sonde IR utilisé dans l'expérience varie de 2 à 3 TW.cm⁻². Le principe du schéma RABBITT appliqué à l'étude de molécules étendues est représenté Fig.I.11 pour les harmoniques 13 (HH13) et 15 (HH15).

Lors de l'expérience, le délai entre les impulsions XUV et IR varie de -4 fs à +4 fs par pas de 200 as. À chaque délai, une image VMI moyennée pendant environ 1 à 2 min d'acquisition est enregistrée. Lors de l'acquisition, une mesure en temps réel de la variation du délai (détaillée dans la partie 3.1) permet de ne pas prendre en compte une mesure si la variation du délai mesurée est supérieure à 100 as. Une fois l'acquisition des images VMI pour chaque délai terminée, les méthodes d'analyses décrites dans la partie 3.2, c'est-à-dire l'inversion d'Abel et la calibration en énergie cinétique, sont utilisées pour reconstruire les cartes RABBITT

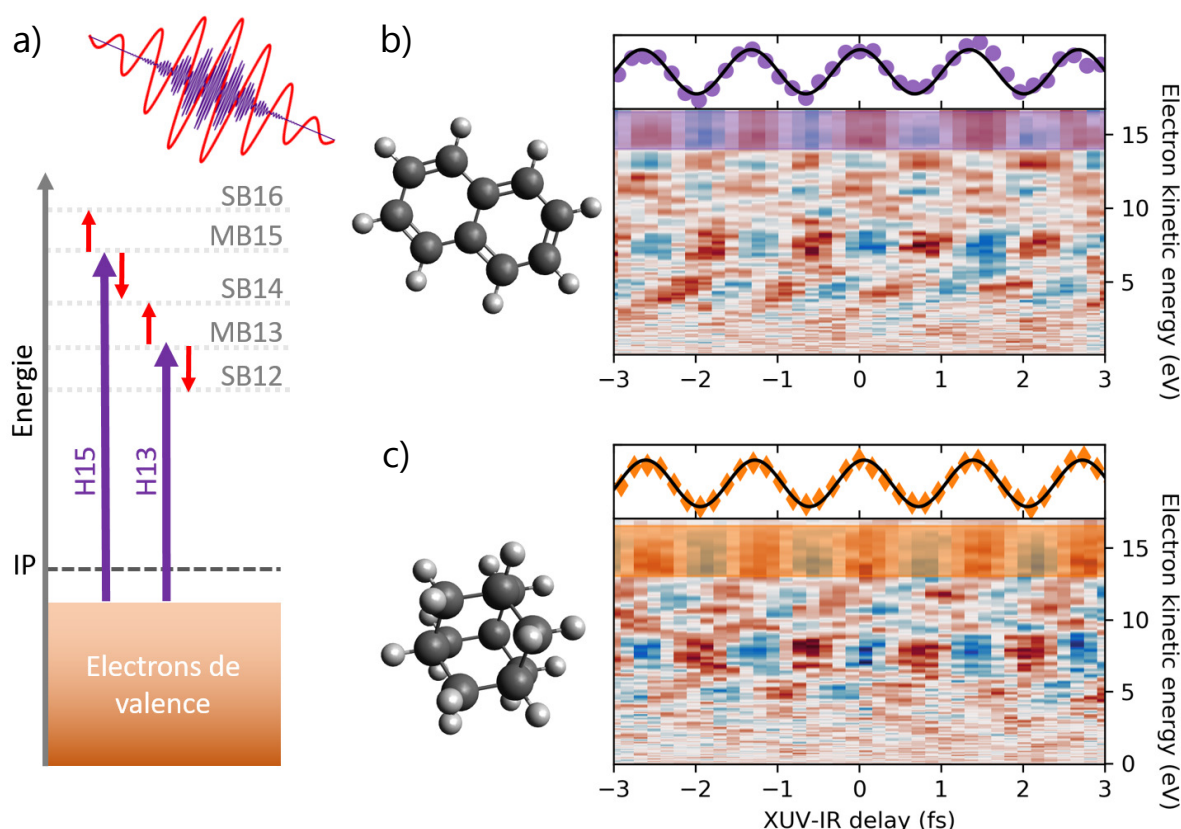


Figure I.11: a) Principe RABBITT utilisé dans le cadre des expériences réalisées sur l'adamantane et le naphthalène. b) Carte RABBITT obtenue dans le naphthalène avec représentation de la molécule. c) Carte RABBITT obtenue dans l'adamantane avec la représentation de la molécule. Les zones surlignées en violet et orange correspondent à la SB16 et l'intégration de cette zone est représentée au dessus de chaque carte RABBITT : ronds violets pour le naphthalène et losanges oranges pour l'adamantane. Les ajustements sinusoïdaux sont représentés dans les deux cas par une courbe noire. L'échelle de couleur représente la variation d'intensité par rapport à l'intensité moyenne de chaque énergie de photoélectron : le rouge correspond à une diminution de la quantité de photoélectrons détectés et le bleu à une augmentation.

représentées Fig.I.11.b-c. Il apparaît alors que, bien que l'amplitude des oscillations soit bien plus faible que dans le cas d'un atome comme l'argon, les oscillations sont bien distinguables. En revanche, l'identification des transitions mises en jeu est bien plus complexe.

Regardons plus en détails les cartes RABBITT obtenues pour chaque molécule. De manière générale, il apparaît que les zones de faibles énergies cinétiques (< 7 eV) sont particulièrement difficiles à exploiter puisqu'on distingue à peine les oscillations du signal. D'après les spectres de photoélectrons des deux molécules et les énergies de photon des harmoniques utilisées dans notre expériences (Fig.I.10), les photoélectrons qui apparaissent aux basses énergies cinétiques peuvent aussi bien provenir de l'ionisation d'électrons de valences profonds par l'harmonique 15 que de l'ionisation d'électrons de valence externes par l'harmonique 11. Pour distinguer une contribution isolée d'un état, il est nécessaire d'étudier les photoélectrons de plus hautes énergies. En effet, ceux-ci permettent de se limiter à l'étude l'état X de chaque molécule (la

HOMO, de l'anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*). Le spectre d'harmoniques étant composé des trois harmoniques HH11, HH13 et HH15, la *side-band* de plus haute énergie cinétique sera la SB14. D'un point de vue énergétique, la SB14 des états X correspond à des photoélectrons d'environ 13 eV pour le naphthalène et 12 eV pour l'adamantane. À ces énergies cinétiques, les cartes RABBITT des deux systèmes présentent des oscillations complexes qui correspondent à une superposition de plusieurs oscillations (Fig.I.11.b-c.). La SB14 ne peut donc pas être étudiée directement. Pour contourner cette difficulté, nous avons choisis d'étudier la SB14 via la mesure de la SB16.

Comme nous l'avons décrit précédemment (partie 2.3), le principe de l'expérience RABBITT consiste à étudier l'oscillation des *side-bands* créées par l'interférence des deux chemins quantiques d'ionisation correspondant à l'absorption d'une harmonique HH_{n-1} et l'absorption d'un photon IR (+) ainsi qu'à l'absorption d'une harmonique HH_{n+1} et l'émission d'un photon IR (-). Dans le cas où aucune harmonique supérieure HH_{n+1} n'est présente dans le spectre HHG, le chemin d'ionisation correspondant à l'absorption de l'harmonique la plus haute en énergie et l'absorption d'un photon IR n'interfère avec aucun autre chemin d'ionisation. Dans l'expérience présentée ici, c'est le cas de la SB16 puisqu'aucune harmonique 17 n'apparaît sur le spectre HHG (grâce au filtre en étain). Le cas spécifique de la SB16 est représenté sur la Fig.I.11.a.

Des oscillations peuvent tout de même être observées aux énergies cinétiques correspondantes. C'est le cas pour l'adamantane et le naphthalène où l'on voit clairement des oscillations du signal aux énergies cinétiques de la SB16, à 15.3 eV pour l'adamantane et 16.4 eV pour le naphthalène.

Dans ce cas, les oscillations observées correspondent simplement à la réécriture des oscillations de la bande 15 (notée MB15 sur le schéma pour *Main Band*) par absorption d'un photon supplémentaire [Lucchini et al., 2018]. Les SB16 et MB15 oscillent donc en phase. De plus, l'oscillation de la MB15 est entièrement due à la dépopulation du chemin d'ionisation HH15 au profit de celui HH15 – IR. Cela signifie que l'oscillation de la MB15 est déphasée de π par rapport à celle de la SB14. Ainsi, la mesure de l'oscillation de la SB16 est une mesure indirecte de la SB14 à π près. Les oscillations correspondantes, surlignées en violet pour le naphthalène et orange pour l'adamantane Fig.I.11.b-c., sont bien plus nettes et seront donc plus faciles à analyser et directement assignables. En intégrant les signaux sur les zones surlignées, on obtient les oscillations représentées au dessus de chaque carte RABBITT. Ces oscillations peuvent être ajustées par la formule :

$$SB(t) = A \times \cos(2\omega_0 t - (\Phi + \delta\phi)), \quad (I.4.1)$$

avec $\delta\phi$ le déphasage arbitraire de la mesure et Φ correspondant aux phases propres de l'adamantane (Φ_{Ada}) et du naphthalène (Φ_{Naph}) telles que :

$$\Phi_{Ada} = \Delta\phi_{Ada}^{cc} + \Delta\phi_{Ada}^W + \Delta\phi_{Ada}^{XUV}, \quad (I.4.2)$$

et

$$\Phi_{Naph} = \Delta\phi_{Naph}^{cc} + \Delta\phi_{Naph}^W + \Delta\phi_{Naph}^{XUV}, \quad (I.4.3)$$

avec $\Delta\phi_{Ada,Naph}^{cc}$ les phases continuum-continuum, $\Delta\phi_{Ada,Naph}^W$ les phases de diffusion et $\Delta\phi_{Ada,Naph}^{XUV}$ les phases des harmoniques. Afin d'obtenir une mesure absolue de $\Delta\phi_{Ada}^W$ ou $\Delta\phi_{Naph}^W$, et ainsi des temps de photoémission, nous avons choisis d'utiliser l'atome d'argon comme référence car très étudié dans la littérature. C'est ce que nous allons voir à présent.

4.1.2 Calibration sur l'argon

Expérimentalement, nous venons de voir qu'il est possible d'extraire les phases Φ_{Ada} et Φ_{Naph} à un déphasage arbitraire $\delta\phi$ près. Les amplitudes et phases des oscillations à $2\omega_0$ pour toutes les énergies cinétiques sont représentées Fig.I.12.a. et Fig.I.12.d. en orange pour l'adamantane et Fig.I.13.a. et Fig.I.13.d. en violet pour le naphthalène. Les parties surlignées correspondent aux zones d'énergie cinétique des SB16. Nous allons à présent référencer ces phases par rapport à un système atomique, l'argon. Pour cela, nous effectuons des expériences RABBITT supplémentaires sur l'argon pour chaque expérience réalisée sur l'adamantane ou le naphthalène, de sorte à être dans des conditions expérimentales similaires. Le même spectre HHG composé des harmoniques 11, 13 et 15 sera utilisé et nous mesurerons également la phase de la SB14 afin de comparer la phase induite par l'absorption de photons de même énergie. En raison de la différence d'IP entre les deux systèmes (9.3 eV pour l'adamantane, 8.15 eV pour le naphthalène et 15.7 eV pour l'argon), l'énergie cinétique des photoélectrons correspondant à la SB14 ne sera cependant pas la même. Les amplitudes et phases des oscillations à $2\omega_0$ obtenues dans l'argon sont représentées Fig.I.12.b., Fig.I.12.e, Fig.I.13.b. et Fig.I.13.e. par les courbes vertes. Une fois les couples de données [Ada, Argon] et [Naph, Argon] enregistrés, il est nécessaire de calibrer les mesures entre elles. En effet, comme nous l'avons vu dans le cas de l'argon (partie 3.2), la mesure expérimentale donne plus précisément accès à $\Phi + \delta\phi$, avec $\delta\phi$ un déphasage arbitraire.

Pour s'affranchir du déphasage arbitraire $\delta\phi$, nous réalisons un troisième ensemble de mesures RABBITT, effectué cette fois ci sur des mélanges de gaz Ada+Argon et Naph+Argon. Pour cela, nous utilisons un réservoir situé avant l'injection de gaz au niveau de la zone d'interaction. Le réservoir est rempli de telle sorte que sa pression totale corresponde à environ 30% d'argon et 70% de naphthalène ou d'adamantane. L'expérience RABBITT est réalisée entre les mesures faites sur l'argon et celles sur le naphthalène ou l'adamantane afin de garder des conditions expérimentales proches. Les amplitudes et phases d'oscillation à $2\omega_0$ des mélanges sont représentées en noir sur les Fig.I.12.c. et Fig.I.12.f. pour l'adamantane et sur les Fig.I.13.c. et Fig.I.13.f. pour le naphthalène. Nous observons alors que, aux basses énergies cinétiques, les oscillations sont majoritairement celles de l'argon. En particulier, la forte amplitude des oscillations à $2\omega_0$ observée dans l'argon vers 6 eV se retrouve dans le signal des mélanges Argon+Ada et Argon+Naph. Aux hautes énergies cinétiques, il s'agit principalement des oscillations de l'adamantane ou du naphthalène puisqu'à ces énergies cinétiques, l'amplitude d'oscillation à $2\omega_0$ de l'argon est quasi nulle.

Les phases Φ_{Ada} , Φ_{Naph} et Φ_{Ar} étant propres à chaque système, le signal mesuré dans le mélange S_{mix} correspond pour Ada+Argon à :

$$S_{mix,Ada} = A_{Ada} \times S_{Ada} \times \exp(i\delta\phi_{Ada}) + A_{Ar} \times S_{Ar} \times \exp(i\delta\phi_{Ar}), \quad (I.4.4)$$

où S_{Ada} et S_{Ar} correspondent aux oscillations complexes à $2\omega_0$ mesurées dans le cas des mesures RABBITT de chaque système isolé et A_{Ada} et A_{Ar} correspondent à l'amplitude des contributions de l'adamantane et de l'argon par rapport aux mesures de références. Les phases $\delta\phi_{Ada}$ et $\delta\phi_{Ar}$ sont des phases arbitraires entre les expériences réalisées sur les systèmes isolées et l'expérience réalisée sur le mélange. Ainsi, il est possible de reconstruire les signaux S_{mix} en utilisant les mesures réalisées pour les systèmes indépendants et en ajoutant un déphasage de $\delta\phi$. Lors de la reconstruction, S_{Ada} et S_{Ar} sont fixes et correspondent aux mesures indépendantes, tandis que A_{Ada} , A_{Ar} , $\delta\phi_{Ada}$ et $\delta\phi_{Ar}$ sont des paramètres d'ajustement. La reconstruction des phases et

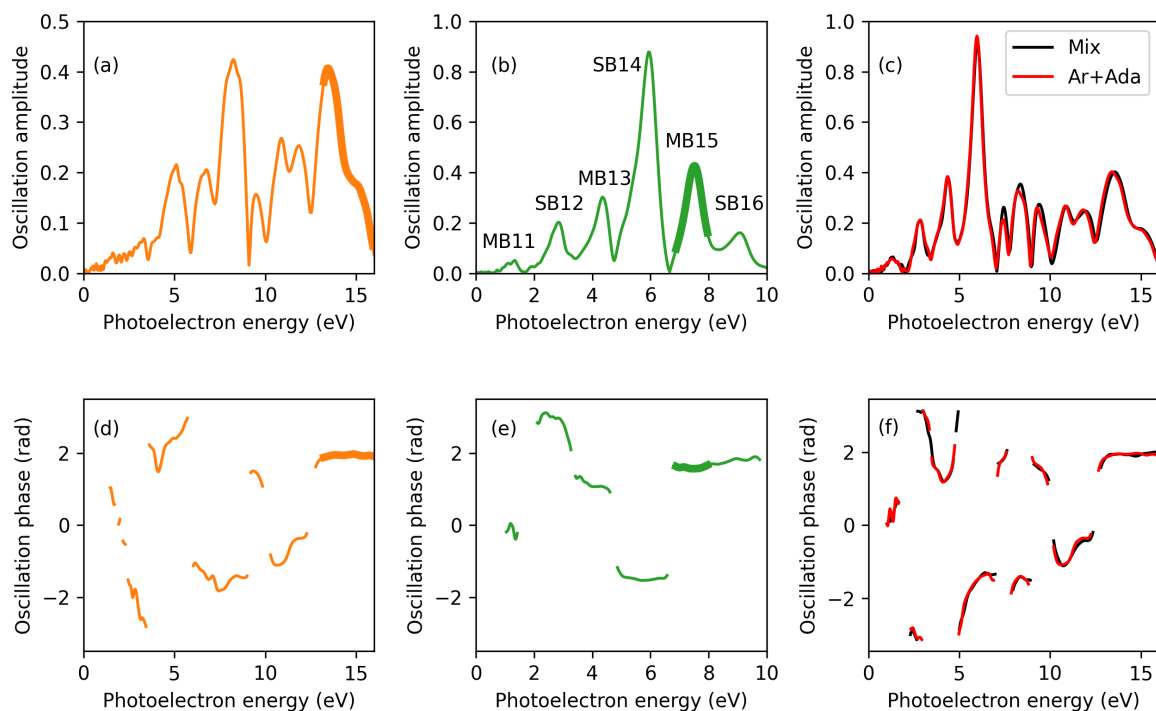


Figure I.12: (a) et (d) sont respectivement les amplitudes et phases des oscillations à $2\omega_0$ obtenues dans l'adamantane (courbes oranges). (b) et (e) sont celles obtenues dans l'argon (courbes vertes). (c) et (f) sont celles obtenues dans le mélange Ada+Argon (courbes noirs). Les courbes rouges correspondent à la reconstruction du mélange à partir des résultats obtenus dans les systèmes isolés selon l'équation I.4.4.

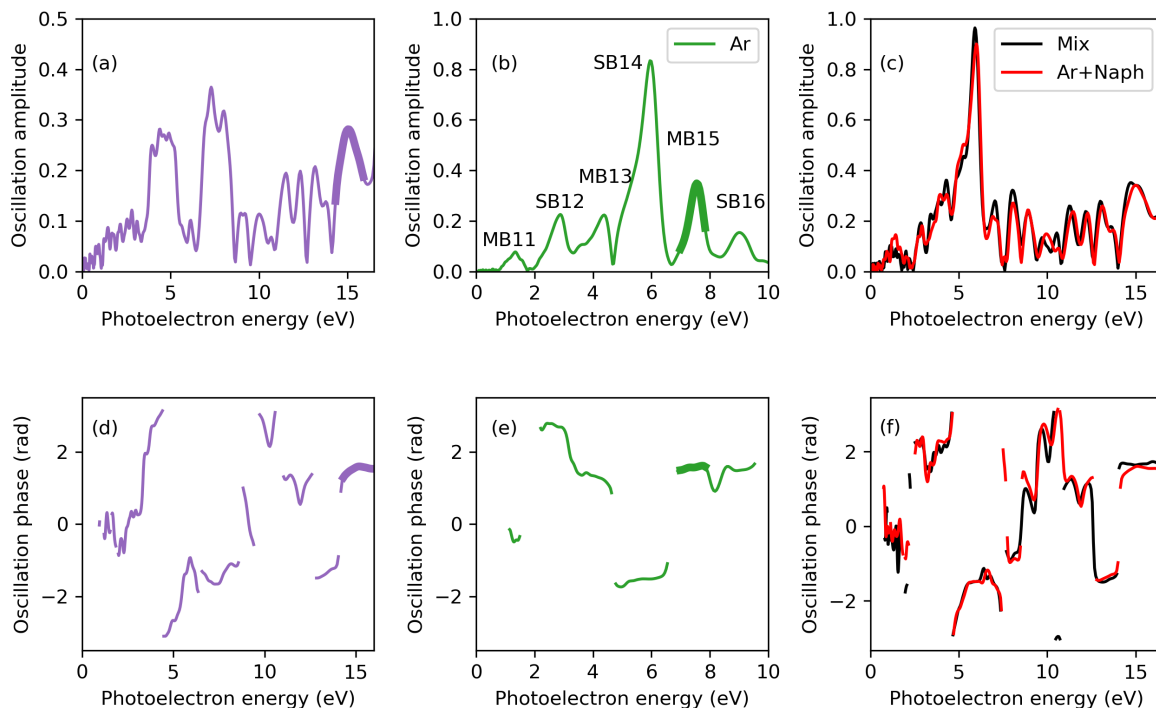


Figure I.13: (a) et (d) sont respectivement les amplitudes et phases des oscillations à $2\omega_0$ obtenues dans le naphthalène (courbes violettes). (b) et (e) sont celles obtenues dans l'argon (courbes vertes). (c) et (f) sont celles obtenues dans le mélange Naph+Argon (courbes noirs). Les courbes rouges correspondent à la reconstruction du mélange à partir des résultats obtenus dans les systèmes isolés selon l'équation I.4.4.

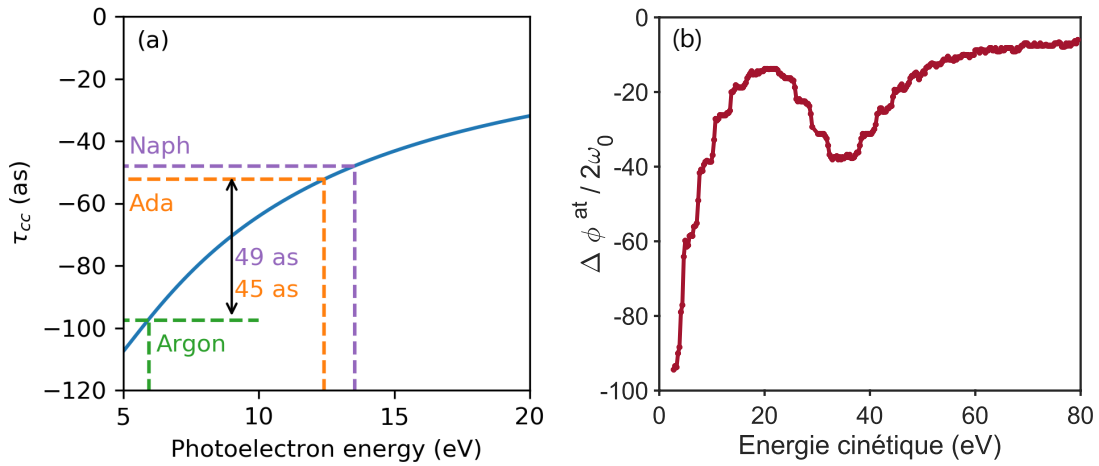


Figure I.14: a) Valeurs de τ^{cc} calculées par [Dahlström et al., 2013] avec identification des énergies cinétiques correspondant à la SB14 pour les trois systèmes étudiés. b) Phase atomique de l'argon calculée par [Mauritsson et al., 2005] pour une expérience à 2-photons en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons.

amplitudes du signal $S_{mix,Ada}$ à $2\omega_0$ est représentée en rouge sur les Fig.I.12.c. et Fig.I.12.f. De manière similaire, la même procédure peut être effectuée pour le mélange Argon+Naph et permet d'obtenir la reconstruction des phases et amplitudes du signal $S_{mix,Naph}$ à $2\omega_0$ représentée en rouge sur les Fig.I.13.c. et Fig.I.13.f. Ainsi, pour chaque ensemble de mesures [Argon, Ada, Argon+Ada] et [Argon, Naph, Argon+Naph], il est possible d'extraire les valeurs de $\delta\phi_{Ar}$ et $\delta\phi_{Ada}$ ou $\delta\phi_{Ar}$ et $\delta\phi_{Naph}$ qui peuvent ensuite être corrigées. En effet, si les valeurs de $\delta\phi$ sont connues alors on peut les soustraire aux valeurs expérimentales obtenues dans les systèmes isolés et ainsi obtenir la différence de phase entre l'argon et l'adamantane :

$$\Delta\Phi_{Ada} = \Phi_{Ada} - \Phi_{Ar}, \quad (I.4.5)$$

$$= (\Delta\phi_{Ada}^{cc} + \Delta\phi_{Ada}^W + \Delta\phi_{Ada}^{XUV}) - (\Delta\phi_{Ar}^{cc} + \Delta\phi_{Ar}^W + \Delta\phi_{Ar}^{XUV}), \quad (I.4.6)$$

$$= (\Delta\phi_{Ada}^{cc} + \Delta\phi_{Ada}^W) - (\Delta\phi_{Ar}^{cc} + \Delta\phi_{Ar}^W), \quad (I.4.7)$$

où les contributions des phases des harmoniques s'annulent puisque le même spectre est utilisé pour chaque set [Molécule, Argon, Molécule+Argon]. En utilisant la relation de Wigner (équation I.1.25), on obtient le temps de photoémission suivant :

$$\tau_{Ada}^W = \frac{\Delta\Phi_{Ada}}{2\omega_0} + (\tau_{Ar}^W + \tau_{Ar}^{cc}) - \tau_{Ada}^{cc}. \quad (I.4.8)$$

De manière similaire, on peut extraire la différence de phase entre l'argon et le naphthalène telle que :

$$\Delta\Phi_{Naph} = \Phi_{Naph} - \Phi_{Ar}, \quad (I.4.9)$$

$$= (\Delta\phi_{Naph}^{cc} + \Delta\phi_{Naph}^W) - (\Delta\phi_{Ar}^{cc} + \Delta\phi_{Ar}^W), \quad (I.4.10)$$

Dont le temps de photoémission s'écrit :

$$\tau_{Naph}^W = \frac{\Delta\Phi_{Naph}}{2\omega_0} + (\tau_{Ar}^W + \tau_{Ar}^{cc}) - \tau_{Naph}^{cc}. \quad (I.4.11)$$

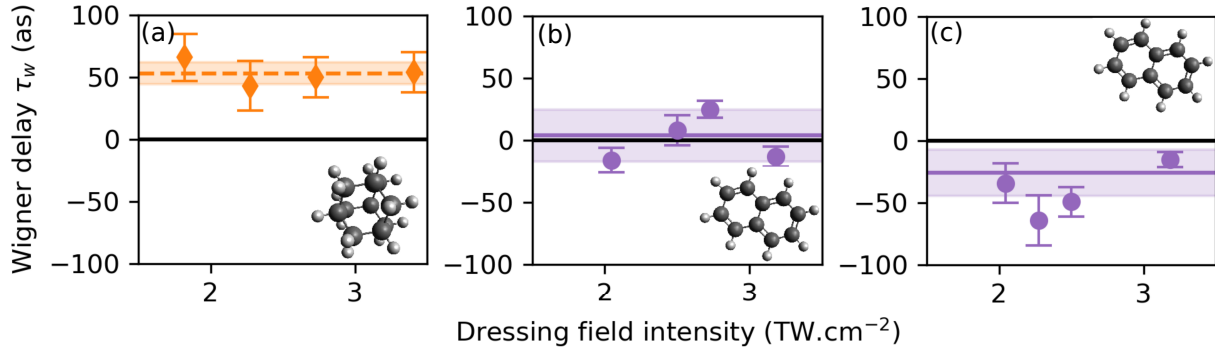


Figure I.15: a) τ_{Ada}^W mesuré expérimentalement pour la SB14. b) τ_{Naph}^W mesuré expérimentalement pour la SB14. c) τ_{Naph}^W mesuré expérimentalement pour la SB18. Les écarts types des mesures expérimentales effectuées pour les différentes intensités IR sont représentés par les zones surlignées. Les traits horizontaux représentent les valeurs moyennes pondérées obtenues dans l'adamantane (tirets) et le naphthalène (traits pleins).

Les valeurs $\Delta\Phi_{Naph}$ et $\Delta\Phi_{Ada}$ sont les valeurs expérimentales (dont les valeurs $\delta\phi$ ont été corrigées). Les valeurs τ_{Ada}^{cc} et τ_{Naph}^{cc} peuvent être extraites des calculs de [Dahlström et al., 2013] et dépendent uniquement de l'énergie cinétique des photoélectrons. Leurs valeurs aux énergies cinétiques des SB14 sont représentées Fig.I.14.a. pour les deux systèmes. On obtient $\tau_{Naph}^{cc} \approx -48$ as et $\tau_{Ada}^{cc} \approx -52$ as. Quant à la valeur du temps de photoémission à 2-photons $\tau_{Ar}^W + \tau_{Ar}^{cc}$, elle a été calculé par [Mauritsson et al., 2005]. Les valeurs obtenues sont représentées Fig.I.14.b. À 6 eV, énergie cinétique de la SB14 pour l'argon, on trouve $\tau_{Ar}^W + \tau_{Ar}^{cc} \approx -57$ as. En utilisant ces valeurs, il est alors possible d'extraire les temps de photoémission du naphthalène τ_{Naph}^W et de l'adamantane τ_{Ada}^W . Les résultats obtenus sont représentés Fig.I.15.a pour l'adamantane et Fig.I.15.b. pour le naphthalène. Les expériences ont été reproduites pour différentes intensités IR afin de vérifier que nos mesures ne dépendent pas du processus de sonde. En moyenne, on obtient :

$$\tau_{Ada}^W(SB14) = 53 \pm 9 \text{ as} \quad \text{et} \quad \tau_{Naph}^W(SB14) = 4 \pm 21 \text{ as}$$

Ces valeurs correspondent donc aux temps de photoémission absolus du naphthalène et de l'adamantane pour des énergies de photons de 21.7 eV. Des mesures effectuées avec un spectre HHG de plus haute énergie de photons permettent également d'extraire la valeur du temps de photoémission pour la SB18 dans le cas du naphthalène. Ces mesures ont été réalisées de la même manière que celles présentées dans le cas de la SB14, c'est-à-dire avec calibration sur l'argon. Les différentes valeurs obtenues sont représentées Fig.I.15.c. En moyenne on obtient :

$$\tau_{Naph}^W(SB18) = -26 \pm 19 \text{ as}$$

Nos résultats permettent donc de mettre en évidence une différence de temps de photoémission entre le naphthalène et l'adamantane d'environ -50 as pour des photons de ~ 21.7 eV. Pour obtenir ce résultat, nous avons dû estimer la valeur de τ^{cc} afin de la soustraire à nos mesures. Sur des différences aussi faibles que 50 as, l'estimation de τ^{cc} devient primordiale pour justifier notre résultat. Or son estimation requière un certain nombre d'approximations qui peuvent changer drastiquement sa valeur, en particulier aux faibles énergies cinétiques où cette valeur diverge. Aux énergies cinétiques de 6 eV, correspondant à la SB14 de l'argon, la valeur de τ^{cc} peut varier de 50 à 100 as en fonction de l'approximation considérée. En effet, si la valeur

de $\tau^{cc}(6 \text{ eV})$ est d'environ -100 as dans la *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation*, comme représenté Fig.I.14.a., cette valeur diminue jusqu'à -200 as si on considère uniquement l'approximation asymptotique de [Dahlström et al., 2013]. Nous avons pu contourner ce problème grâce aux calculs des temps de photoémission à 2-photons effectués par [Mauritsson et al., 2005] dans l'argon et qui ne supposent pas la décomposition en $\tau^W + \tau^{cc}$. En revanche, nous avons utilisés les valeurs de τ^{cc} dans la *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation* pour l'adamantane et le naphthalène. Pour des énergies cinétiques de $\sim 15/16 \text{ eV}$, les valeurs de τ^{cc} ne dépendent presque plus de l'approximation utilisée. Cependant, les calculs effectués par [Dahlström et al., 2013] ont été réalisés pour un atome d'hydrogène et même si cette phase est supposée indépendante du système ionisé, cela reste une approximation dont la validité pour des systèmes de taille aussi étendue reste à confirmer.

Pour diminuer l'erreur liée à l'estimation de τ^{cc} , nous avons comparé directement les temps de photoémission des deux molécules, le naphthalène et l'adamantane. En effet, leurs IP étant très similaires, la différence de τ^{cc} entre leurs photoélectrons ne sera que de quelques attosecondes quel que soit l'approximation utilisée. C'est ce que nous allons voir à présent.

4.1.3 Différence de temps de photoémission entre le naphthalène et l'adamantane

Pour passer d'une mesure calibrée en absolue par rapport à l'argon, mais qui nécessite une estimation de τ^{cc} , à une mesure relative entre les molécules naphthalène et adamantane, il suffit de considérer directement la différence entre les déphasages $\Delta\Phi_{Ada}$ et $\Delta\Phi_{Naph}$ mesurés par rapport à l'argon pour chaque système. En effet, la différence s'écrit :

$$\Delta\Phi_{Naph} - \Delta\Phi_{Ada} = (\Phi_{Naph} - \Phi_{Ar}) - (\Phi_{Ada} - \Phi_{Ar}), \quad (\text{I.4.12})$$

$$= (\Delta\phi_{Naph}^W + \Delta\phi_{Naph}^{cc}) - (\Delta\phi_{Ada}^W + \Delta\phi_{Ada}^{cc}), \quad (\text{I.4.13})$$

$$= (\Delta\phi_{Naph}^W - \Delta\phi_{Ada}^W) + (\Delta\phi_{Naph}^{cc} - \Delta\phi_{Ada}^{cc}). \quad (\text{I.4.14})$$

En appliquant la formule de Wigner (équation I.1.25), on obtient une différence de temps de photoémission de :

$$\tau_{Naph}^W - \tau_{Ada}^W = \frac{\Delta\Phi_{Naph} - \Delta\Phi_{Ada}}{2\omega} - (\tau_{Naph}^{cc} - \tau_{Ada}^{cc}). \quad (\text{I.4.15})$$

Cela permet donc d'annuler la contribution de l'argon et ne pas avoir à estimer la valeur τ^{cc} pour une énergie cinétique aussi faible que 6 eV. De plus, l'adamantane et le naphthalène ayant des IPs très proches (1.15 eV), leurs valeurs τ^{cc} seront similaires quel que soit l'approximation utilisée dans le calcul de τ^{cc} ($< 10 \text{ as}$). L'erreur causée par l'estimation de τ^{cc} est donc drastiquement réduite et on peut faire l'approximation $\tau_{Naph}^{cc} \approx \tau_{Ada}^{cc}$. Ainsi, on obtient :

$$\tau_{Naph}^W - \tau_{Ada}^W = -45 \pm 30 \text{ as} \quad (\text{I.4.16})$$

Ici le résultat n'est donc pas influencé par l'estimation faite de τ^{cc} et cela confirme une différence de temps de photoémission entre les deux systèmes de -45 à -50 as pour une énergie de photon de $\sim 21.7 \text{ eV}$.

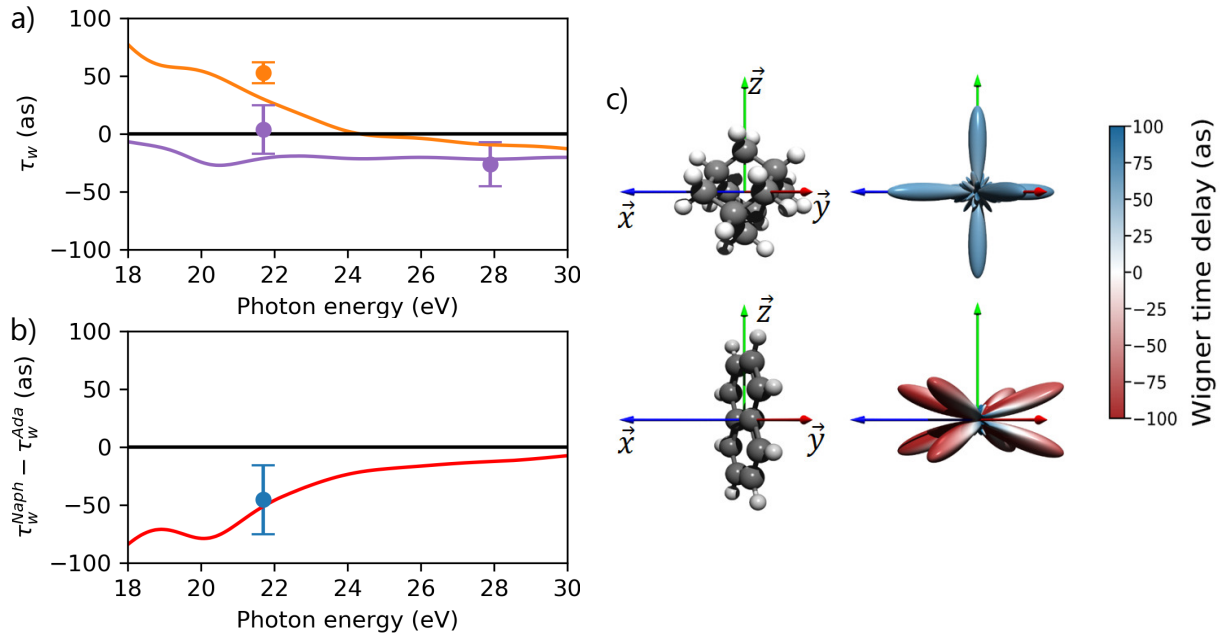


Figure I.16: a) Temps de Wigner calculés par méthode SE-DFT dans l’adamantane (orange) et le naphthalène (violet). Les valeurs expérimentales sont représentées par des points. b) Différence des temps de Wigner entre le naphthalène et l’adamantane : théoriques (courbe rouge) ou expérimental (point bleu). c) Distribution angulaire de la photoémission calculée dans l’adamantane et le naphthalène. L’amplitude représente la probabilité d’émission et la couleur la valeur de temps de Wigner.

4.2 Calculs théoriques

Des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec la méthode de calcul d’échange statique (SE-DFT, de l’anglais *Static-Exchange Density Functional Theory*) ont été effectués pour l’ionisation du naphthalène et de l’adamantane [Palacios and Martín, 2020; Stener et al., 1999; Toffoli et al., 2002]. Ces calculs ont été réalisés par l’équipe de Fernando Martín de l’université Autonoma de Madrid. La méthode d’échange statique permet de décrire l’ionisation directe de molécules étendues [Nisoli et al., 2017]. Afin de décrire des systèmes ayant un grand nombre de degrés de liberté électroniques, plusieurs approximations sont nécessaires. En particulier, cette méthode ne peut décrire que l’ionisation directe vers un continuum qui ne présente pas de résonance étroite, ce qui est le cas dans nos expériences. Elle ne prend également pas en compte les effets de corrélation électroniques, ce qui est une approximation valable dans le cas de l’étude des premières orbitales. Brièvement, ces calculs permettent d’obtenir les amplitudes et phases des dipôles de transition d_g entre un état initial $|n, \ell, m\rangle$ lié du système et un état final du continuum $|k, L, M\rangle$ tel que :

$$d_g = \langle k, L, M | Y_{1g} | n, \ell, m \rangle, \quad (\text{I.4.17})$$

avec $g = [-1, 0, 1]$ et Y_{1g} l’harmonique sphérique correspondante représentant l’axe de polarisation. Les calculs effectués sur le naphthalène et l’adamantane ont été réalisés pour l’ionisation de l’orbitale HOMO. Les états finaux considérés correspondent à des moments angulaires L allant jusqu’à 22 pour l’adamantane et jusqu’à 26 pour le naphthalène et pour $M = [0, \pm 1, \pm 2]$. Les énergies cinétiques des photoélectrons varient de 0 à 30 eV ce qui permet de couvrir la zone énergétique qui nous intéresse dans nos expériences. Une fois les amplitudes et phases calculées

pour chaque transition, le signal total d'ionisation à 1-photon peut être reconstruit en superposant les différentes contributions des ondes partielles et en moyennant en axe de polarisation (g). De là, on peut extraire les amplitudes et phases totales du signal reconstruit avec la dépendance angulaire ou intégré angulairement. Les phases peuvent ensuite être converties en temps via la relation de Wigner (équation I.1.25). Les temps de photoémission obtenus pour l'ionisation des orbitales HOMO sont représentés Fig.I.16.a. La courbe orange représente les temps de Wigner calculés pour l'adamantane et la courbe violette ceux calculés pour le naphthalène. Les valeurs expérimentales sont également représentées sur cette figure. Nous avons également représenté la différence théorique obtenue entre τ_{Ada}^W et τ_{Naph}^W sur la Fig.I.16.b. en rouge. Le point bleu correspond au résultat expérimental de cette différence. Ces résultats correspondent aux temps de Wigner obtenus en moyennant le signal selon les angles d'émission des photoélectrons. Il est également possible d'extraire ces valeurs pour chaque angle d'émission. C'est ce qui est représenté Fig.I.16.c. où l'amplitude représente la probabilité d'émission et la couleur le temps de Wigner associé à cet angle. Ces angles sont définis pour des molécules fixées dans l'espace comme représenté à gauche des distributions angulaires. On observe alors que les photoélectrons de l'adamantane sont émis selon les axes x , y et z de la molécule avec un temps positif tandis que ceux de naphthalène sont émis principalement perpendiculairement à la surface de la molécule, avec un temps négatif. Ces calculs résolus en angle mettent en évidence le rôle joué par la symétrie de la molécule.

Les calculs théoriques des temps de photoémission à 1-photon correspondent donc parfaitement à nos résultats expérimentaux. Pour des énergies de photon de 21.7 eV (SB14), la différence théorique entre naphthalène et adamantane est d'environ -50 as. Ce résultat correspond parfaitement à la différence mesurée expérimentalement à 2-photons. Les calculs étant réalisés sans considération de τ^{cc} , l'obtention d'un résultat aussi similaire à notre résultat expérimental confirme la justesse de l'approximation $\tau_{Naph}^{cc} \approx \tau_{Ada}^{cc}$. Ainsi, la différence mesurée d'environ -50 as entre les deux systèmes à une énergie de photon de ~ 21.7 eV est entièrement due à la différence de leurs temps de photoémission. Il nous reste à présent à comprendre l'origine de cette différence entre photoémission de molécules pourtant similaires.

4.3 Interprétation des résultats

Pour comprendre l'origine de la différence des temps de photoémission entre les deux molécules, il est nécessaire de comprendre quelles sont les différences entre les deux systèmes. La première différence évidente entre les deux est leur potentiel d'ionisation qui diffère de 1.15 eV. La différence d'IP va principalement se traduire par une différence d'énergie cinétique des photoélectrons. Or d'après les résultats théoriques montrés Fig.I.16.a., les temps de photoémission des deux systèmes ne varient que d'une dizaine d'attosecondes au plus sur une plage de 1.15 eV. Cela ne peut donc pas expliquer une différence de temps de photoémission de -50 as.

Les temps de photoémission sont également sensibles à l'orbitale ionisée. Cela a été montré dans le cas d'atomes [Schultze et al., 2010], [Klünder et al., 2011]. Dans notre cas, la densité d'états des molécules est suffisamment dense pour limiter l'étude systématique de tous les états moléculaires. D'autre part, dans notre cas, les règles de sélection sont moins strictes que dans le cas des atomes en raison de la complexité des orbitales.

Les deux molécules présentent également un nombre différent d'atomes d'hydrogènes, 16 pour l'adamantane et 8 pour le naphthalène. Cependant, les spectres de photoélectrons du naphthalène et celui du naphthalène dont l'un des hydrogènes est substitué par un groupement CH_3 sont très similaires [Klasinc et al., 1983], laissant supposer qu'une modification légère de la composition chimique d'une molécule affecte peu le potentiel et ne devrait pas causer de grande différence dans les temps de photoémission.

En supposant que l'effet de la structure fine du potentiel n'est pas responsable du retard mesuré, la différence majeure entre les molécules est alors leur symétrie. L'adamantane a une symétrie quasi sphérique tandis que le naphthalène a une symétrie planaire. La structure de la molécule va influencer la symétrie du potentiel de l'ion créé lors de l'ionisation. Or nous avons vu dans la partie 1.1 que le temps de photoémission est directement relié à la manière dont le photoélectron diffuse sur le potentiel. Cette différence de symétrie entre les molécules pourrait être la cause du retard entre leurs temps de photoémission. C'est ce que nous allons montrer à présent.

Modèle de diffusion : effet quadrupolaire

Afin de comprendre l'origine physique de ce déphasage, nous avons développé un modèle basé sur la théorie de la diffusion qui prend en compte la différence de dimension et de symétrie des deux molécules. Nous supposons ici que le déphasage observé est lié à un effet global du potentiel diffuseur et non à un effet de sa structure fine. Ainsi, plutôt que de considérer le potentiel de la molécule en détail, atome par atome, nous allons définir un potentiel global $V(r)$ du système ionisé, r étant la distance par rapport au centre diffuseur. Dans le cas d'un atome simple, le potentiel d'interaction peut être réduit à un potentiel Coulombien. Dans le cas d'une molécule étendue, cette approximation n'est plus valide et les termes multipolaires du potentiel deviennent significatifs. Ce type de modèle a déjà été utilisé avec succès pour la description de transfert d'électron induit par collision dans les PAHs. Le potentiel d'interaction global peut alors être modélisé par :

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e}{r} + \frac{C}{r^2} + \frac{D}{r^3} + \dots \right], \quad (\text{I.4.18})$$

où C et D sont les amplitudes des termes dipolaire et quadrupolaire.

Dans le cas de l'adamantane, les contributions C et D seront négligeables car la molécule possède une symétrie presque sphérique. Ainsi, c'est le terme Coulombien qui dominera l'interaction. Le potentiel de l'adamantane ionisé est alors assimilable au cas atomique en étant simplement proportionnel à $1/r$:

$$V_{Ada}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{r}. \quad (\text{I.4.19})$$

En revanche, dans le cas du naphthalène, sa symétrie est réduite puisqu'il s'agit d'une molécule plane. Dans ce cas, la symétrie azymutal permet toujours de négliger le terme dipolaire C mais le terme quadrupolaire doit être pris en considération. Ainsi, pour le cas du naphthalène, le potentiel d'interaction se réécrit :

$$V_{Naph}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e}{r} + \frac{D}{r^3} \right]. \quad (\text{I.4.20})$$

La principale différence entre adamantane et naphthalène est donc liée au terme quadrupolaire. Nous avons vu en début de chapitre que les phases que nous mesurons expérimentalement peuvent être comprises comme le déphasage causé par la diffusion des photoélectrons sur le

potentiel du système étudié. Nous allons à présent estimer la valeur du déphasage induit par ce terme quadrupolaire afin d'en extraire le délai associé.

En première approximation, nous allons assimiler le potentiel du naphthalène à un disque de rayon R et de charge $+e$. On suppose que la charge est répartie uniformément sur toute la surface du disque. Dans ce cas, le potentiel du naphthalène ionisé se réécrit :

$$V_{Naph}(r, \theta) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{R^2}{4r^3} P_2(\cos\theta) \right], \quad (\text{I.4.21})$$

avec P_2 le polynôme de Legendre à l'ordre 2 et θ l'angle d'éjection de l'électron par rapport à la normale de la surface du disque. D'après les calculs SE-DFT, l'émission des photoélectrons a lieu principalement perpendiculairement à la surface du naphthalène (voir Fig.I.16.c.). On peut donc considérer uniquement le cas d'une émission perpendiculaire au disque, c'est-à-dire pour $\theta = 0$. Dans ce cas, on obtient :

$$V_{Naph}(r, \theta = 0) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{R^2}{4r^3} \right]. \quad (\text{I.4.22})$$

Le terme quadrupolaire vaut $D = -eR^2/4$ et le potentiel du photoélectron s'écrit :

$$V_e(r, \theta = 0) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{R^2}{4r^3} \right]. \quad (\text{I.4.23})$$

Il est possible d'en extraire le terme quadrupolaire $V_q(r)$ du potentiel afin d'en isoler son effet :

$$V_q(r) = \frac{e^2 R^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} = \frac{\mathcal{D}^2}{\epsilon_0 S_n} \frac{1}{r^3}, \quad (\text{I.4.24})$$

où $\mathcal{D} = R^2 e/4$ et S_n est la surface du disque de rayon R . En prenant les valeurs obtenues par mesure spectroscopique pour les distances des liaisons C=C et C-H dans le naphthalène, on obtient $R \approx 6.2a_0$, a_0 étant le rayon de Bohr et ainsi $S_n \approx 0.34 \text{ nm}^2$. On peut également calculer la valeur $\mathcal{D} \approx -43 \times 10^{-10} \text{ Cm}^2$, qui est en accord avec des valeurs expérimentales obtenues par [Calvert and Ritchie, 1980] : $-45 \times 10^{-10} \text{ Cm}^2$.

Maintenant que nous avons isolé l'effet du terme quadrupolaire dans le potentiel du photoélectron, nous pouvons en déduire le déphasage associé. Il est possible de montrer que, dans le cas d'un potentiel en $1/r^3$, le déphasage associé à chaque onde partielle de moment angulaire ℓ s'écrit selon [Landau and Lifchitz, 1977] :

$$\eta_\ell = \tan^{-1} \left(-\gamma \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{k}{\ell(\ell+1)} \right), \quad (\text{I.4.25})$$

avec $\gamma = \frac{\mathcal{D}^2}{\epsilon_0 S_n}$, k le vecteur d'onde du photoélectron et m_e la masse de l'électron. Nous avons vu (équation I.1.24) que le lien entre temps et phase est donné, dans le cas de la diffusion, par la formule de Wigner suivante :

$$\tau_\ell = 2\hbar \frac{d\eta_\ell}{dE}. \quad (\text{I.4.26})$$

On obtient donc :

$$\tau_\ell = 2\hbar \frac{d\eta_\ell}{dk} \frac{dk}{dE}, \quad (\text{I.4.27})$$

$$= -\frac{2\gamma m_e^2 \hbar \ell(\ell+1)}{k(\hbar^2 \ell(\ell+1))^2 + \alpha^2 m_e^2 k^3}. \quad (\text{I.4.28})$$

On peut alors obtenir le délai induit par le terme quadrupolaire τ_q moyenné selon les différentes contributions des ondes partielles pondérées par leurs sections efficaces σ_ℓ :

$$\tau_q = \frac{1}{\sigma} \sum_{\ell} \sigma_{\ell} \tau_{\ell}, \quad (\text{I.4.29})$$

avec σ la section efficace totale représentant la somme des sections efficaces des ondes partielles. De manière analogue à la théorie de la diffusion, on suppose ici que la section efficace associée à chaque moment angulaire ℓ peut s'écrire :

$$\sigma_{\ell} = \frac{(2\ell + 1)\pi}{k^2}. \quad (\text{I.4.30})$$

Ainsi, le délai associé au terme quadrupolaire s'écrit :

$$\tau_q = \frac{1}{\sigma} \sum_{\ell} \frac{(2\ell + 1)\pi}{k^2} \tau_{\ell}, \quad (\text{I.4.31})$$

$$= -\frac{2\alpha m_e^2 \hbar \pi}{\sigma k^3} \sum_{\ell} \frac{\ell(\ell + 1)(2\ell + 1)}{(\hbar^2 \ell(\ell + 1))^2 + \gamma^2 m_e^2 k^3}. \quad (\text{I.4.32})$$

On remarque alors que le terme du dénominateur qui domine dans la somme change en fonction de la valeur de ℓ . On définit donc ℓ' tel que : si $1 < \ell < \ell'$ le deuxième terme domine ; si $\ell > \ell'$ le premier terme domine. L'équation précédente se réécrit :

$$\tau_q \approx -\frac{2\gamma m_e^2 \hbar \pi}{\sigma k^3} \left[\sum_{\ell=1}^{\ell'} \frac{\ell(\ell + 1)(2\ell + 1)}{\gamma^2 m_e^2 k^3} + \sum_{\ell=\ell'+1}^{\ell_{max}} \frac{\ell(\ell + 1)(2\ell + 1)}{\hbar^4 \ell(\ell + 1)} \right]. \quad (\text{I.4.33})$$

D'après les calculs SE-DFT, $\ell' \approx 3$ et $\ell_{max} = 20$. On suppose également que la section efficace totale σ est approximativement égale à la surface de la molécule : $S_n \approx \sigma$. En utilisant ces approximations ainsi que les valeurs des différentes constantes, on obtient :

$$\tau_q [fs] \approx -\frac{2}{E^{1.5}} - \frac{1.25}{S_n^2 E^{2.5}}, \quad (\text{I.4.34})$$

où E est l'énergie cinétique des photoélectrons en eV. Le délai causé par l'extension spatiale de la moléculaire est donc directement relié à la surface du disque de potentiel considéré et donc à la surface de la lacune électronique créée lors de l'ionisation. En supposant que la lacune est ici de la même taille que la molécule ($S_n \approx 0.34 \text{ nm}^2$), on obtient pour $E = 12.5 \text{ eV}$ (SB14) :

$$\tau_q \approx -64 \text{ as}$$

En utilisant directement la formule I.4.32, c'est-à-dire sans l'approximation de ℓ' , on obtient un délai de -54 as .

La courbe obtenue pour l'équation I.4.34, c'est-à-dire pour τ_q en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons, est représentée Fig.I.17.a. par la courbe en tirets bleus. À noter que nous ne représentons ici que la contribution du terme quadrupolaire, autrement dit la contribution *short-range*. Le terme de Coulomb n'est pas pris en compte dans notre modèle. Afin de comparer ce modèle avec les résultats expérimentaux (points violets) et théoriques (courbe violette), nous avons retiré à ces derniers le terme de Coulomb. Comme nous pouvons le voir, les mesures sont en accord avec la théorie SE-DFT et le modèle de diffusion.

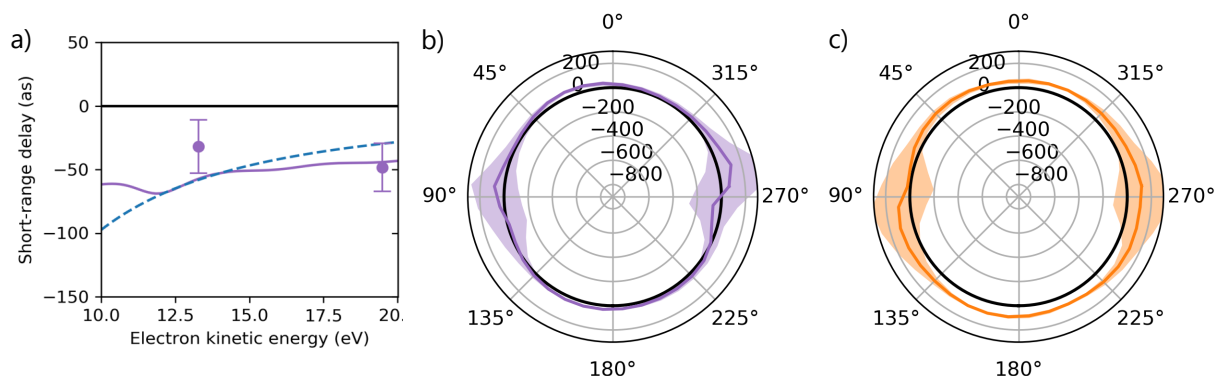


Figure I.17: a) Délais à courte portée mesurés dans le naphthalène (points violets) ou calculés par méthode SE-DFT (courbe violette). L'équation I.4.34 est également représentée par la courbe en pointillés bleus. b-c) Dépendance angulaire théorique des temps de photoémission de la *sideband* 14 du naphthalène (b) et de l'adamantane (c). Les zones surlignées représentent l'erreur sur les mesures.

4.4 Conclusion

Les résultats expérimentaux, en accord avec la théorie, mettent en évidence un retard d'environ -50 as entre des photoélectrons émis lors de l'ionisation de l'adamantane ou du naphthalène par un photon de 21.7 eV. L'image classique associée à ce résultat impliquerait que les électrons s'échappent plus rapidement du potentiel du naphthalène que de celui de l'adamantane. Notre modèle permet d'expliquer ce délai par l'influence de la distribution spatiale des molécules. En effet, la différence de symétrie (quasi sphérique ou planaire) se traduit par l'apparition d'un terme quadrupolaire dans le potentiel du naphthalène. Le terme est répulsif et indique bien que les électrons vont être accélérés par sa présence. D'un point de vue quantitatif, ce modèle permet également de montrer que la diffusion par ce terme quadrupolaire se traduit par un délai de -50 à -60 as, c'est-à-dire similaire à celui observé expérimentalement. Ainsi, alors que l'adamantane se comporte comme un atome grâce à sa symétrie quasi sphérique, le naphthalène va émettre des photoélectrons avec un temps de photoémission plus faible grâce à sa symétrie planaire qui entraîne l'apparition d'un terme répulsif dans son potentiel global.

Au-delà de l'importance de la dimension sur les temps de photoémission, nous avons pu montrer qu'il existe un lien direct entre les temps de photoémission et la lacune électronique laissée dans la molécule lors de l'ionisation : $\tau_q \propto 1/S_n^2$. Ici, nous avons utilisé une valeur de S_n pour calculer la valeur de τ_q et vérifier sa concordance avec l'expérience. Pour cela nous avons supposé que la taille du potentiel, donc de la lacune électronique créée par l'ionisation, était similaire à la surface de la molécule. L'inverse peut très bien être envisagé. En effet, il serait possible de mesurer un temps de photoémission afin retrouver la valeur de S_n dans le cas d'un système plus complexe par exemple. Dans ce contexte, la mesure des temps de photoémission représente une sonde, à l'échelle de l'angström, de la taille de la lacune électronique. Cela offre de nouvelles possibilités quant à la façon de sonder les propriétés de la matière.

Pour pousser plus loin l'étude des temps de photoémission dans les molécules étendues, nous avons cherché à mesurer les temps de photoémission de l'adamantane et du naphthalène en fonction de l'angle d'émission des photoélectrons. En effet, les temps de photoémission étant sensibles à la dimension de la molécule comme nous venons de le voir, une étude angulaire

devrait également retranscrire cette dépendance. En particulier, les calculs à 1-photon réalisés sur les deux molécules mettent en évidence une dépendance angulaire des temps de photoémission du naphthalène, en opposition à l'adamantane. En analysant nos résultats angulairement, nous obtenons les temps de photoémission représentés Fig.I.17.b. pour le naphthalène et Fig.I.17.c. pour l'adamantane. Aucune dépendance n'est donc observée, que ce soit dans le naphthalène ou l'adamantane. Cela s'explique par l'orientation aléatoire des molécules dans notre expérience. Pour observer la dépendance angulaire, il serait nécessaire d'aligner les molécules dans le référentiel du laboratoire avant de procéder à l'expérience. Le développement d'expériences RABBITT avec alignement moléculaire étant particulièrement complexe, nous avons cherché à comprendre si ce types d'information est tout de même accessible, sans alignement, pour des molécules de symétrie non-sphérique. Pour cela, nous avons choisi d'étudier un système plus petit et de symétrie linéaire : l'acétylène. C'est ce que nous allons étudier à présent.

5 Temps de photoémission résolu en angle dans l'acétylène

L'étude des temps de photoémission résolu en angle a jusqu'à maintenant été principalement menée sur des systèmes atomiques comme l'argon [Busto et al., 2019; Cirelli et al., 2018] ou l'hélium [Heuser et al., 2016; Autuori et al., 2022]. Récemment, [Holzmeier et al., 2021] et [Heck et al., 2021] ont mis en évidence l'effet de résonances de forme dans la dépendance angulaire des temps de photoémission de molécules. Dans cette partie, nous cherchons à étudier la dépendance angulaire des temps de photoémission en l'absence de résonance étroite et sans alignement moléculaire. Pour cela, nous avons choisi d'étudier un système moléculaire de quelques atomes, l'acétylène (C_2H_2), dont les états présentent des symétries fortes. Nous comparerons nos mesures au cas atomique de l'argon. Les deux systèmes présentent des orbitales HOMO de moment angulaire similaires. En effet, l'état X de l'acétylène est un état $1\pi_u$ et celui de l'argon est un état $3p$. Cela signifie que les chemins d'ionisation des deux systèmes seront similaires et impliqueront des ondes partielles de moments angulaires L similaires. La similarité des ondes partielles impliquées dans la mesure est primordiale puisque nous avons vu en partie 1.1 que la phase mesurée dépend du nombre L . Ainsi, nous pourrions plus facilement comparer les phases, et donc les temps de photoémission, de ces deux systèmes. La similarité des ondes partielles sera d'autant plus importante dans le cas de l'étude angulaire puisque nous avons vu en partie 1.4 que la dépendance angulaire provient de l'interférence des ondes partielles.

Dans un premier temps, nous présenterons les expériences RABBITT effectuées dans l'acétylène avant d'explicitier les différentes étapes permettant de référencer ces mesures par rapport au cas atomique de l'argon. Nous présenterons ensuite l'étude angulaire qui a été effectuée sur les deux systèmes. Des calculs théoriques d'ionisation à 1-photon, réalisés par Piero Decleva de l'université de Trieste, seront également présentés dans le cas de l'acétylène. Enfin, nous discuterons de la comparaison entre expérience et théorie et de l'impact de la symétrie des photoélectrons sur les temps de photoémission que ce soit lors d'études intégrées ou résolues en angle.

5.1 Expérience RABBITT dans l'acétylène

Le spectre de photoélectrons de l'acétylène est représenté Fig.I.18.b. La densité d'états de l'acétylène est moins importante que celle observée dans le naphthalène ou l'adamantane (voir Fig.I.10.a). Cependant, les états restent suffisamment proches en énergie pour que la réalisation d'une expérience RABBITT mène à la superposition de plusieurs cartes RABBITT correspondant chacune à l'ionisation d'un état. Afin de réduire la congestion spectrale, nous avons également choisis de limiter le nombre d'harmoniques du spectre HHG utilisé dans les expériences. Nous allons à présent décrire l'expérience effectuée.

5.1.1 Résultats expérimentaux

Le dispositif expérimental présenté dans la partie 3.1 est utilisé pour effectuer une expérience RABBITT dans l'acétylène. L'XUV est produit par processus HHG dans le xénon à une pression d'environ 12 mbar. Les harmoniques sont ensuite filtrées par un filtre en étain qui permet de filtrer les harmoniques inférieures à l'harmonique 11 et celles supérieures à l'harmonique 15. Le spectre HHG utilisé dans l'expérience est donc composé de trois harmoniques uniquement, les harmoniques 11 (~17 eV), 13 (~20 eV) et 15 (~23 eV). Le spectre HHG correspondant est représenté Fig.I.18.a. L'utilisation de 3 harmoniques uniquement permet de limiter le nombre de *side-bands* produites par état ionisé. Ces énergies de photons permettent d'ioniser les états X, A et B de l'acétylène dont le spectre de photoélectrons est présenté Fig.I.18.b.

Durant la mesure RABBITT, le délai entre les impulsions XUV et IR varie de -4 fs à +4 fs par pas de 200 as. Une image VMI moyennée pendant environ 1 à 2 min d'acquisition est enregistrée pour chaque délai. Une mesure en temps réel de la variation du délai (détaillée dans la partie 3.1) permet de ne pas prendre en compte une mesure si la variation du délai mesurée est supérieure à 100 as. Les méthodes d'analyses décrites dans la partie 3.2, inversion d'Abel et calibration en énergie cinétique, sont ensuite appliquées à chaque image VMI enregistrée. Ainsi, on peut reconstruire la carte RABBITT obtenue dans l'acétylène représentée Fig.I.19.a. Cette carte RABBITT a été obtenue pour une intensité d'habillage IR de 2.7 TW.cm^{-2} . L'expérience est réalisée une dizaine de fois pour différentes intensités d'habillage IR, allant de 1.2 à 3.5 TW.cm^{-2} .

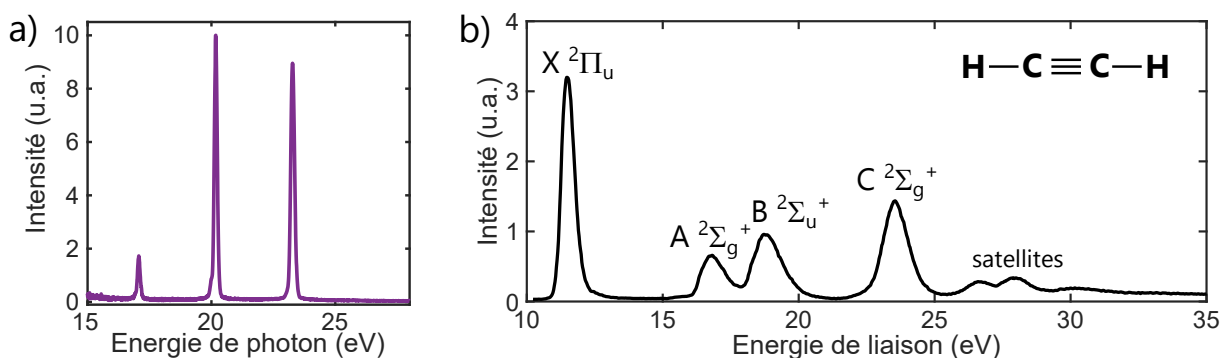


Figure I.18: a) Spectre HHG généré dans le xénon et filtré par un filtre étain. b) Spectre de photoélectrons extrait de [Holland et al., 1998] réalisé avec une lampe à l'hélium He(I) émettant à 21.22 eV.

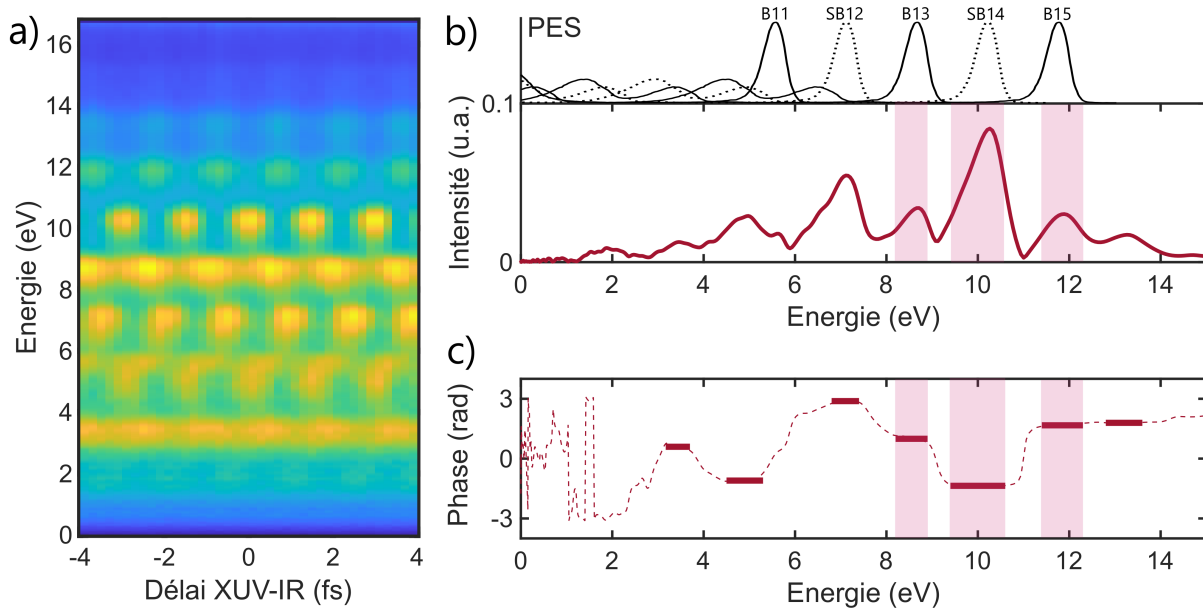


Figure I.19: a) Carte RABBITT obtenue dans l'acétylène. b) Amplitude d'oscillation à $2\omega_0$ en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons. Le spectre de photoélectrons (PES) extrait de [Holland et al., 1998] est représenté aux énergies des harmoniques 11, 13, 15 (trait plein) et des *side-bands* 14 et 16 (pointillé). c) Phases des oscillations à 2ω . Les pointillés représentent la phase mesurée pour chacune des énergies cinétiques indépendamment. Les traits pleins représentent les phases moyennes pondérées par l'amplitude pour les différentes bandes et *side-bands*.

On remarque alors que les oscillations sont bien plus nettes que dans le cas de l'adamantane et du naphthalène. Ceci s'explique par la densité d'état plus faible de l'acétylène. En revanche, on observe tout de même que les oscillations aux faibles énergies cinétiques (< 6 eV) sont moins nettes et semblent être causées par une superposition incohérente de cartes RABBITT provenant des états ionisés X, A et B. Nous avons extrait les amplitudes et phases des oscillations à $2\omega_0$ de cette carte RABBITT. Les amplitudes sont représentées Fig.I.19.b. et les phases Fig.I.19.c. Afin d'identifier l'origine des oscillations observées, le spectre de photoélectrons de l'acétylène est représenté au dessus des amplitudes d'oscillation à $2\omega_0$ pour l'absorption de photons d'énergies correspondantes aux harmoniques 11, 13 et 15 (trait plein) et également aux *side-bands* 12 et 14 (pointillé). Comme nous pouvons le voir, les photoélectrons détectés aux faibles énergies cinétiques correspondent à une superposition d'ionisation de différents états à différentes énergies de photons. Même s'il est possible d'en extraire une phase d'oscillation, l'interprétation de cette dernière devient plus complexe puisqu'il est impossible de résoudre la contribution d'états distincts. En revanche, aux énergies cinétiques supérieures à 8 eV, seuls les photoélectrons correspondant à l'ionisation de l'état X par les harmoniques 13 et 15 et à la SB14 correspondante contribuent aux oscillations. Ces trois zones sont surlignées en rouge dans les Fig.I.19.b-c. Nous noterons que la dernière oscillation, à ~ 13 eV, est simplement la réécriture de l'oscillation de l'harmonique 15 par absorption d'un photon IR. Grâce à cette expérience, il est donc possible de mesurer la phase de l'oscillation de la SB14 à ~ 10.3 eV et de l'associer sans ambiguïté à l'ionisation de l'état X. C'est à cette phase que nous allons nous intéresser dans cette partie. En particulier, nous allons la comparer directement au cas de l'argon pour les mêmes énergies de photon et nous allons étudier sa dépendance angulaire.

5.1.2 Calibration par rapport à l'argon

Lors de la description du principe RABBITT partie 2.3, nous avons mentionné que les phases mesurées lors d'une expérience RABBITT ne sont pas absolues. En effet, les phases représentées Fig.I.19.c. correspondent à une valeur $\Phi + \delta\phi$, avec $\delta\phi$ une phase arbitraire de la mesure et Φ la phase propre à l'acétylène telle que :

$$\Phi_{C_2H_2} = \Delta\phi_{C_2H_2}^{XUV} + \Delta\phi_{C_2H_2}^{cc} + \Delta\phi_{C_2H_2}^{diff}, \quad (I.5.1)$$

avec $\Delta\phi_{C_2H_2}^{XUV}$ la phase des harmoniques XUV, $\Delta\phi_{C_2H_2}^{cc}$ la phase continuum-continuum et $\Delta\phi_{C_2H_2}^{diff}$ la phase de diffusion de l'acétylène. Afin d'extraire la valeur de $\Phi_{C_2H_2}$, et ainsi s'affranchir du déphasage arbitraire $\delta\phi$, il est nécessaire de définir une référence pour notre mesure. De la même manière que ce qui a été fait dans le cas de l'étude du naphthalène et de l'adamantane, nous utiliserons comme référence un système atomique : l'argon. Pour cela, nous réalisons des expériences RABBITT dans l'argon pour chaque expérience réalisée dans l'acétylène. Nous nous plaçons dans les mêmes conditions que l'expérience qui vient d'être décrite dans le cas de C₂H₂. Le même spectre HHG sera utilisé et nous mesurerons également la phase de la SB14 afin de comparer la phase induite par l'absorption de photons de même énergie. En raison de la différence d'IP entre les deux systèmes (11.4 eV pour C₂H₂ et 15.7 eV pour l'argon), l'énergie cinétique des photoélectrons correspondant ne sera cependant pas la même. La même expérience est donc répétée mais en étudiant l'argon. Les amplitudes et phases d'oscillation à $2\omega_0$ obtenues sont représentées Fig.I.20 par les courbes vertes. Ces résultats sont mis en comparaison directe avec ceux obtenus dans le C₂H₂ (courbes rouges). L'amplitude maximale des oscillations dans l'argon, obtenue à ~6 eV, correspond à la SB14. Pour comparer les phases entre C₂H₂ et argon, il faut également calibrer ces deux mesures l'une par rapport à l'autre.

Cette étape est réalisée grâce à une troisième mesure RABBITT réalisée cette fois ci dans un mélange d'argon et d'acétylène. Pour cela, nous utilisons un réservoir situé avant l'injection de gaz au niveau de la zone d'interaction. Le réservoir est rempli de telle sorte que sa pression totale corresponde à environ 30% d'argon et 70% d'acétylène. Les amplitudes et phases d'oscillation à $2\omega_0$ du mélange sont représentées en bleu Fig.I.20. Nous observons alors que, aux basses énergies cinétiques, les oscillations sont majoritairement celles de l'argon (les courbes bleu et verte des amplitudes se superposent de manière satisfaisante) tandis qu'aux hautes énergies cinétiques, il s'agit principalement des oscillations liées à C₂H₂ (les courbes bleu et rouge des amplitudes se superposent majoritairement). C'est la différence d'IP entre les deux systèmes étudiés qui permet de séparer partiellement les énergies de photoélectrons où interviennent les oscillations. L'argon produit principalement des photoélectrons de faible énergie cinétique tandis que l'acétylène produit des photoélectrons de plus forte énergie cinétique.

Les phases $\Phi_{C_2H_2}$ et Φ_{Ar} étant propres au système, le signal mesuré dans le mélange S_{mix} correspond alors à :

$$S_{mix} = A_{C_2H_2} \times S_{C_2H_2} \times \exp(i\delta\phi_{C_2H_2}) + A_{Ar} \times S_{Ar} \times \exp(i\delta\phi_{Ar}), \quad (I.5.2)$$

où $S_{C_2H_2}$ et S_{Ar} correspondent aux oscillations complexes à $2\omega_0$ mesurées dans le cas des mesures RABBITT de chaque système et $A_{C_2H_2}$ et A_{Ar} correspondent à l'amplitude des contributions de C₂H₂ et de l'argon par rapport aux mesures de références. Ainsi, il est possible de

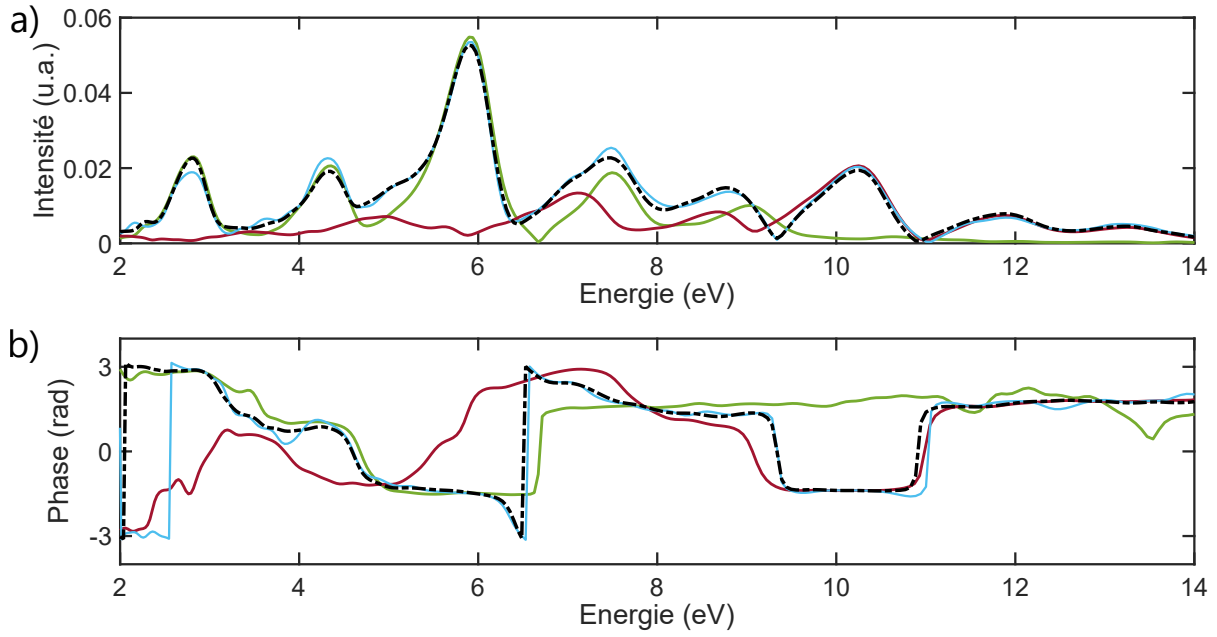


Figure I.20: a) Amplitude d'oscillation à $2\omega_0$ en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons pour trois expériences réalisées successivement dans l'argon (vert), l'acétylène (rouge), un mélange 30:70 d'argon/acétylène (bleu). La courbe en pointillé noir représente la reconstruction du mélange à partir des résultats des systèmes séparés. b) Même représentation mais pour la phase des oscillations à $2\omega_0$.

reconstruire le signal S_{mix} en utilisant les mesures réalisées pour les systèmes indépendants et en ajoutant un déphasage de $\delta\phi$. Lors de la reconstruction, $S_{C_2H_2}$ et S_{Ar} sont fixes et correspondent aux mesures indépendantes, tandis que $A_{C_2H_2}$, A_{Ar} et $\delta\phi$ sont des paramètres d'ajustement. La reconstruction du signal S_{mix} est représentée par la courbe en pointillés noirs sur la Fig.I.20. Ainsi, pour chaque ensemble de mesures [Argon, C_2H_2 , mélange], il est possible d'extraire les valeurs de $\delta\phi_{Ar}$ et $\delta\phi_{C_2H_2}$ qui peuvent ensuite être corrigées de sorte que notre mesure du déphasage entre l'argon et l'acétylène $\Delta\Phi$ corresponde uniquement à la mesure :

$$\Delta\Phi = \Phi_{C_2H_2} - \Phi_{Ar}, \quad (I.5.3)$$

$$= (\Delta\phi_{C_2H_2}^{XUV} + \Delta\phi_{C_2H_2}^{cc} + \Delta\phi_{C_2H_2}^W) - (\Delta\phi_{Ar}^{XUV} + \Delta\phi_{Ar}^{cc} + \Delta\phi_{Ar}^W). \quad (I.5.4)$$

Les impulsions XUV utilisées dans les deux expériences étant les mêmes, nous supposons $\phi_{Ar}^{XUV} = \phi_{C_2H_2}^{XUV}$. Cela permet de réécrire l'équation :

$$\Delta\Phi = (\Delta\phi_{C_2H_2}^W - \Delta\phi_{Ar}^W) + (\Delta\phi_{C_2H_2}^{cc} - \Delta\phi_{Ar}^{cc}). \quad (I.5.5)$$

Et donc :

$$\Delta\phi_{C_2H_2}^W - \Delta\phi_{Ar}^W = \Delta\Phi - (\Delta\phi_{C_2H_2}^{cc} - \Delta\phi_{Ar}^{cc}). \quad (I.5.6)$$

D'un point de vue temporel, on obtient via la relation de Wigner (équation I.1.25) :

$$\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W = \frac{\Delta\Phi}{2\omega} - (\tau_{C_2H_2}^{cc} - \tau_{Ar}^{cc}). \quad (I.5.7)$$

En première approximation, τ^{cc} ne dépend que de l'énergie cinétique des photoélectrons et non du système, donc :

$$\tau_{C_2H_2}^{cc} - \tau_{Ar}^{cc} = \tau^{cc}(10.3 \text{ eV}) - \tau^{cc}(6 \text{ eV}). \quad (I.5.8)$$

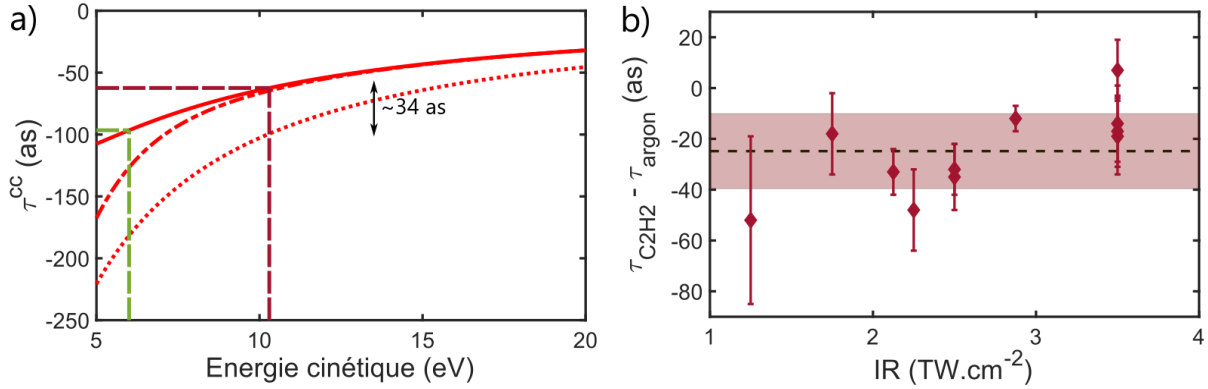


Figure I.21: a) Valeurs de τ^{cc} extraites de [Dahlström et al., 2013] pour les trois approximations : la *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation* (trait plein) ; la *regularized asymptotic approximation* (tirets-points) ; l'approximation asymptotique (pointillés). Les traits verticaux représentent les énergies cinétiques de la SB14 de l'argon (pointillés verts) et de C₂H₂ (pointillés rouges). b) Mesure de la différence de temps de Wigner entre l'acétylène et l'argon pour différentes puissances IR. La valeur moyenne pondérée est représentée en pointillé et la zone rouge représente l'écart type des mesures.

En utilisant les valeurs de τ_{cc} calculées pour l'hydrogène par [Dahlström et al., 2013] dans la *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation* (courbe pleine Fig.I.21.a.), on peut déterminer le temps associé à ces valeurs d'énergie cinétique qui vaut : $\Delta\tau^{cc} \approx 34$ as. On obtient donc :

$$\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W = \frac{\Delta\Phi}{2\omega} - 34 \text{ as.} \quad (I.5.9)$$

Les valeurs obtenues de $\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W$ pour chaque set de mesure [Argon, C₂H₂, mélange] sont représentées Fig.I.21.b. en fonction des puissances IR utilisées. Nos résultats montrent que les délais mesurés ne dépendent pas de l'intensité IR utilisée dans l'expérience et, en moyenne, la valeur mesurée est :

$$\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W = -25 \pm 15 \text{ as}$$

En conclusion, le temps de photoémission de l'acétylène est plus court de quelques dizaines d'attosecondes que celui de l'argon pour une énergie de photon de ~ 21.7 eV.

Nous avons discuté dans le cas de l'étude du naphthalène et de l'adamantane de l'importance de l'estimation de τ^{cc} pour des mesures de délais aussi faibles (partie 4.1). Cette discussion est particulièrement valable dans le cas de l'étude de l'acétylène puisqu'aux énergies cinétiques de 10.3 eV (SB14 pour l'état X), la valeur de τ^{cc} varie encore en fonction de l'approximation utilisée dans le calcul de τ^{cc} . C'est ce qui est représenté Fig.I.21.a. L'approximation *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation*, utilisée pour obtenir le résultat $\tau_{C_2H_2}^W = 25 \pm 15$ as, est représentée par la courbe pleine. Les deux autres approximations sont représentées par la courbe en tirets (*regularized asymptotic approximation*) et la courbe en pointillées (*asymptotic approximation*). Les traits verticaux correspondent aux énergies cinétiques des SB14 de l'argon (courbe verte) et de l'acétylène (courbe rouge). Ainsi, la valeur de $\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W$ varie en fonction de l'approximation.

Nous avons représenté dans le tableau suivant les valeurs de $\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W$ obtenues en fonction de l'approximation utilisée :

Approximation	(1)	(2)	(3)
$\tau_{C_2H_2}^{cc} - \tau_{Ar}^{cc}$	34 as	62 as	82 as
$\tau_{C_2H_2}^W - \tau_{Ar}^W$	-25±15 as	-53±15 as	-73±15 as

Tableau I.2: Différences des τ^{cc} et τ^W entre C₂H₂ et argon en fonction de l'approximation utilisée pour le calcul de τ^{cc} . (1) *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation* (2) *regularized asymptotic approximation* (3) *asymptotic approximation* [Dahlström et al., 2013].

Pour s'affranchir de l'estimation de τ^{cc} aux très basses énergies cinétiques dans le cas de l'argon, il est possible d'utiliser les valeurs de temps de photoémission à 2-photons calculées par [Mauritsson et al., 2005] ($\tau_{Ar}^{cc} + \tau_{Ar}^W \approx -57$ as, voir Fig.I.14.b.). Cela permet d'accéder uniquement à $\tau_{C_2H_2}^W$ tel que :

$$\tau_{C_2H_2}^W = \frac{\Delta\Phi}{2\omega} - \tau_{C_2H_2}^{cc} + (\tau_{Ar}^{cc} + \tau_{Ar}^W). \quad (I.5.10)$$

Il est tout de même nécessaire d'estimer la valeur de $\tau_{C_2H_2}^{cc}$ et, en fonction de l'approximation considérée, on obtient :

Approximation	(1)	(2)	(3)
$\tau_{C_2H_2}^{cc}$	-62 as	-65 as	-99 as
$\tau_{C_2H_2}^W$	14±15 as	17±15 as	51±15 as

Tableau I.3: Valeurs de τ^{cc} et τ^W de C₂H₂ en fonction de l'approximation utilisée pour le calcul de τ^{cc} . (1) *long-range amplitude-corrected asymptotic approximation* (2) *regularized asymptotic approximation* (3) *asymptotic approximation* [Dahlström et al., 2013].

Si les valeurs obtenues changent de plusieurs dizaines d'attosecondes en fonction de l'approximation utilisée, la tendance globale reste la même. En effet, il semble que quel que soit l'approximation considérée, le temps de photoémission de l'acétylène pour les énergies de photon de 21.7 eV soit plus rapide que celui de l'argon, de quelques dizaines d'attosecondes. De plus, sa valeur absolue semble être de quelques dizaines d'attosecondes. Ces résultats ont été obtenus en intégrant angulairement les images VMI mesurées. Nous allons à présent nous intéresser à la dépendance angulaire de ces temps.

5.2 Étude angulaire des temps de photoémission de C₂H₂

Jusqu'à présent, nous avons discuté d'expériences intégrées en angle. Lors de l'analyse, les images VMI ont été intégrées sur la majorité du signal observable : $[0^\circ; \pm 45^\circ]$. Or la dépendance angulaire des temps de photoémission est également une information importante pour comprendre l'ionisation. En effet, nous avons vu précédemment (partie 1.4) que la dépendance angulaire des temps de photoémission est causée par l'interférence de différentes ondes partielles. Étudier la dépendance angulaire nous renseigne sur les ondes partielles, et donc les transitions, mises en jeu lors de l'ionisation. Dans le cas atomique de l'argon par exemple, les règles de sélection

imposent que l'ionisation de l'état $3p$ (HOMO) produira des photoélectrons de type s ou d . Pour le cas d'une molécule, cette approximation devient plus difficile à justifier et on ne peut négliger la création d'électrons de moments angulaires supérieurs. D'un point de vue expérimental, l'étude angulaire est également plus complexe pour les molécules car les mesures dépendent de l'angle entre la polarisation du laser et l'axe moléculaire. Si le problème ne se pose pas dans le cas d'une cible atomique, l'orientation de la molécule dans l'expérience va quant à elle influencer la mesure. Pour pallier à cette problématique, plusieurs équipes de recherche utilisent des techniques permettant de fixer les molécules dans l'espace [Holzmeier et al., 2021]. Dans nos expériences, les molécules ne sont pas alignées et donc, tout effet mesuré provient de l'interaction d'un champ laser dont la polarisation est fixée avec des molécules orientées aléatoirement. Cela signifie que nous sommes sensibles à un effet moyenné angulairement.

5.2.1 Quantification des distributions angulaires : paramètres β

En raison de la nature dipolaire des transitions, l'anisotropie d'ionisation peut être décrite par un développement en polynôme de Legendre [Zare, 1991]. Un des premiers paramètres utilisé pour décrire la dépendance angulaire de la photoionisation est le paramètre β_2 qui peut être obtenu avec une expérience à 1-photon directement. Il traduit la distribution angulaire des photoélectrons. Il s'obtient par ajustement de l'image VMI dont l'intensité pour une énergie E donnée évolue en fonction de l'angle d'émission θ tel que :

$$I(\theta) \propto I_0 \left(1 + \beta_2 \left(\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right) \right). \quad (\text{I.5.11})$$

Une valeur de $\beta_2 = 0$ correspond à une distribution isotrope, $\beta_2 = 2$ indique une distribution centrée le long de la polarisation laser et $\beta_2 = -1$ indique une distribution perpendiculaire à la polarisation laser. Les images VMI obtenues à la suite de l'ionisation de l'argon et de l'acétylène par les harmoniques 11, 13 et 15 sont représentées Fig.I.22.a. En ajustant l'intensité de détection en fonction de l'angle grâce à la formule I.5.12, il est possible d'extraire les valeurs de β_2 pour les harmoniques 13 et 15. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau suivant :

β_2	Argon	Argon [1]	Acétylène	Acétylène [2]
B13	0.9 ± 0.2	0.8	0.8 ± 0.2	1
B15	1.0 ± 0.1	1	1.1 ± 0.1	1.2

Tableau I.4: Valeurs expérimentales des paramètres β_2 pour l'ionisation de la HOMO de l'argon et de l'acétylène par les harmoniques HH13 et HH15, comparées à la littérature. [1] : [Southworth et al., 1986] (expériences synchrotron) ; [2] : [Fronzoni et al., 2004] (calculs théoriques).

Les valeurs obtenues dans l'argon concordent avec les résultats obtenus par [Cirelli et al., 2018] et ceux obtenu au Synchrotron par [Southworth et al., 1986]. Nous observons que les valeurs de β_2 obtenues dans l'acétylène sont similaires à l'argon. Cela signifie que suite à l'absorption de l'XUV, la distribution angulaire des photoélectrons est la même pour les deux systèmes, c'est-à-dire centrée le long de la polarisation laser.

Cette mesure est obtenue pour l'absorption de l'XUV seul. Lorsque l'on rajoute le champ IR de dressage, des transitions à deux photons peuvent intervenir, produisant ainsi une distribution

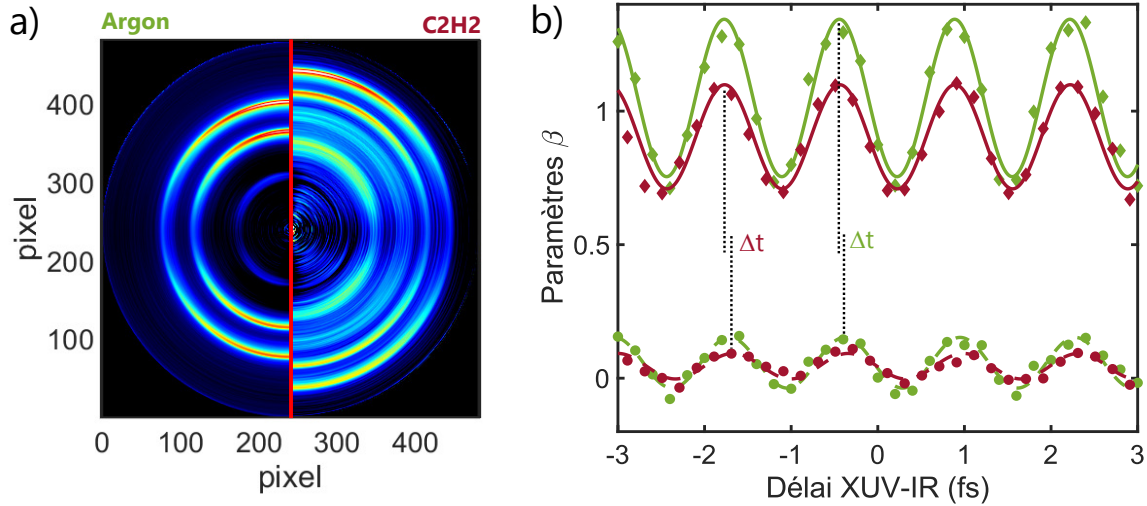


Figure I.22: a) Image VMI inversée correspondant à l'ionisation de l'argon (à gauche) ou de l'acétylène (à droite) par les harmoniques 11, 13 et 15 de la Fig.I.18.a. b) Évolution temporelle des paramètres β_2 (losanges) et β_4 (ronds) pour l'argon (vert) et l'acétylène (rouge). Les ajustements par une courbe sinusoïdale sont également représentés, en trait plein pour β_2 et en pointillés pour β_4 .

angulaire des photoélectrons qui peut se décrire par un polynôme de Legendre d'ordre 4 tel que :

$$I(\theta) \propto I_0 \left(1 + \beta_2 \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) + \beta_4 \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \right). \quad (\text{I.5.12})$$

Cette distribution angulaire oscille en fonction du délai XUV-IR. Ainsi, en extrayant les valeurs de β_2 et β_4 pour chaque image VMI enregistrée lors de l'expérience RABBITT, il est possible de suivre l'évolution des paramètres β en fonction de délai XUV-IR. Les valeurs obtenues pour la *side-band* 14 sont représentées sur la Fig.I.22.b. Les losanges rouges représentent les valeurs de β_2 obtenues dans l'acétylène et les losanges verts celles obtenues dans l'argon. Les traits pleins représentent un ajustement sinusoïdal dont la période vaut une demi période laser, soit 1.33 fs. Les valeurs de β_4 sont représentées par des points avec un ajustement sinusoïdal en pointillé. Les oscillations des deux systèmes ne sont ici pas calibrées l'une par rapport à l'autre. Nous pourrions le faire grâce aux expériences réalisées sur les mélanges et, si c'était le cas, le déphasage entre les deux systèmes devrait correspondre à peu près à celui observé dans l'expérience RABBITT. Ici, pour plus de visibilité, les signaux β_2 des deux systèmes sont mis en phases l'un par rapport à l'autre. On note alors un déphasage entre β_2 et β_4 d'environ 60 as pour l'argon et d'environ 100 as pour l'acétylène. Ce déphasage entre β_2 et β_4 confirme l'interférence entre ondes partielles de moments angulaires différents pour les deux systèmes. Cette interférence étant responsable de la dépendance angulaire des temps de photoémission [Heuser et al., 2016], cela signifie que les temps de photoémission mesurés expérimentalement dans l'acétylène auront une dépendance angulaire apparente.

5.2.2 Dépendance angulaire des temps de photoémission

Nous avons donc cherché à mesurer la dépendance angulaire des délais de photoémission dans les deux systèmes. Pour cela, nous avons effectué la même analyse que précédemment mais au lieu d'obtenir une carte RABBITT correspondant au signal intégré selon tous les angles

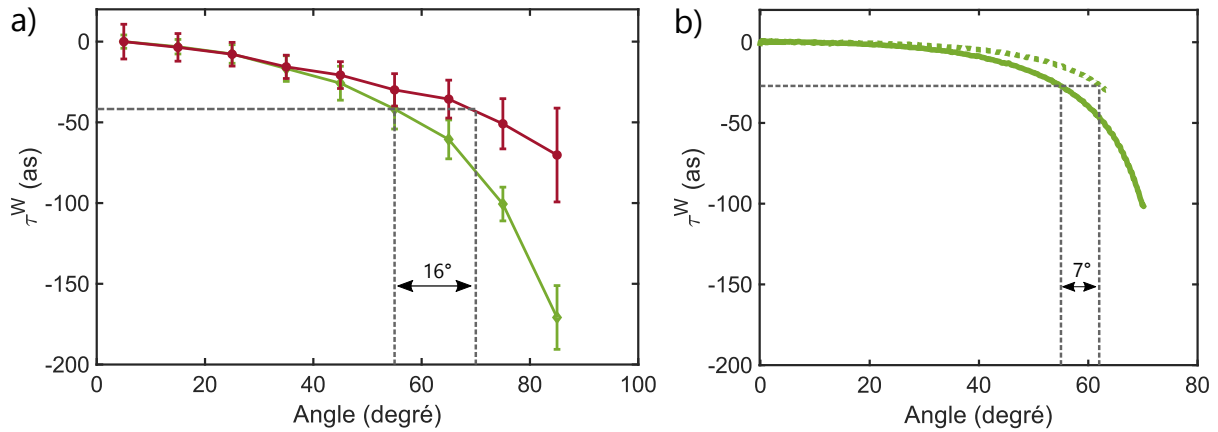


Figure I.23: a) Dépendance angulaire des temps de photoémission de l'argon (vert) et de l'acétylène (rouge) pour la SB14. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des mesures effectuées pour chaque angle d'intégration. b) Dépendance angulaire des temps de photoémission calculés dans l'argon par [Cirelli et al., 2018] pour la SB14 (trait plein) et la SB16 (pointillés).

d'émission, nous avons extrait une carte RABBITT pour chaque intervalle $[0:10]^\circ$, $[10:20]^\circ$, ..., $[80:90]^\circ$. Cela permet d'obtenir une mesure du délai tous les 10° , 0° étant l'angle référence de polarisation du laser. Cette analyse angulaire est réalisée pour toutes les mesures RABBITT effectuées dans l'argon et l'acétylène.

Le processus de calibration par rapport à l'argon n'est ici pas nécessaire puisque nous étudions la variation de délai en fonction de l'angle, la référence utilisée est donc la valeur obtenue à 0° . Afin de comparer directement les dépendances obtenues dans l'argon ou l'acétylène, la valeur à 0° est fixée arbitrairement à 0 as pour les deux systèmes. Nous avons ensuite extrait la valeur moyenne du délai mesuré pour toutes les mesures RABBITT effectuées et nous obtenons finalement les dépendances angulaires représentées Fig.I.23.a. La dépendance angulaire obtenue dans l'argon (courbe verte) est en adéquation avec les résultats obtenus par [Busto et al., 2019] et [Cirelli et al., 2018] (Fig.I.23.b.) pour ces énergies cinétiques. Concernant la dépendance angulaire observée dans l'acétylène (courbe rouge), elle est plus faible que celle de l'argon mais reste toute de même importante considérant que l'expérience est réalisée sans orientation de la molécule. Cela signifie que la variation angulaire du délai est moyennée selon l'orientation de la molécule.

Nous noterons que la diminution de dépendance angulaire obtenue par [Cirelli et al., 2018] entre la SB14 et la SB16 de l'argon est moins importante que celle observée dans notre expérience entre argon et acétylène. C'est ce qui est représenté Fig.I.23.b. En prenant comme référence la valeur de τ^W à 55° pour la SB14 de l'argon, la même valeur de τ^W est obtenue pour 16° en plus pour l'acétylène et seulement 7° en plus pour la SB16 de l'argon. Cela signifie que la variation de dépendance angulaire ne peut pas simplement être expliquée par la différence d'énergie cinétique des photoélectrons étudiés. En effet, la différence d'énergie cinétique entre SB14 et SB16 de l'argon est de 3.1 eV, c'est-à-dire similaire aux 4.3 eV qui séparent la SB14 de l'argon et de l'acétylène. En ordre de comparaison, une variation d'une vingtaine de degrés est observée par [Busto et al., 2019] entre les SB14 et SB20 de l'argon, soit pour une différence d'énergie cinétique d'environ 9.3 eV.

Nous avons mentionné que la dépendance angulaire des temps de photoémission est liée à l'interférence des ondes partielles de moments angulaires différents. D'après nos résultats, les dépendances angulaires de l'argon et l'acétylène diffèrent malgré des orbitales HOMO de moment angulaire similaire. Cela implique une différence en terme d'ondes partielles impliquées dans les chemins d'ionisation. Afin de déterminer quelles ondes partielles sont impliquées dans l'ionisation de l'acétylène, nous avons collaboré avec Piero Decleva, dont les méthodes de calculs permettent d'accéder non seulement aux moments angulaires des photoélectrons, mais également à leurs temps de photoémission à 1-photon. C'est ce que nous allons voir à présent.

5.3 Calculs théoriques à 1-photon

Les expériences RABBITT réalisées permettent d'obtenir des variations angulaires de délais grâce à une mesure à 2-photons. Afin de mieux appréhender nos résultats expérimentaux, nous les avons comparés aux résultats théoriques obtenus dans le cas de l'ionisation à 1-photon de l'acétylène. Les calculs ont été effectués par Piero Decleva, du département des sciences chimiques et pharmaceutiques de l'université de Trieste (Italie). La méthode théorique employée est une méthode de TD-DFT appliquée aux états du continuum et ayant fait ses preuves pour la description de plusieurs systèmes polyatomiques [Stener et al., 2005]. Ces calculs permettent d'accéder aux paramètres d'asymétrie β_2 , aux sections efficaces d'ionisation, aux ondes partielles impliquées dans les transitions à 1-photon ainsi qu'aux amplitudes et phases des transitions. Comme mentionné précédemment, l'interférence des ondes partielles est responsable de la dépendance angulaire des mesures des temps de photoémission. Ainsi, ces calculs nous permettront de mieux comprendre la dépendance angulaire observée dans l'acétylène.

Une partie des résultats théoriques obtenus dans l'acétylène a été publiée par [Fronzoni et al., 2004]. Les valeurs des paramètres β_2 ainsi que les sections efficaces d'absorption des états X, A, B et C y sont décrites. Ici, nous allons discuter des résultats obtenus en fonction des moments angulaires considérés. Nous discuterons de la dépendance des sections efficaces d'absorption vis à vis de la symétrie des photoélectrons et de leur moment angulaire, et nous présenterons les éléments de matrice dipolaire calculés dans le cas de l'ionisation de l'orbitale HOMO, l'état $1\pi_u$.

Les calculs sont effectués en considérant le dipôle de transition suivant :

$$d_g = \langle \phi_f | Y_{1g} | 1\pi_u \rangle, \quad (\text{I.5.13})$$

où $g = [-1, 0, 1]$ correspond à l'axe de polarisation décrit par les harmoniques sphériques Y_{1g} , $|\phi_f\rangle$ est l'état final du continuum d'énergie E et de moment angulaire (L,M) et $|1\pi_u\rangle$ est l'état X de l'acétylène. De par la symétrie de l'état initial, les symétries finales de contribution non nulles seront les symétries σ_g ($M = 0$), π_g ($M = \pm 1$) et δ_g ($M = \pm 2$). De plus, seuls les moments angulaires pairs seront accessibles. Ainsi, les calculs sont réalisés pour chaque polarisation g , pour des états finaux d'énergie E allant de 0 à 110 eV et pour des moments angulaires $L = [0, 2, \dots, 20]$ et $M = [0, \pm 1, \pm 2]$. Les amplitudes de ces dipôles de transition sont liées à la section efficace d'absorption et leurs phases sont liées au temps de photoémission de l'acétylène par la relation de Wigner. Nous allons à présent détailler les résultats obtenus pour ces deux éléments, section efficace et temps de photoémission.

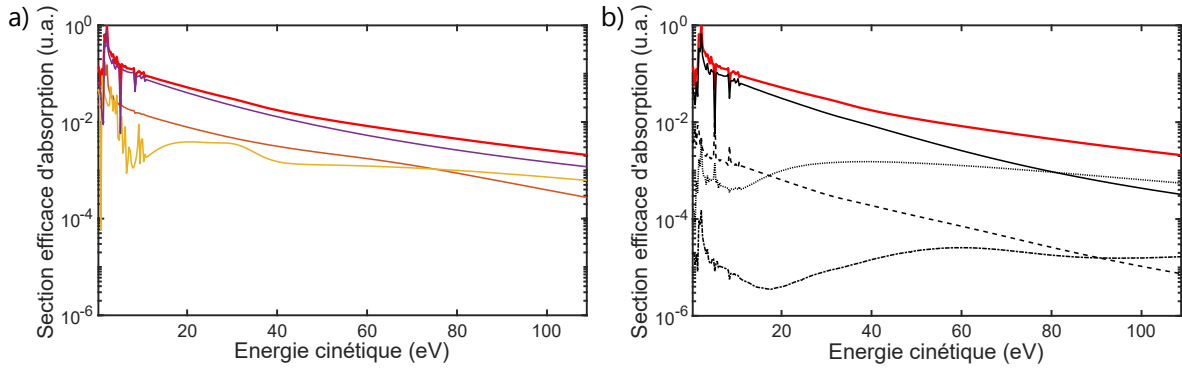


Figure I.24: a) Section efficace de l'ionisation de l'état $1\pi_u$ (courbe rouge) en fonction de la symétrie des photoélectrons : δ_g (courbe violette), σ_g (courbe orange), π_g (courbe jaune). b) Section efficace de l'ionisation de l'état $1\pi_u$ (courbe rouge) en fonction du moment angulaire des photoélectrons. $L = 0$ est représenté en tirets, $L = 2$ en trait plein, $L = 4$ en pointillés et $L = 6$ tirets-points alternés.

Section efficace d'absorption

L'amplitude du dipôle d_g est directement liée à la section efficace d'absorption Γ_g par :

$$\Gamma_g = 4\pi^2\alpha\omega|d_g|^2, \quad (\text{I.5.14})$$

où α est la constante de structure fine et ω la fréquence entre états initial et final. Γ_g est ici défini pour l'ionisation de l'état $|1\pi_u\rangle$ et pour un état final fixe $|\phi_f\rangle$. En sommant les contributions pour chaque état final considéré, on obtient alors la section efficace totale d'absorption représentée en rouge sur les Fig.I.24.a-b. Il est également possible de décomposer cette section efficace en fonction de la contribution des symétries de photoélectrons (Fig.I.24.a) ou des moments angulaires des états finaux (Fig.I.24.b). Cela permet d'identifier les transitions les plus favorables. La Fig.I.24.a. nous indique qu'aux énergies cinétique de 10-15 eV (SB14 de l'acétylène), la symétrie dominante des photoélectrons émis lors de l'ionisation est la symétrie δ_g ($M = \pm 2$), suivie de la symétrie σ_g ($M = 0$) et enfin de la symétrie π_g ($M = \pm 1$). La Fig.I.24.b. quant à elle met en évidence que le chemin d'ionisation principal est celui $1\pi_u \rightarrow L = 2$, suivie par les transitions $1\pi_u \rightarrow L = 0$ et $1\pi_u \rightarrow L = 4$ et enfin, $1\pi_u \rightarrow L = 6$. Les contributions des $L > 6$ deviennent négligeables et ne sont pas représentées sur cette figure. Nous allons à présent nous intéresser aux phases associées à ces transitions.

Éléments de matrice dipolaire

Les calculs permettent non seulement d'accéder à l'amplitude des transitions mais également à leur phase associée. En particulier, chaque dipôle d_g étant propre à un état final, il est possible d'extraire les phases en fonction des moments (L, M) tel que $\phi_{(L,M,g)}(E)$ soit la phase associée au dipôle $d_g(E)$ et $A_{(M,L,g)}$ son amplitude. Pour obtenir la phase en fonction du moment angulaire L , il est nécessaire de sommer les contributions des moments M tel que :

$$S_{L,g}(\theta, \phi, E) = \sum_M Y_L^M(\theta, \phi) A_{(M,L,g)} e^{-i\phi_{(M,L,g)}}. \quad (\text{I.5.15})$$

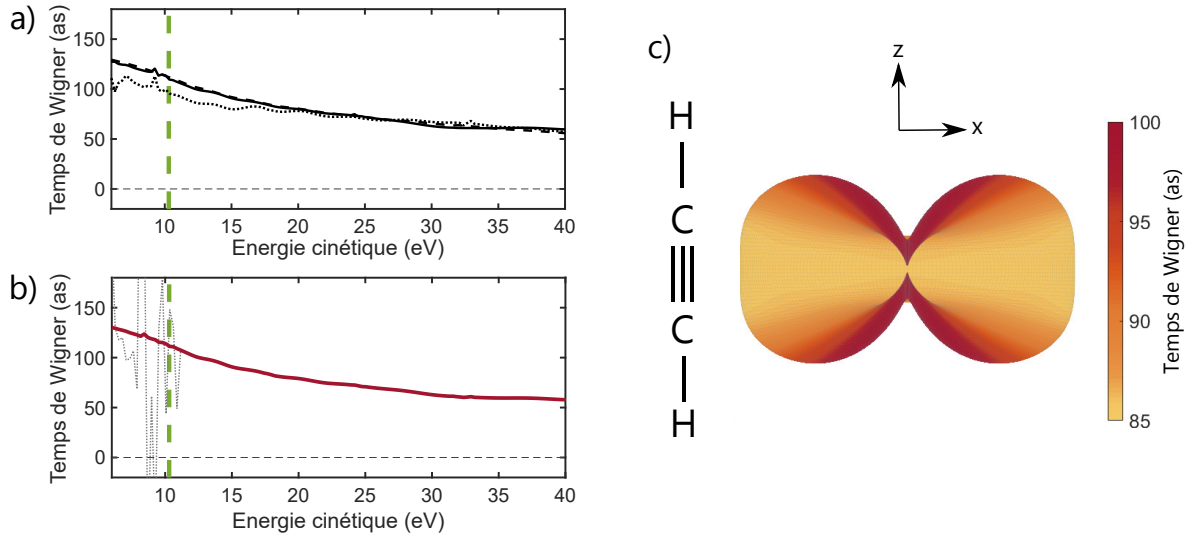


Figure I.25: a) Temps de Wigner pour les transition $1\pi_u \rightarrow L=0$ (tirets), $1\pi_u \rightarrow L=2$ (trait plein), $1\pi_u \rightarrow L=4$ (pointillés). La ligne verticale correspond à l'énergie cinétique de la SB14 pour l'acétylène (10.3 eV). b) Temps de Wigner après reconstruction du signal jusqu'à $L=20$. Le temps réel est représenté par les pointillées gris et l'interpolation du résultat est représentée par la courbe rouge. c) Dépendance angulaire du Temps de Wigner à 11 eV dans le référentiel de la molécule représentée à gauche. L'amplitude 3D correspond à la probabilité d'émission et la couleur à la valeur du temps. Le orange correspond à la valeur moyenne du τ^W à 11 eV.

On peut alors extraire la phase du signal $S_{L,g}(\theta, \phi, E)$ et en déduire son temps associé via la relation de Wigner (équation I.1.25) tel que :

$$\tau_{L,g}^W(\theta, \phi, E) = \frac{\delta \phi_{L,g}}{\delta E}. \quad (\text{I.5.16})$$

Le temps de Wigner moyen $\tau_L^W(E)$ peut alors être obtenu en effectuant la moyenne pondérée des valeurs $\tau_{L,g}^W(\theta, \phi, E)$ selon les trois axes de polarisation $g = [-1, 0, 1]$ et selon les angles d'émission θ et ϕ . Les valeurs de $\tau_L^W(E)$ obtenues sont représentées Fig.I.25.a. pour les moments angulaires de contribution majeure, c'est-à-dire $L=0$ (en tirets), $L=2$ (trait plein) et $L=4$ (pointillés). Le trait vertical représente l'énergie cinétique de la SB14, 10.3 eV. On remarque alors que les valeurs des temps de photoémission sont très similaires pour les transitions $1\pi_u \rightarrow L=0$ et $1\pi_u \rightarrow L=2$ et diminuent légèrement pour $1\pi_u \rightarrow L=4$.

Afin obtenir le temps de Wigner total, il est nécessaire de sommer les contributions de chaque onde partielle et de reconstruire le signal total :

$$S_g(\theta, \phi, E) = \sum_L S_{L,g}(\theta, \phi, E) = \sum_{(L,M)} Y_L^M(\theta, \phi) A_{(L,M,g)} e^{-i\phi_{(L,M,g)}}, \quad (\text{I.5.17})$$

où la somme sur L va de 0 jusqu'à 20. De là, il est possible d'extraire le temps de Wigner moyenné en polarisation, en moment angulaire et en symétrie de photoélectron τ^W représenté Fig.I.25.b. Les pointillés gris représentent le résultat brut. La courbe rouge est obtenue en interpolant la phase extraite avant de la convertir en temps, cela permet de diminuer le bruit numérique du calcul. En moyenne, on obtient à 10.3 eV :

$$\tau^W(10.3 \text{ eV}) = 111 \pm 50 \text{ as.}$$

La valeur 111 as est prise pour la courbe rouge et l'incertitude est estimée en prenant la variation moyenne du signal brut autour de 10.3 eV. On notera que la valeur obtenue à 11.3 eV (avant divergence du calcul) est de 107 as. Puisque la valeur de τ^W n'évolue pas drastiquement avec l'énergie cinétique, on peut supposer que l'erreur causée par le bruit du calcul est bien incluse dans les ± 50 as. Cette valeur correspond majoritairement aux valeurs obtenues pour les transitions $1\pi_u \rightarrow L = 0$ et $1\pi_u \rightarrow L = 2$. Ce résultat correspond à une intégration angulaire selon les angles d'émission des photoélectrons (θ, ϕ). Il est également possible de l'extraire pour chaque angle d'émission. La distribution angulaire correspondante est représentée Fig.I.25.c. L'axe z correspond à l'axe moléculaire. Cela signifie que suite à l'absorption d'un photon de 21.7 eV, les photoélectrons sont principalement émis perpendiculairement à la molécule d'acétylène. En particulier, on peut voir que les photoélectrons émis perpendiculairement à la molécule ont un temps de photoémission plus faible que ceux émis le long de la molécule.

Nous allons à présent comparer ces résultats théoriques, obtenus à 1-photon, à nos résultats expérimentaux obtenus à 2-photons. En particulier, la détermination des ondes partielles mises en jeu dans les chemins d'ionisation de l'acétylène va nous permettre de mieux comprendre l'origine de la dépendance angulaire observée expérimentalement.

5.4 Interprétation des résultats

Temps de Wigner intégrés en angle

Les résultats expérimentaux mettent en évidence des temps de photoémission de l'acétylène inférieurs de quelques dizaines d'attosecondes à ceux de l'argon. Les résultats théoriques obtenus dans l'acétylène permettent d'extraire des temps de photoémission d'une centaine d'attosecondes pour les énergies cinétiques considérées dans nos expériences. En comparant ces résultats théoriques à ceux de la littérature pour l'argon [Palatchi et al., 2014], on remarque alors que les calculs de τ^W donnent également des temps d'une centaine d'attosecondes pour les énergies cinétiques associées à la SB14 (6 eV). Les résultats théoriques obtenus pour des énergies cinétiques aussi faibles sont difficiles à estimer car les calculs sont généralement bruités à ces énergies. Ainsi, la comparaison des résultats théoriques obtenus dans l'argon et l'acétylène ne permet pas de donner avec précision la différence des temps de photoémission. En revanche, la similarité des deux résultats théoriques permet de déduire qu'une faible différence de temps de photoémission entre les deux systèmes est plausible. La différence mesurée expérimentalement est de minimum -25 ± 15 as et pourrait donc coïncider avec la tendance décrite par la théorie. Il est cependant important de noter que les résultats de temps absolus dans C_2H_2 , obtenus en utilisant les calculs à deux photons réalisés par [Mauritsson et al., 2005] sur l'argon, donnent des valeurs bien plus faibles que les valeurs théoriques. En effet, en fonction de l'approximation de τ^{cc} considérée, on obtient des valeurs de temps de photoémission absolu allant de 14 à 51 as, contre ~ 100 as pour la théorie.

Il semblerait cependant que la différence de temps mesurée entre acétylène et argon soit négative quel que soit l'approximation de τ^{cc} utilisée. Par analogie avec les expériences réalisées dans le naphthalène et l'adamantane, on peut supposer que l'extension spatiale de l'acétylène par rapport à l'argon va également entraîner une diminution du temps de Wigner. En effet, de manière similaire au naphthalène, les photoélectrons émis de l'acétylène sont émis perpendiculairement à la molécule avec des temps plus faibles que ceux émis le long de la molécule (voir Fig.I.25.c.). Les photoélectrons émis perpendiculairement sont décrits par les symétries $M = \pm 1$ et $M = \pm 2$. En

fixant ces contributions arbitrairement à zéro d'amplitude, il est possible d'extraire des calculs théoriques un temps de photoémission de 125 as pour l'énergie cinétique 10.3 eV. Ainsi, si l'on néglige la contribution des photoélectrons émis perpendiculairement à la molécule, le temps de photoémission augmente d'une quinzaine d'attosecondes. Cet ordre de grandeur est similaire à celui mesuré expérimentalement entre l'argon (dont les photoélectrons sont de symétrie $M = 0$) et l'acétylène. Au-delà de la considération de différents systèmes, une différence similaire à celle mesurée expérimentalement est observée au sein même de l'acétylène lorsque l'on néglige les contributions des photoélectrons émis perpendiculairement. L'émission de photoélectrons perpendiculaires étant directement liée à la structure linéaire de la molécule, cela pourrait signifier que la différence de temps de Wigner mesurée entre argon et acétylène est influencée par la différence de dimension des systèmes.

Pour confirmer cette tendance, il serait intéressant de reproduire l'expérience pour des énergies cinétiques de photoélectrons plus élevées. Cela permettrait de confirmer la différence entre argon et acétylène à des énergies où les calculs théoriques sont plus précis et où l'estimation de τ^{cc} est moins dispersée.

Temps de Wigner résolus angulairement

Concernant l'étude angulaire des temps de photoémission, les résultats expérimentaux mettent en avant une dépendance angulaire plus faible pour l'acétylène que pour l'argon. La dépendance angulaire des temps de photoémission provient de l'interférence des ondes partielles impliquées dans l'ionisation. Dans le cas de l'argon, les transitions impliquées dans l'ionisation sont les transitions $3p \rightarrow s$ et $3p \rightarrow d$. En particulier, la règle de propension indique que la transition la plus favorable est celle qui augmente le moment angulaire, c'est-à-dire $3p \rightarrow d$. Dans le cas d'une transition à un photon, l'angle à partir duquel la dépendance angulaire commence est définie par l'angle magique de l'onde d ($\sim 55^\circ$) [Heuser et al., 2016].

Dans le cas de l'acétylène, les calculs de section efficace mettent en évidence que les transitions principales sont non seulement les transitions vers des moments angulaires $L = 0$ et $L = 2$ mais également $L = 4$ ($L = 2$ étant majoritaire). De plus, contrairement à l'argon dont les photoélectrons sont émis avec une symétrie σ ($M = 0$), l'acétylène émet principalement des photoélectrons de symétrie δ ($M = \pm 2$) (Fig.I.24.a.). Ainsi, la prise en compte d'un moment angulaire supérieur ou de symétries de photoélectrons $M > 0$ pourrait être la cause de la différence des dépendances angulaires des temps de Wigner des deux systèmes. C'est ce que nous allons essayer de comprendre à présent.

Il est important de noter que les calculs présentés partie 5.3 sont effectués pour une molécule fixée dans son repère propre, tandis que nos expériences sont réalisées avec une polarisation du laser fixe mais une molécule orientée aléatoirement. La dépendance angulaire mesurée expérimentalement prend donc comme référence la polarisation laser. Afin d'obtenir la dépendance angulaire théorique selon la polarisation laser, il suffit de tourner la dépendance angulaire obtenue dans le référentiel de la molécule de 90° . En effet, d'après les calculs théoriques, la section efficace d'absorption de l'acétylène est largement majoritaire perpendiculairement à la molécule. En première approximation, on peut donc supposer que la distribution angulaire à 1-photon est similaire à celle observée Fig.I.25.c. en considérant l'axe X comme axe de polarisation du laser.

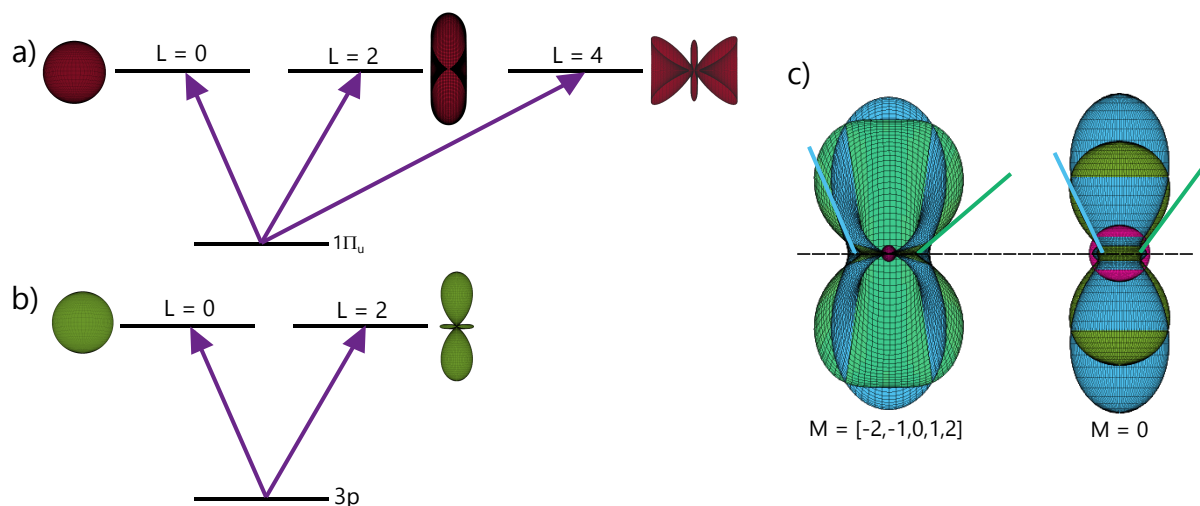


Figure I.26: a) Chemins d'ionisation de l'orbitale HOMO de l'acétylène. Les ondes partielles associées moyennées selon M sont représentées en rouge. b) Chemins d'ionisation de l'argon. Les ondes partielles associées sont représentées en vert. c) Évolution de la distribution angulaire en fonction du moment angulaire maximum considéré $L_{max} = 0$ (rose), $L_{max} = 2$ (bleu), $L_{max} = 4$ (vert), pour une énergie cinétique de 11 eV. À gauche : moyenné selon M , à droite : pour $M = 0$ uniquement. Les traits verts et bleus correspondent aux angles d'annulation de la section efficace pour les cas $L_{max} = 2$ (bleu) et $L_{max} = 4$ (vert).

En supposant cela, on peut extraire les distributions angulaires des photoélectrons émis pour chaque chemin $1\pi_u \rightarrow (L, M)$. Les chemins d'ionisation de l'acétylène sont représentés Fig.I.26.a. pour $L = 0$, $L = 2$ et $L = 4$. Afin de faciliter la représentation, les ondes partielles sont imagées par une coupe de leur distribution 3D et sont représentées en fonction du moment angulaire L pour lequel les contributions des $M = [0, \pm 1, \pm 2]$ sont moyennées. Les chemins d'ionisation de l'argon sont représentés Fig.I.26.b. pour $(L, M) = (0, 0)$ et $(L, M) = (2, 0)$. La principale différence entre les deux systèmes est donc l'inclusion de $L = 4$ et des moments $M = \pm 1$ et $M = \pm 2$. En considérant uniquement $L = 0$ et $L = 2$, on remarque alors que les orbitales considérées ont des angles d'annulation de la section efficace similaires malgré la considération des M supérieurs à 0. La différence de dépendance angulaire des photoélectrons ne peut donc pas s'expliquer simplement par la prise en compte des M supérieurs. En revanche, la considération de $L = 4$ ($M \geq 0$) pour l'acétylène, nécessaire d'après les sections efficaces d'absorption, entraîne l'émission de photoélectrons perpendiculairement à la polarisation laser. Cela se traduit par une distribution angulaire moins centrée le long de la polarisation laser. Pour illustrer ce propos, nous avons représenté l'évolution de la distribution angulaire en fonction du moment angulaire maximum (L_{max}) considéré pour la reconstruction du signal (équation I.5.17). Cette évolution est représentée à gauche de la Fig.I.26.c. Les différentes coupes des distributions 3D correspondent à $L_{max} = 0$ (rose), $L_{max} = 2$ (bleu) et $L_{max} = 4$. Les angles où la section efficace s'annule associés à chaque distribution sont représentés par un trait bleu pour $L_{max} = 2$ et vert pour $L_{max} = 4$. On remarque alors que l'inclusion des contributions de $L = 4$ ($M \geq 0$) modifie la forme de la distribution angulaire de photoélectrons. En particulier, cela se traduit par une augmentation de l'angle où la section efficace s'annule d'environ 20° . L'augmentation de cet angle pourrait être la cause de la dépendance angulaire plus faible de l'acétylène.

Afin d'identifier si cette évolution est principalement causée par $(L,M) = (4,0)$ ou par l'inclusion de photoélectrons perpendiculaires à l'axe de polarisation laser ($M \geq 1$), nous avons étudié l'évolution de la dépendance angulaire en fonction de L_{max} , pour $M = 0$ uniquement (les contributions de $M = \pm 1$ et ± 2 sont fixées à zéro). Le résultat est représenté à droite de la Fig.I.26.c. Le même code couleur est utilisé. On remarque alors que cette fois ci, l'inclusion de $L = 4$ ne change que très peu la valeur de l'angle où la section efficace s'annule. On peut donc en conclure que l'augmentation de l'angle d'annulation de la section efficace n'est pas tant causée par l'inclusion de moments angulaires supérieurs, mais plutôt par la considération des photoélectrons émis perpendiculairement à la polarisation laser.

En observant les résultats expérimentaux obtenus pour la dépendance angulaire Fig.I.23.a, on remarque que à 55° (angle magique de l'onde d), la valeur de τ^W est d'environ -50 as pour l'argon. Cette valeur de -50 as est atteinte environ 16° plus loin pour l'acétylène. Ce décalage en angle est donc similaire à la variation d'angle d'annulation de la section efficace causée par l'inclusion des photoélectrons perpendiculaires à la polarisation laser. On peut donc supposer que la différence des dépendances angulaires observée entre les deux systèmes est causée par les moments angulaires supérieurs et en particulier, par l'émission de photoélectrons perpendiculaires à l'axe optique.

Ainsi, la prise en compte des moments $M \geq 1$ pourrait non seulement entraîner une diminution globale du temps de photoémission de la molécule, comme cela a été montré par les résultats intégrés angulairement, mais également affecter sa dépendance angulaire qui devient plus faible. La nécessité de prendre en compte les moments $M \geq 1$ pour décrire l'ionisation de l'acétylène provient de la dimension linéaire de la molécule. Ces résultats mettent donc en évidence l'influence de la structure moléculaire sur les temps de photoémission à l'échelle d'une molécule polyatomique de quatre atomes uniquement.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié les temps de photoémission de plusieurs systèmes moléculaires. Ces temps étant définis par la diffusion des photoélectrons sur le potentiel du système ionisé, nous aurions pu nous attendre à une augmentation du temps de photoémission dans le cas des molécules spatialement étendues, dû à la diffusion des photoélectrons sur un plus grand potentiel. Nos expériences mettent en évidence une plus grande complexité des processus mis en jeu dans l'ionisation, notamment le rôle de la symétrie.

Dans le cas de l'étude de structures carbonées étendues, nous avons pu montrer l'importance de la distribution géométrique et de la dimension du potentiel dans la mesure des temps de photoémission. Nous avons montré que l'adamantane, dû à sa symétrie quasi sphérique, se comporte comme un atome étendu. Pour le naphthalène en revanche, la réduction de symétrie due à la répartition planaire des atomes de la molécule entraîne l'apparition d'un terme quadrupolaire répulsif dans le potentiel global de l'ion. Cela résulte en une diminution de 50 attosecondes du temps de photoémission du naphthalène en comparaison à celui de l'adamantane. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs théoriques d'ionisation effectués à 1-photon. Nous avons également développé un modèle, basé sur la théorie de la diffusion, qui permet non seulement l'identification du terme quadrupolaire comme cause du délai entre les temps de photoionisation des deux systèmes, mais également la mise en évidence d'un lien entre temps de photoionisation et taille de la lacune électronique. Cette relation offre de nouvelles perspectives quant à la mesure de la structure et de la dimension d'une lacune électronique. Nos résultats démontrent la possibilité d'utiliser la mesure des temps de photoémission comme sonde du potentiel à l'échelle de l'angström, offrant ainsi de nouvelles perspectives quant au développement des sciences attosecondes permettant de décrire la lacune électronique aux tout premiers instants de l'ionisation.

Dans le cas de l'acétylène, nous avons pu voir que pour une même énergie de photon, les temps de photoémission de l'acétylène semblent être plus courts de quelques dizaines d'attosecondes que ceux de l'argon. Cette différence est comprise grâce à l'émission de photoélectrons de symétries δ ($M \pm 2$) et π ($M \pm 1$) dont les temps de photoémission sont plus courts que ceux de symétrie σ ($M = 0$). L'influence des photoélectrons de symétrie $M \geq 1$ est également observée dans notre étude angulaire qui montre une dépendance plus faible des temps de Wigner de l'acétylène en comparaison à ceux de l'argon. En effet, la prise en compte de moments M supérieurs se traduit par l'émission de photoélectron perpendiculaires à l'axe optique du laser. Cela augmente la valeur de l'angle à partir duquel la dépendance angulaire commence et ainsi, diminue la dépendance angulaire de l'acétylène.

Il est également important de noter que les résultats expérimentaux sont globalement plus faibles que ceux prédits par la théorie. En effet, nos estimations du temps de Wigner absolu (en utilisant les calculs à deux photons réalisés par [Mauritsson et al., 2005]) donnent des valeurs de temps de photoémission allant de 14 à 51 as, soit bien plus faibles que les valeurs théoriques (~ 100 as). Si la dimension de la molécule peut possiblement jouer un rôle dans la diminution des temps de photoémission entre argon et acétylène, il ne faut pas exclure d'autre causes. En particulier, cette différence entre l'expérience, réalisée à 2-photons, et les calculs théoriques, réalisés à 1-photon, peut être causée par l'influence du photon IR. Si le photon IR couple des états de manière résonante, cela peut donner lieu à une modification du temps mesuré, qui ne peut alors

plus être défini proprement comme un temps de Wigner [Kamalov et al., 2020; Benda et al., 2022]. L'interprétation des résultats obtenus sur C_2H_2 nécessite donc des études théoriques plus approfondies.

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en avant l'influence de la symétrie moléculaire sur la mesure des temps de photoémission, que ce soit à l'échelle de petites molécules comme l'acétylène, ou à l'échelle de molécules étendues comme l'adamantane et le naphthalène. Notons par ailleurs que l'observation d'une dépendance angulaire dans le cas de l'acétylène est rendue possible grâce à la forte probabilité d'absorption selon la perpendiculaire à la molécule. Cette propriété permet d'étudier la dépendance angulaire de l'acétylène malgré l'absence d'alignement moléculaire dans nos expériences. Cependant, nous avons pu voir que lorsque l'on s'intéresse à des molécules de tailles plus étendues, l'étude de la dépendance angulaire devient extrêmement complexe. Pourtant, le naphthalène présente des propriétés similaires à l'acétylène d'un point de vue de la dépendance angulaire à 1-photon, avec des photoélectrons émis principalement perpendiculairement à la molécule. Afin d'extraire la dépendance angulaire de systèmes tels que le naphthalène, le développement d'un système d'alignement moléculaire semble nécessaire. Le développement d'une telle expérience permettrait d'avoir une mesure plus précise de l'effet de la dimension moléculaire sur les temps de photoémission. En effet, la comparaison des temps de photoémission à des angles d'émission différents permettrait d'obtenir des informations sur la manière dont l'angle d'émission affecte la diffusion des photoélectrons sur le potentiel. En particulier, nous avons pu voir dans ce chapitre que la mesure des temps de photoémission est une sonde de la lacune électronique à l'échelle de l'angström. Effectuer ce type d'étude avec alignement moléculaire permettrait de mesurer la taille de la lacune électronique en fonction de l'angle de photoémission et ainsi, reconstruire la distribution 3D de la lacune électronique au sein de la molécule. Réaliser ce type d'étude serait particulièrement intéressant pour des systèmes aux symétries plus complexes tel que le diamantane, qui correspond à deux molécules d'adamantane accolées. Dans les conditions actuelles de notre expérience, il serait également intéressant d'étudier des systèmes plus étendus mais de symétries similaires au naphthalène et à l'adamantane comme par exemple de coronène, une structure planaire, ou le C_{60} , de symétrie sphérique. Cela permettrait d'étudier la validité de notre modèle pour des systèmes plus étendus et potentiellement d'en tirer des lois d'échelle qui pourraient relier nos expériences en phase gazeuse à la phase condensée.

RÉFÉRENCES

- Agostini, P. and DiMauro, L. F. (2004). The physics of attosecond light pulses. *Reports on Progress in Physics*, 67(6):813–855.
- Antoine, P., L’Huillier, A., and Lewenstein, M. (1996). Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics. *Physical Review Letters*, 77(7):1234–1237.
- Autuori, A., Platzer, D., Lejman, M., Gallician, G., Maëder, L., Covolo, A., Bosse, L., Dalui, M., Bresteau, D., Hergott, J.-F., Tcherbakoff, O., Marroux, H. J. B., Lorient, V., Lépine, F., Poisson, L., Taïeb, R., Caillat, J., and Salières, P. (2022). Anisotropic dynamics of two-photon ionization: An attosecond movie of photoemission. *Science Advances*, 8(12):eabl7594.
- Benda, J., Mašín, Z., and Gorfinkiel, J. D. (2022). Analysis of RABITT time delays using the stationary multiphoton molecular R -matrix approach. *Physical Review A*, 105(5):053101.
- Biswas, S., Förg, B., Ortmann, L., Schötz, J., Schweinberger, W., Zimmermann, T., Pi, L., Baykusheva, D., Masood, H. A., Lontos, I., Kamal, A. M., Kling, N. G., Alharbi, A. F., Alharbi, M., Azzeer, A. M., Hartmann, G., Wörner, H. J., Landsman, A. S., and Kling, M. F. (2020). Probing molecular environment through photoemission delays. *Nature Physics*, 16(7):778–783.
- Bordas, C., Paulig, F., Helm, H., and Huestis, D. L. (1996). Photoelectron imaging spectrometry: Principle and inversion method. *Review of Scientific Instruments*, 67(6):2257–2268.
- Boyer, A., Hervé, M., Scognamiglio, A., Lorient, V., and Lépine, F. (2021). Time-resolved relaxation and cage opening in diamondoids following XUV ultrafast ionization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23:27477–27483.
- Bransden, B. H. and Joachain, C. J. (2003). *Physics of atoms and molecules*. Prentice hall edition.
- Busto, D., Vinbladh, J., Zhong, S., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., L’Huillier, A., Lindroth, E., and Dahlström, J. M. (2019). Fano’s Propensity Rule in Angle-Resolved Attosecond Pump-Probe Photoionization. *Physical Review Letters*, 123(13):133201.
- Calvert, R. and Ritchie, G. (1980). Molecular Quadrupole Moment of Naphthalene. *J.C.S. Faraday*, 76:1249–1253.
- Cattaneo, L., Vos, J., Bello, R. Y., Palacios, A., Heuser, S., Pedrelli, L., Lucchini, M., Cirelli, C., Martín, F., and Keller, U. (2018). Attosecond coupled electron and nuclear dynamics in dissociative ionization of H₂. *Nature Physics*, 14(7):733–738.
- Cattaneo, L., Vos, J., Lucchini, M., Gallmann, L., Cirelli, C., and Keller, U. (2016). Comparison of attosecond streaking and RABITT. *Optics Express*, 24(25):29060.
- Cavalieri, A. L., Müller, N., Uphues, T., Yakovlev, V. S., Baltuška, A., Horvath, B., Schmidt, B., Blümel, L., Holzwarth, R., Hendel, S., Drescher, M., Kleineberg, U., Echenique, P. M., Kienberger, R., Krausz, F., and Heinzmann, U. (2007). Attosecond spectroscopy in condensed matter. *Nature*, 449(7165):1029–1032.

- Cirelli, C., Marante, C., Heuser, S., Petersson, C. L. M., Galán, A. J., Argenti, L., Zhong, S., Busto, D., Isinger, M., Nandi, S., Maclot, S., Rading, L., Johnsson, P., Gisselbrecht, M., Lucchini, M., Gallmann, L., Dahlström, J. M., Lindroth, E., L'Huillier, A., Martín, F., and Keller, U. (2018). Anisotropic photoemission time delays close to a Fano resonance. *Nature Communications*, 9(1):955.
- Cohen-Tannoudji, C. (1996). *Mécanique quantique - Volume II*. Hermann.
- Corkum, P. B. (1993). Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71(13):1994–1997.
- Dahlström, J., Guénot, D., Klünder, K., Gisselbrecht, M., Mauritsson, J., L'Huillier, A., Maquet, A., and Taïeb, R. (2013). Theory of attosecond delays in laser-assisted photoionization. *Chemical Physics*, 414:53–64.
- Dahlström, J. M., L'Huillier, A., and Maquet, A. (2012). Introduction to attosecond delays in photoionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(18):183001.
- de Carvalho, C. and Nussenzveig, H. (2002). Time delay. *Physics Reports*, 364:83–174.
- Dribinski, V., Ossadtchi, A., Mandelshtam, V. A., and Reisler, H. (2002). Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method. *Review of Scientific Instruments*, 73(7):2634–2642.
- Einstein, A. (1905). Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 322:132–148.
- Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9):3477–3484.
- Ferray, M., L'Huillier, A., Li, F., Lomprk, L. A., Mainfray, G., and Manus, C. (1988). Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases. *Journal of Physics B*, 21(3):L31–35.
- Fronzoni, G., Stener, M., and Decleva, P. (2004). Valence and core photoionization dynamics of acetylene by TD-DFT continuum approach. *Chemical Physics*, 298(1-3):141–153.
- Green, J. C. and Decleva, P. (2005). Photoionization cross-sections: a guide to electronic structure. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(1-2):209–228.
- Gruson, V., Barreau, L., Jiménez-Galan, A., Risoud, F., Caillat, J., Maquet, A., Carré, B., Lepetit, F., Hergott, J.-F., Ruchon, T., Argenti, L., Taïeb, R., Martín, F., and Salières, P. (2016). Attosecond dynamics through a Fano resonance: Monitoring the birth of a photoelectron. *Science*, 354(6313):734–738.
- Guenot, D., Klunder, K., Arnold, C. L., Kroon, D., Dahlstrom, J. M., Miranda, M., Fordell, T., Gisselbrecht, M., Johnsson, P., Mauritsson, J., Lindroth, E., Maquet, A., Taieb, R., L'Huillier, A., and Kheifets, A. S. (2012). Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in Ar. *Physical Review A*, 85:053424.

- Haessler, S., Fabre, B., Higuët, J., Caillat, J., Ruchon, T., Breger, P., Carré, B., Constant, E., Maquet, A., Mével, E., Salières, P., Taïeb, R., and Mairesse, Y. (2009). Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen. *Physical Review A*, 80(1):011404.
- Heck, S., Baykusheva, D., Han, M., Ji, J.-B., Perry, C., Gong, X., and Wörner, H. J. (2021). Attosecond interferometry of shape resonances in the recoil frame of CF₄. *Science Advances*, 7.
- Hertz, H. (1887). Ueber einen einfluss des ultravioletten lichtes auf die electrische entladung. *Annalen der Physik*, 267:983–1000.
- Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Loriot, V., Boyer, A., Scognamiglio, A., Karras, G., Brédy, R., Constant, E., Tielens, A., Kuleff, A., and Lépine, F. (2021). Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization. *Nature Physics*, 17(3):327–331.
- Heuser, S., Jiménez Galan, A., Cirelli, C., Marante, C., Sabbar, M., Boge, R., Lucchini, M., Gallmann, L., Ivanov, I., Kheifets, A. S., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Argenti, L., Martín, F., and Keller, U. (2016). Angular dependence of photoemission time delay in helium. *Physical Review A*, 94(6):063409.
- Holland, D. M. P., MacDonald, M. A., Hayes, M. A., Karlsson, L., and Wannberg, B. (1998). A photoelectron spectroscopy study of the valence shell photoionization dynamics of acetylene. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 97:253–263.
- Holzmeier, F., Joseph, J., Houver, J. C., Lebech, M., Dowek, D., and Lucchese, R. R. (2021). Influence of shape resonances on the angular dependence of molecular photoionization delays. *Nature Communications*, 12(1):7343.
- Huppert, M., Jordan, I., Baykusheva, D., von Conta, A., and Wörner, H. J. (2016). Attosecond Delays in Molecular Photoionization. *Physical Review Letters*, 117(9):093001.
- Hädrich, S., Jan Rothhardt, Krebs, M., Demmler, S., Klenke, A., Tünnermann, A., and Limpert, J. (2016). Single-pass high harmonic generation at high repetition rate and photon flux. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(17):172002.
- Isinger, M., Squibb, R. J., Busto, D., Zhong, S., Harth, A., Kroon, D., Nandi, S., Arnold, C. L., Miranda, M., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Feifel, R., Gisselbrecht, M., and L’Huillier, A. (2017). Photoionization in the time and frequency domain. *Science*, 358(6365):893–896.
- Johnsson, P., Rouzée, A., Siu, W., Huismans, Y., Lépine, F., Marchenko, T., Düsterer, S., Tavella, F., Stojanovic, N., Redlin, H., Azima, A., and Vrakking, M. J. J. (2010). Characterization of a two-color pump–probe setup at FLASH using a velocity map imaging spectrometer. *Optics Letters*, 35(24):4163.
- Jordan, I., Huppert, M., Rattenbacher, D., Peper, M., Jelovina, D., Perry, C., von Conta, A., Schild, A., and Wörner, H. J. (2020). Attosecond spectroscopy of liquid water. *Science*, 369(6506):974–979.
- Kamalov, A., Wang, A. L., Bucksbaum, P. H., Haxton, D. J., and Cryan, J. P. (2020). Electron correlation effects in attosecond photoionization of CO₂. *Physical Review A*, 102(2):023118.

- Kienberger, R., Goulielmakis, E., Uiberacker, M., Baltuska, A., Yakovlev, V., Bammer, F., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., Drescher, M., and Krausz, F. (2004). Atomic transient recorder. *Nature*, 427(6977):817–821.
- Klasinc, L., Kovac, B., and Gusten, H. (1983). Photoelectron spectra of acenes. Electronic structure and substituent effects. *Pure and Applied Chemistry*, 55(2):289–298.
- Klunder, K., Dahlström, J. M., Gisselbrecht, M., Fordell, T., Swoboda, M., Guénot, D., Johnsson, P., Caillat, J., Mauritsson, J., Maquet, A., Taïeb, R., and L’Huillier, A. (2011). Probing Single-Photon Ionization on the Attosecond Time Scale. *Physical Review Letters*, 106(14):143002.
- Kotur, M., Guénot, D., Jiménez-Galan, A., Kroon, D., Larsen, E. W., Louisy, M., Bengtsson, S., Miranda, M., Mauritsson, J., Arnold, C. L., Canton, S. E., Gisselbrecht, M., Carette, T., Dahlström, J. M., Lindroth, E., Maquet, A., Argenti, L., Martin, F., and L’Huillier, A. (2016). Spectral phase measurement of a Fano resonance using tunable attosecond pulses. *Nature Communications*, 7(1):10566.
- Kovac, B. and Klasinc, L. (1978). Photoelectron Spectroscopy of Adamantane and Some Adamantanones. *Croatica Chemica ACTA*, 51(1):55–74.
- Krause, J. L., Schafer, K. J., and Kulander, K. C. (1992). High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime. *Physical Review Letters*, 68(24):3535–3538.
- Landau, L. and Lifchitz, E. (1977). *Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory*. Pergamon edition.
- Linstrom, P. J. and Mallard, W. G. (2001). The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(5):1059–1063.
- Loriot, V., Marciniak, A., Nandi, S., Karras, G., Hervé, M., Constant, E., Plésiat, E., Palacios, A., Martín, F., and Lépine, F. (2020). High harmonic generation- 2ω attosecond stereo-photoionization interferometry in N_2 . *Journal of Physics: Photonics*, 2(2):024003.
- Loriot, V., Quintard, L., Karras, G., Marciniak, A., Catoire, F., Hervé, M., Compagnon, I., Renois-Predelus, G., Schindler, B., Concina, B., Celep, G., Brédy, R., Bordas, C., Lépine, F., and Constant, E. (2018). Time-resolved and spectrally resolved ionization with a single ultrashort XUV-IR beamline. *Journal of the Optical Society of America B*, 35(4):A67.
- Lucchini, M., Lucarelli, G. D., Murari, M., Trabattoni, A., Fabris, N., Frassetto, F., De Silvestri, S., Poletto, L., and Nisoli, M. (2018). Few-femtosecond extreme-ultraviolet pulses fully reconstructed by a ptychographic technique. *Optics Express*, 26(6):6771.
- López-Martens, R., Varjú, K., Johnsson, P., Mauritsson, J., Mairesse, Y., Salières, P., Gaarde, M. B., Schafer, K. J., Persson, A., Svanberg, S., Wahlström, C.-G., and L’Huillier, A. (2005). Amplitude and Phase Control of Attosecond Light Pulses. *Physical Review Letters*, 94(3):033001.
- Marciniak, A., Despré, V., Loriot, V., Karras, G., Hervé, M., Quintard, L., Catoire, F., Joblin, C., Constant, E., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2019). Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse. *Nature Communications*, 10(1):337.

- Mauritsson, J., Gaarde, M. B., and Schafer, K. J. (2005). Accessing properties of electron wave packets generated by attosecond pulse trains through time-dependent calculations. *Physical Review A*, 72(1):013401.
- McPherson, A., Gibson, G., Jara, H., Johann, U., Luk, T. S., McIntyre, I. A., Boyer, K., and Rhodes, C. K. (1987). Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B*, (4):595–601.
- Nandi, S., Plésiat, E., Zhong, S., Palacios, A., Busto, D., Isinger, M., Neoričić, L., Arnold, C. L., Squibb, R. J., Feifel, R., Decleva, P., L’Huillier, A., Martín, F., and Gisselbrecht, M. (2020). Attosecond timing of electron emission from a molecular shape resonance. *Science Advances*, 6(31):eaba7762.
- Nisoli, M., Decleva, P., Calegari, F., Palacios, A., and Martín, F. (2017). Attosecond Electron Dynamics in Molecules. *Chemical Reviews*, 117(16):10760–10825.
- Palacios, A. and Martín, F. (2020). The quantum chemistry of attosecond molecular science. *WIREs Computational Molecular Science*, 10(1).
- Palatchi, C., Dahlström, J. M., Kheifets, A. S., Ivanov, I. A., Canaday, D. M., Agostini, P., and DiMauro, L. F. (2014). Atomic delay in helium, neon, argon and krypton. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(24):245003.
- Pan, L., Taylor, K. T., and Clark, C. W. (1990). Perturbation theory study of high-harmonic generation. *Journal of the Optical Society of America B*, 7(4):509.
- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., and Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science, New Series*, 292(5522):1689–1692.
- Pfeifer, T., Spielmann, C., and Gerber, G. (2006). Femtosecond x-ray science. *Reports on Progress in Physics*, 69(2):443–505.
- Popmintchev, T., Chen, M.-C., Popmintchev, D., Arpin, P., Brown, S., Ališauskas, S., Andriukaitis, G., Balčiunas, T., Mücke, O. D., Pugzlys, A., Baltuška, A., Shim, B., Schrauth, S. E., Gaeta, A., Hernández-García, C., Plaja, L., Becker, A., Jaron-Becker, A., Murnane, M. M., and Kapteyn, H. C. (2012). Bright Coherent Ultrahigh Harmonics in the keV X-ray Regime from Mid-Infrared Femtosecond Lasers. *Science*, 336(6086):1287–1291.
- Schultze, M., Fiess, M., Karpowicz, N., Gagnon, J., Korbman, M., Hofstetter, M., Neppl, S., Cavalieri, A., Komninos, Y., Mercouris, T., Nicolaides, C., Pazourek, R., Nagele, S., Feist, J., Burgdörfer, J., Azzeer, A., Ernstorfer, R., Kienberger, R., Kleineberg, U., Goulielmakis, E., Krausz, F., and Yakovlev, V. (2010). Delay in photoemission. *Science*, 328(5986):1658–1662.
- Seiffert, L., Liu, Q., Zharebtsov, S., Trabattoni, A., Rupp, P., Castrovilli, M. C., Galli, M., Süßmann, F., Wintersperger, K., Stierle, J., Sansone, G., Poletto, L., Frassetto, F., Halfpap, I., Mondes, V., Graf, C., Rühl, E., Krausz, F., Nisoli, M., Fennel, T., Calegari, F., and Kling, M. F. (2017). Attosecond chronoscopy of electron scattering in dielectric nanoparticles. *Nature Physics*, 13:766–770.

- Smith, F. T. (1960). Lifetime Matrix in Collision Theory. *Physical Review*, 118(1):349–356.
- Southworth, S., Parr, A., Hardis, J., Dehmer, J., and Holland, D. (1986). Calibration of a monochromator / spectrometer system for the measurement of photoelectron angular distributions and branching ratios. *Nucl. Instr. Meth Phys. ResA*, 246:782–786.
- Starace, A. F. (1983). Atomic Photoionization.
- Stener, M., De Alti, G., and Decleva, P. (1999). Convergence of the density functional one-centre expansion for the molecular continuum: N_2 and $(CH_3)_3N$. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 101(4):247–256.
- Stener, M., Fronzoni, G., and Decleva, P. (2005). Time-dependent density-functional theory for molecular photoionization with noniterative algorithm and multicenter B-spline basis set: CS_2 and C_6H_6 case studies. *The Journal of Chemical Physics*, 122(23):234301.
- Toffoli, D., Stener, M., Fronzoni, G., and Decleva, P. (2002). Convergence of the multicenter B-spline DFT approach for the continuum. *Chemical Physics*, 276(1):25–43.
- Turner, D., Baker, C., Baker, A., and C.R., B. (1970). *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. Wiley, london edition.
- Vos, J., Cattaneo, L., Patchkovskii, S., Zimmermann, T., Cirelli, C., Lucchini, M., Kheifets, A., Landsman, A. S., and Keller, U. (2018). Orientation-dependent stereo Wigner time delay and electron localization in a small molecule. *Science*, 360:1326–1330.
- Vrakking, M. J. J. (2001). An iterative procedure for the inversion of two-dimensional ion/photoelectron imaging experiments. *Review of Scientific Instruments*, 72(11):4084–4089.
- Wigner, E. P. (1955). Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift. *Physical Review*, 98(1):145–147.
- Wätzel, J. (2015). Angular resolved time delay in photoemission. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 48:025602.
- Zare, R. N. (1991). *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley edition.

Chapitre II

DYNAMIQUES FEMTOSECONDES INDUITES PAR UN RAYONNEMENT XUV DANS DES STRUCTURES CARBONÉES

Introduction	94
1 Processus ultrarapides induits par XUV dans les molécules	98
1.1 Description quantique d'une molécule	98
1.2 Au-delà des approximations usuelles	99
1.2.1 Effets multiélectroniques	99
1.2.2 Couplage non-adiabatique	101
1.3 Évolution temporelle et processus de sonde	102
2 Expériences pour l'étude de dynamiques induites par XUV	105
2.1 Dispositif expérimental	105
2.1.1 Montage optique et détection	105
2.1.2 Conditions expérimentales	107
2.2 Interaction entre PAHs et rayonnement XUV	109
2.3 Interaction entre diamantoïdes et rayonnement XUV	112
3 Relaxation électronique : effets multiélectroniques	115
3.1 Étude de la relaxation non-adiabatique	115
3.2 Loi d'échelle	117
3.2.1 Calculs théoriques de spectres de photoionisation	118
3.2.2 Couplage électron-phonon	120
4 Redistribution d'énergie vibrationnelle ultrarapide	124
4.1 Étude de dynamiques vibrationnelles	124
4.1.1 Étude des PAHs	124
4.1.2 Étude des diamantoïdes	127
4.2 Loi d'échelle	130
Conclusion et perspectives	135
Références	136

Introduction

Les processus photo-induits dans les molécules sont responsables de phénomènes tels que la vision ou la photosynthèse. Suite à l'absorption de lumière, l'énergie déposée dans la molécule peut relaxer via différents mécanismes tels que la fluorescence, la fragmentation ou le réarrangement structural. À l'échelle d'une molécule, ces dynamiques ont lieu à des échelles de temps de la picoseconde (10^{-12} seconde) ou de la femtoseconde (10^{-15} seconde). Le développement des technologies laser a rendu possible l'étude en temps réel de ces dynamiques dites ultrarapides grâce à la génération d'impulsions ultracourtes de durées similaires aux dynamiques considérées. Dans un premier temps, cela a permis de développer le domaine de la femtochimie qui utilise des impulsions laser ultracourtes d'énergies allant de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV) afin d'initier et d'étudier des dynamiques électroniques ou vibrationnelles dans les premiers états excités de la matière [Zewail, 2000]. Ces études ont notamment permis de comprendre l'origine physique de la photo-protection des molécules d'ADN sous rayonnement UV [Ashfold et al., 2006].

Plus récemment, le développement des technologies XUV (de l'anglais *eXtreme Ultra Violet*) et en particulier le développement de sources de génération de hautes harmoniques (HHG, de l'anglais *High Harmonic Generation*) a permis d'accéder à des impulsions lumineuses dans la gamme énergétique XUV et pouvant atteindre des durées de quelques dizaines d'attosecondes seulement [Paul et al., 2001; Krausz and Ivanov, 2009]. L'utilisation d'impulsions plus énergétiques, de quelques dizaines d'eV, permet d'étudier de nouvelles dynamiques. En effet, contrairement à la photoexcitation par impulsions IR ou UV, l'absorption d'XUV mène la plupart du temps à l'ionisation du système et correspond à une absorption non résonante. De plus, l'ionisation par XUV, en comparaison à celle par absorption multiphotonique d'IR ou d'UV, permet d'exciter les couches profondes de la bande de valence. Ainsi, l'absorption d'XUV permet d'exciter un grand nombre d'états cationiques simultanément. La dynamique initiée sera donc plus sensible aux effets tels que la corrélation électronique.

Au-delà de l'aspect fondamental de l'étude des dynamiques induites par ionisation XUV, la compréhension des dynamiques énergétiques de molécules hautement excitées est particulièrement importante pour les domaines s'intéressant à des milieux où des rayonnements énergétiques sont présents. Les propriétés dynamiques des molécules présentes dans ces milieux sont un critère essentiel de leur caractère non-stationnaire. On peut notamment citer le milieu interstellaire. En effet, la nature des molécules le composant ainsi que leur abondance sont déterminées par leur environnement local et en particulier par les interactions auxquelles elles sont confrontées, que ce soit avec des rayonnements infra rouge (IR), cosmiques, ultraviolet (UV), X-ray ou encore par des interactions avec des particules (collisions).

Les molécules hautement excitées sont présentes aussi bien dans des zones froides de faible densité, comme les nuages moléculaires ou diffus, que dans des régions chaudes où la matière ionisée persiste comme les régions HII. La variété de molécules rencontrée dans ces milieux est extrêmement riche et c'est ce qui définit la composition des nuages interstellaires. C'est également cette richesse de variétés qui a permis de mener à l'apparition de la vie dans l'univers à des échelles astronomiques [Tielens, 2013]. Dans ce contexte, de nombreuses études ont été effectuées afin de mieux comprendre la complexité moléculaire de l'univers et la compréhension de ce milieu suscite toujours un grand intérêt dans la communauté astrophysique.

L'un des exemples les plus probants est l'observation des bandes diffuses (DIBs, de l'anglais *Diffuse Interstellar Bands*) détectées pour la première fois il y a un siècle [Heger, 1922] et dont l'existence est attribuée à la présence de molécules de grandes tailles capables d'absorber efficacement rayonnements UV et visible, menant ainsi à des états électroniques excités de durée de vie picoseconde. Ces observations ont mené à l'hypothèse PAHs (de l'anglais *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) qui suppose que les PAHs sont responsables de l'observation des DIBs [Allamandola et al., 1985; Léger and Puget, 1984]. Jusqu'à maintenant, deux DIBs ont été identifiées comme portant les traces de la présence de C₆₀ [Campbell et al., 2015] et les études quant au rôle de la présence de PAHs dans le milieu interstellaire sont encore en cours. En réalité, le rôle des PAHs dans le milieu interstellaire ne se limite pas à la question de l'identification des DIBs. En effet, les PAHs représenteraient 15% du carbone cosmique. Ainsi, ces derniers devraient être particulièrement importants pour la chimie du milieu interstellaire et devraient représenter une étape essentielle dans la formation de structures moléculaires inertes. Il a notamment été prouvé que, sous rayonnement UV, les PAHs sont responsables de la formation de C₆₀, une des molécules les plus stables du milieu interstellaire [Berne and Tielens, 2012]. Il est également possible que les PAHs prennent part à la formation de molécules bien plus fragiles, les molécules prébiotiques. En effet, leur grande stabilité leur permet de survivre à la formation des étoiles et des traces de PAHs ont été observées dans des disques protoplanétaires où ils sont exposés à des rayonnements UV à X-ray. Des PAHs ont également été détectés dans des comètes lors des missions *Deep Impact* [Lisse et al., 2006] et *Stardust* [Sandford et al., 2006]. Ils ont été observés dans des grains de glace interstellaire avec d'autres variétés de molécules. Suite aux radiations, des réactions chimiques peuvent alors avoir lieu entre les PAHs et les autres molécules contenues dans les glaces, formant ainsi des espèces plus complexes [Bernstein et al., 1999], et menant à la formation de molécules prébiotiques [Ehrenfreund and Sephton, 2006].

D'autres structures carbonées telles que les diamantoïdes, de petites cages de carbones, ont également été découvertes dans des météorites [Lewis et al., 1987]. En comparaison aux PAHs, seuls quelques objets astronomiques ont montré des signes de leur présence. On suppose qu'ils sont responsables de deux bandes d'émission, à 3.43 et 3.53 μm , observées dans le spectre des disques circumstellaires des étoiles Elias 1 et HD 97048. Cependant, leur taille est toujours sujette à discussion [Guillois et al., 1999; Van Kerckhoven et al., 2002; Pirali et al., 2007]. D'après l'intensité de ces bandes, on suppose que les diamantoïdes représentent 1 à 2% du carbone cosmique présent dans le milieu interstellaire [Bauschlicher et al., 2007; Henning and Salama, 1998]. Cette faible quantité de diamantoïdes s'explique par leurs conditions locales de formation [Goto et al., 2009]. Cependant, l'anomalie isotopique des diamantoïdes trouvés dans les météorites souligne leur origine présolaire [Lewis et al., 1987]. On suppose même qu'ils représentent le composant principal des grains présolaires [Anders and Zinner, 1993]. Cela indique qu'il existe des sources de diamantoïdes en dehors du système solaire qui ne sont pour l'instant pas identifiées.

Au sein du milieu interstellaire, les PAHs et les diamantoïdes sont confrontés à plusieurs types d'interactions qui modifient et définissent l'évolution de leur structure. En effet, les collisions ou les interactions avec des rayonnements IR, cosmiques ou encore UV à X-ray vont déterminer l'évolution de la composition moléculaire du milieu interstellaire via l'ionisation ainsi que la fragmentation statistique ou non-statistique. En particulier, certaines régions comme les *Photo-Dissociation Regions* (PDRs) sont particulièrement sensibles aux processus photo-induits. Dans ces régions, des photons de la gamme VUV (de l'anglais *Vacuum Ultra Violet*) provenant

d'étoiles alentours influencent fortement la chimie des molécules. En effet, l'efficacité de dissociation qui fait suite à l'interaction dépend de la nature statistique ou non du processus et va ainsi moduler l'abondance des espèces chimiques dans ces régions. Au-delà de la fragmentation, les photons VUV sont suffisamment énergétiques pour ioniser le milieu et donc produire de nombreux photoélectrons qui sont alors responsables de l'échauffement des gaz moléculaires. L'étude des PDRs est également pertinente pour l'étude d'autres régions telles que les disques protoplanétaires dans lesquels les PAHs sont exposés aux radiations UV et XUV. En effet, des paramètres comme la température du gaz et sa densité impactent fortement l'évolution des disques. Les PAHs sont également supposés être d'une contribution majeure pour la formation de H_2 sur les surfaces de poussières interstellaires, composant majeure pour la formation des étoiles [Habart et al., 2004]. Ainsi, la compréhension des processus photo-induits dans ces régions pourrait aider à comprendre la formation des étoiles.

Les PAHs et diamantoïdes semblent donc jouer un rôle primordial dans l'univers en terme de complexité et sont impliqués dans la chimie d'évènements astrophysiques à des échelles de temps de millions d'années. Pourtant, tous ces évènements dépendent de l'abondance moléculaire et de la variété d'espèces moléculaires dont la nature est déterminée par des processus tels que l'ionisation, la fragmentation ou le réarrangement structural qui prennent place à des échelles de temps ultracourtes. Ces processus ultrarapides influencent des paramètres tels que la température ou l'abondance moléculaire qui sont pris en compte dans les modèles d'astrochimie pour la description des nuages moléculaires ou diffus [Lepp et al., 1988; Bakes and Tielens, 1994] et des disques circumstellaires [Visser et al., 2007]. Ces environnements ont donc des propriétés intrinsèquement non-stationnaires qui vont au-delà de la représentation thermodynamique des réactions.

Jusqu'à maintenant, ces processus ont majoritairement été étudiés par des expériences statiques donnant des informations quant aux produits finaux des interactions. Dans le cas des PAHs, des études en physique des collisions ont été menées dans le contexte des ondes de choc [Micelotta et al., 2010b,a]. D'autres études se sont penchées sur le caractère non statistique de certains chemins de fragmentation [Stockett et al., 2014]. L'interaction avec des rayonnements UV ou XUV a quant à elle été étudiée au Synchrotron. Cela a notamment permis d'observer l'évolution de la photoréactivité en fonction de l'énergie d'excitation des photons [Zhen et al., 2016]. Ces études ont montré qu'il existe une compétition entre ionisation et fragmentation statistique qui évolue fortement avec la taille des PAHs. Dans le cas des diamantoïdes, la faible photostabilité des petits diamantoïdes a fait l'objet de plusieurs études. Il a notamment été montré que les chemins de fragmentation les plus efficaces du cation sont la perte d'hydrogène [Steglich et al., 2011] ainsi que la fragmentation qui fait suite à l'ouverture de la cage de carbone [Candian et al., 2018]. Des études sur la photostabilité du dication ont également permis de mettre en avant que la fragmentation du doublement chargé est gouvernée par la répulsion Coulombienne [MacIot et al., 2020].

Ces études mettent en évidence la complexité des processus, incluant des dépendances en énergie et en taille. Cela montre également les limites d'une approche quantitative en raison de l'impossibilité d'accéder à une étude extensive de toutes les tailles de molécules pour tout type de radiation. Ainsi, il devient nécessaire d'extraire des modèles généraux permettant de décrire la fragmentation et le mécanisme d'ionisation, et qui soient suffisamment précis pour décrire la nature non-stationnaire des processus. De plus, les mécanismes mis en jeu dans les études statiques, ionisation et fragmentation, sont des processus qui prennent place à des

échelles de temps ultrarapides, allant de l'atto- à la picoseconde. Or les études dynamiques menées en temps réel, même à basse énergie, restent rares [Lambert et al., 1984, 1981; Noble et al., 2019]. Le développement de modèles généraux et plus globalement l'étude des propriétés non-stationnaires des PAHs ou des diamantoïdes nécessite le développement d'expériences ultrarapides résolues en temps.

Dans ce contexte, le développement des technologies attosecondes, et notamment le développement des sources HHG, a ouvert de nouvelles possibilités quant à l'étude en temps réel de processus non-stationnaires. Ces sources ont permis le développement d'expériences permettant de suivre en temps réel les dynamiques énergétiques ultrarapides induites par l'absorption d'XUV. Ces méthodes ont dans un premier temps été appliquées à des atomes [Goulielmakis et al., 2010; Drescher et al., 2002] ou des molécules diatomiques, offrant ainsi la possibilité de contrôler la localisation électronique dans H_2 à l'échelle attoseconde [Sansone et al., 2010]. Ce n'est que récemment que ces techniques ont été étendues à l'étude de molécules polyatomiques [Galbraith et al., 2017; Marciniak et al., 2018; Castrovilli et al., 2018]. Des résultats remarquables ont notamment permis de mesurer la migration de charge dans des acides aminés [Belshaw et al., 2012; Calegari et al., 2014; Lara-Astiaso et al., 2018] ou encore de mettre en avant les effets de la corrélation électronique dans la relaxation non-adiabatique de structures carbonées [Marciniak et al., 2019].

Ces expériences ont permis de mettre en avant l'existence de processus induits par la corrélation électronique dans des molécules complexes. Cependant, la réalisation et l'interprétation d'expériences de ce type sur des molécules polyatomiques est complexe et peu d'expériences ont pu être réalisées. De plus, il est difficile de procéder à des calculs théoriques complets pour des systèmes ayant autant de degrés de libertés. Un grand nombre de questions reste donc en suspens concernant les effets de la corrélation électronique, la conservation de la cohérence ou plus généralement la relaxation énergétique de système polyatomiques hautement excités.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux effets de la corrélation électronique sur la relaxation électronique et vibrationnelle de molécules carbonées hautement excitées, les PAHs et les diamantoïdes. Dans un premier temps, nous présenterons les processus physiques mis en jeu dans nos expériences et nous décrirons comment il est possible, expérimentalement, d'accéder aux dynamiques ultrarapides induites par l'absorption d'XUV. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental utilisé dans le cadre de ce chapitre. Nous présenterons également le résultat d'expériences statiques qui nous permettront de définir les observables des dynamiques ultrarapides que nous cherchons à étudier. Enfin, nous étudierons deux types de dynamiques communes à toutes les molécules étudiées, une dynamique électronique ainsi qu'une dynamique vibrationnelle. Nous montrerons que la relaxation électronique est régie par les effets multiélectroniques intrinsèques à l'étude de systèmes moléculaires hautement excités [Hervé et al., 2021]. Ces résultats ont été discuté plus en détails dans la thèse de [Hervé, 2020] et seront expliqués plus brièvement dans cette thèse. Dans ce chapitre, nous pousserons plus loin l'étude des dynamiques ultrarapides en apportant de nouveaux éléments quant à la dynamique vibrationnelle. En particulier, nous montrerons que les premières étapes de la relaxation vibrationnelle faisant suite à la relaxation électronique prennent place à des échelles de temps de quelques dizaines de femtosecondes, offrant ainsi de nouvelles perspectives quant à l'étude de la cohérence pour de petites structures carbonées [Boyer et al., 2021a,b].

1 Processus ultrarapides induits par XUV dans les molécules

L'absorption d'un rayonnement énergétique par une molécule est particulièrement complexe à décrire en raison non seulement du nombre de degrés de libertés élevé de la molécule mais également des effets liés à l'absorption d'un rayonnement énergétique. Afin d'appréhender les difficultés fondamentales intrinsèques aux processus que nous cherchons à étudier, nous allons présenter dans cette partie les bases de concepts théoriques qui seront utiles à la compréhension des expériences que nous allons discuter dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous introduirons la description statique d'une molécule. Nous présenterons également les approximations usuelles qui permettent, dans les cas les plus simples, de décrire les molécules. Nous introduirons ensuite les principales brisures d'approximations liées notamment aux effets multiélectroniques. Enfin, nous décrirons l'évolution temporelle des dynamiques qui font suite à l'absorption d'un photon énergétique et nous décrirons théoriquement comment ces dynamiques peuvent être mesurées expérimentalement.

1.1 Description quantique d'une molécule

La description quantique d'une molécule est obtenue en considérant les énergies cinétiques des noyaux (T_N) et des électrons (T_e) ainsi que les énergies potentielles définissant l'interaction entre noyaux (V_{NN}), entre noyaux et électrons (V_{Ne}) et entre électrons (V_{ee}). Ainsi, l'énergie de la molécule et sa fonction d'onde sont définies en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'hamiltonien suivant :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}. \quad (\text{II.1.1})$$

Afin de décrire complètement une molécule, il est nécessaire de définir son énergie et sa fonction d'onde pour tous les degrés de libertés électroniques et nucléaires du système. Le nombre de degrés de libertés élevé d'une molécule rend alors l'obtention d'une solution analytique impossible et il est nécessaire de procéder à certaines approximations.

Parmi les approximations les plus utilisées, on retrouve l'approximation de Born-Oppenheimer qui utilise la différence de masse élevée entre électrons et noyaux pour supposer la décomposition de la fonction d'onde totale en une partie nucléaire ψ_N et une partie électronique ψ_e . Cette approximation permet de traiter séparément les propriétés nucléaires et électroniques. Pour cela, la fonction d'onde électronique est évaluée en considérant la position des noyaux comme un paramètre. Grâce à cette approximation, il est ainsi possible de reconstruire les surfaces d'énergies potentielles (PES, de l'anglais *Potential Energy Surfaces*) d'une molécule qui représentent alors l'énergie électronique en fonction des coordonnées nucléaires. De plus, la description de la fonction d'onde nucléaire sur la surface d'énergie potentielle d'un état électronique permet également d'accéder à la structure vibrationnelle d'un état électronique.

Afin de déterminer les énergies et fonctions d'onde électroniques, il est nécessaire de considérer l'interaction d'un nombre important d'électrons, en particulier pour des systèmes moléculaires de grande taille. La prise en compte de l'interaction entre électrons est un problème particulièrement difficile à traiter et, en première approximation, les électrons peuvent être considérés indépendants. La séparation des électrons se traduit par la description de la fonction d'onde électronique ψ_e comme un produit de fonctions d'onde électroniques indépendantes pour chaque

électron $\phi_i(x_j)$. La fonction d'onde est alors décrite sous forme d'un déterminant de Slater afin de décrire l'antisymétrie de la fonction d'onde totale :

$$\psi_e(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{II.1.2})$$

avec x_i les coordonnées d'espace des N électrons considérés. Les méthodes de calculs utilisant cette décomposition correspondent aux méthodes Hartree-Fock, qui décrivent l'interaction entre électrons uniquement par le principe de Pauli et en considérant qu'un électron est sensible au champ moyen produit par les autres électrons du système. Ces méthodes ne considèrent donc pas les autres contributions liées à l'interaction électron-électron.

Afin d'inclure plus précisément cette interaction, il est nécessaire de prendre en compte la corrélation électronique dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes méthodes de calculs actuellement utilisées diffèrent par la manière dont elles traitent l'interaction entre électrons. Parmi ces méthodes, on peut notamment citer la méthode *Configuration Interaction* qui décrit directement la corrélation électronique au niveau de la description des fonctions d'onde. La méthode la plus utilisée reste cependant la méthode DFT (de l'anglais *Density Functional Theory*) qui utilise la densité électronique totale au lieu des fonctions d'onde ainsi que le concept de champ moyen.

La prise en compte de la corrélation électronique par les méthodes que nous venons de mentionner ainsi que l'approximation de Born-Oppenheimer sont en général suffisantes pour décrire des systèmes moléculaires complexes grâce aux simplifications qu'elles impliquent. En revanche, nous allons voir à présent que ce n'est pas toujours le cas. En effet, il est parfois nécessaire de prendre en compte explicitement l'interaction entre électrons sans aucune approximation et il est parfois impossible de distinguer fonctions d'ondes électroniques et nucléaires. C'est le cas notamment lorsque l'on considère l'interaction entre une molécule complexe et un rayonnement énergétique.

1.2 Au-delà des approximations usuelles

1.2.1 Effets multiélectroniques

L'approximation de champ moyen permet de décrire des systèmes de grande taille tout en incluant partiellement les effets de la corrélation électronique. Cependant, elle ne permet pas de décrire l'interaction instantanée électron-électron. Cette interaction correspond à ce que l'on appelle la corrélation électronique et provient directement de la prise en compte des effets multiélectroniques. Dans le cas d'atomes elle est facilement décrite en raison de la faible quantité d'électrons, et donc d'interactions, à prendre en considération. En revanche, elle devient plus difficile à décrire dans le cas d'un grand nombre d'interactions entre électrons. Dans le cas de molécules, elle peut être faible aux basses énergies d'excitation car seuls les orbitales externes des bandes de valence seront excités. Aux hautes énergies d'excitation, la corrélation électronique devient particulièrement importante car les couches internes des bandes de valence peuvent être excitées et beaucoup d'électrons vont alors interagir entre eux.

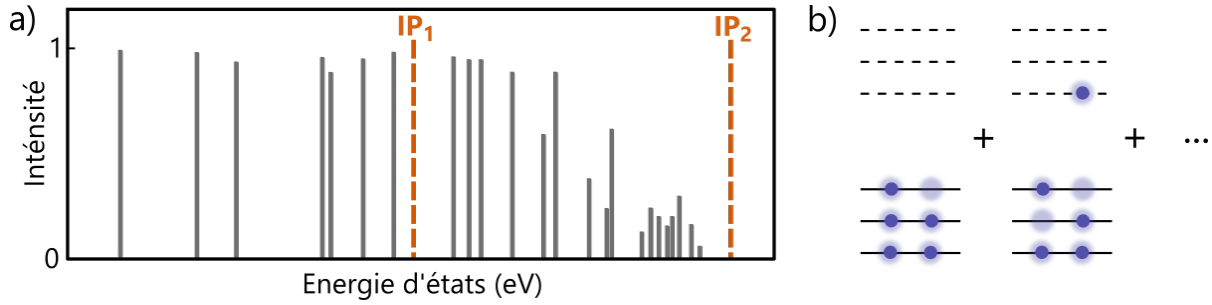


Figure II.1: a) Représentation schématique d'un spectre ADC d'une molécule complexe. L'amplitude des pics représente l'amplitude de la composante monoélectronique de l'équation I.1.3. Une faible intensité représente une forte contribution des effets de corrélation multiélectroniques. b) Représentation des configurations électroniques (1h) + (2h1p) + ...

Dans ce chapitre, nous nous placerons dans un cas où la corrélation électronique est forte. Pour cela, nous étudierons l'ionisation d'une molécule par absorption XUV. Dans ce cas, l'absorption de l'XUV mène à la création d'états cationiques hautement excités et pour lesquels la corrélation électronique est particulièrement importante.

Afin de décrire correctement la corrélation électronique, il est nécessaire de considérer les configurations électroniques autres que celle consistant simplement en l'éjection d'un électron d'une orbitale occupée ϕ_a vers le continuum. En effet, il convient de ne plus représenter la fonction d'onde électronique par un déterminant de Slater mais comme une combinaison de plusieurs configurations électroniques. Dans le cas d'états cationiques il est nécessaire de considérer l'éjection d'un électron et donc l'interaction des N_e-1 électrons restant. En considérant la corrélation électronique, les états du cation sont donc décrits par :

$$|\psi_e^+\rangle = \sum_a c_a \hat{a}_a |\psi_0\rangle + \sum_{abr} c_{abr} \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_a |\psi_0\rangle + \dots, \quad (\text{II.1.3})$$

avec c les amplitudes associées, $|\psi_0\rangle$ l'état fondamental de la molécule neutre et $\hat{a}^\dagger$ et $\hat{a}$ les opérateurs création et annihilation. Le premier terme de l'équation représente les configurations monoélectroniques correspondant à l'ionisation de l'orbitale ϕ_a représentée par l'opérateur $\hat{a}_a$. Il s'agit de la configuration *one-hole* (1h). Le deuxième terme correspond à l'ionisation de l'orbitale ϕ_a ($\hat{a}_a$) accompagnée par l'excitation d'un électron de l'orbital ϕ_b vers l'orbitale ϕ_r , représentée par le produit $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_b$. Cette configuration est nommée *two-hole one-particle* (2h1p). Ces deux configurations sont représentées Fig.I.1.b. La somme s'étend ainsi pour toutes les configurations supérieures comme les configurations *three-hole two-particle* (3h2p) et ainsi de suite. C'est ce développement en configurations supérieures de la fonction d'onde électronique qui constitue l'inclusion de la corrélation électronique dans la description des interactions électron-électron.

En décrivant la fonction d'onde électronique par la formule I.1.3, certaines méthodes de calculs comme la méthode ADC (de l'anglais *Algebraic Diagrammatic Construction*) permettent de mettre en évidence le caractère multiélectronique des états d'une molécule. La Fig.I.1.a représente un spectre ADC typique obtenu pour l'ionisation d'une molécule complexe. Les différents pics représentent les états cationiques de la molécule. Leur intensité correspond à l'intensité du terme monoélectronique :

$$\sum_a c_a \hat{a}_a |\psi_0\rangle.$$

Ainsi, plus l'intensité est faible, plus la contribution des termes multiélectroniques est élevée. Le spectre tracé permet donc de visualiser la contribution des effets multiélectronique en fonction de l'énergie d'excitation. De plus, la transition dipolaire étant définie pour un électron, elle est principalement sensible au terme monoélectronique et il est donc possible de comparer, en première approximation, les spectres ADC et les spectres de photoionisation.

Ainsi, on observe sur la Fig.I.1.a qu'aux faibles énergies, les états sont principalement monoélectroniques (intensité ≈ 1), c'est-à-dire qu'ils peuvent être décrits sans inclusion de la corrélation électronique. Plus l'énergie augmente, plus la densité d'état augmente et plus le caractère multiélectronique des états domine (intensité $\ll 1$). Cela signifie que lorsque l'on considère des états hauts en énergie, en particulier les états cationiques, il est nécessaire de considérer les effets de la corrélation électronique pour décrire correctement la structure électronique du système. En particulier, on remarque que lorsque l'on s'approche du potentiel de seconde ionisation (IP_2), la densité d'états est extrêmement élevée et les états sont fortement multiélectroniques. Ils forment une bande d'états, décrite par [Cederbaum et al., 1986] comme une bande de corrélation. Son existence est entièrement due aux effets de la corrélation électronique.

Aux énergies d'excitation que nous considérerons dans nos expériences, nous pourrions accéder aux états hautement excités du cation, c'est-à-dire à des états pour lesquels la corrélation électronique joue un rôle important. Nous allons à présent voir comment ces états électroniques peuvent se coupler entre eux.

1.2.2 Couplage non-adiabatique

Nous avons mentionné précédemment que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer les contributions nucléaires et électroniques. Cela suppose donc que les surfaces d'énergies potentielles sont décrites de façon indépendantes. Cette approximation est valable uniquement si la différence d'énergie électronique entre deux surfaces d'énergies potentielles est distincte de la différence d'énergie vibrationnelles des états. Il est cependant possible de trouver deux états électroniques considérés indépendants et pour lesquels les PES se croisent selon les coordonnées nucléaires. C'est notamment le cas lorsque la densité d'états électroniques est élevée et que ces derniers sont proches en énergie. Au niveau de ces intersections, la différence d'énergie électronique entre états est faible et devient alors semblable à celle des niveaux vibrationnels. Cela signifie qu'on ne peut plus considérer le mouvement des noyaux et des électrons comme indépendants. Ainsi, ces intersections, que l'on nomme intersections coniques (ICs) [Domcke et al., 2004], constituent des zones de brisure de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Afin de prendre en compte la brisure de l'approximation, il convient alors de considérer le couplage entre états électroniques et vibrationnels. Considérons l'interaction entre un état électronique i d'état vibrationnel ν_i et un état électronique j d'état vibrationnel ν_j . L'interaction Λ_{ij} s'écrit alors [Worth and Cederbaum, 2004] :

$$\Lambda_{ij} \propto \langle \psi_{\nu_i} | F_{ij} \cdot \nabla | \psi_{\nu_j} \rangle, \quad (\text{II.1.4})$$

avec ∇ définit selon les coordonnées nucléaires et ψ_{ν_i} et ψ_{ν_j} les fonctions d'ondes vibrationnelles. F_{ij} correspond au couplage électronique des états tel que :

$$F_{ij} = \frac{\langle \psi_i | \nabla H_e | \psi_j \rangle}{V_j - V_i}, \quad (\text{II.1.5})$$

où H_e est l'hamiltonien électronique, ψ_i et ψ_j les fonctions d'onde électroniques et V_i et V_j les énergies des états i et j . Le terme Λ_{ij} traduit ainsi le couplage entre les deux états et correspond à ce que l'on appelle un couplage non-adiabatique. Ce couplage est d'autant plus efficace que les états sont proches en énergie (i.e. $V_j - V_i \rightarrow 0$), ce qui est le cas au niveau des intersections coniques.

Le couplage non-adiabatique entre états électroniques induit la possibilité d'un transfert d'énergie entre degrés de libertés électroniques et nucléaires. La relaxation énergétique via couplage non-adiabatique a particulièrement été étudiée dans le cas des premiers états excités des molécules et cela a notamment permis de comprendre la photostabilité de l'ADN sous rayonnement UV [Satzger et al., 2006]. En effet, ces couplages sont particulièrement efficaces et donnent lieu à des dynamiques de relaxation énergétiques dites non-adiabatiques aux échelles femtosecondes ou picosecondes [Schuurman and Stolow, 2018].

Les couplages non-adiabatiques sont particulièrement présents lorsque la densité d'états est élevée et que la possibilité d'intersection des surfaces d'énergie potentielle augmente. Nous avons mentionné précédemment que la corrélation électronique entraîne l'apparition de bandes d'états particulièrement denses. Ainsi, la relaxation non-adiabatique devrait jouer un rôle important dans la relaxation de ces bandes d'états.

Dans le cadre de ce chapitre, nous allons chercher à étudier la relaxation d'une dynamique induite par l'absorption de photons énergétiques au sein de molécules complexes. Cela signifie que les dynamiques ultrarapides vont impliquer des états au caractère fortement multiélectronique et couplés entre eux. Nous allons voir à présent comment cette dynamique est créée et comment nous allons pouvoir la suivre en temps réel expérimentalement.

1.3 Évolution temporelle et processus de sonde

Considérons un état excité non stationnaire peuplé suite à l'excitation d'une molécule. Cet état peut être décrit comme une superposition d'états stationnaires $|\Psi_n\rangle$ telle que chaque état soit défini comme le produit de ses fonctions d'ondes électronique ϕ_e et nucléaire ψ_N :

$$|\Psi_n\rangle = \phi_e \otimes \psi_N. \quad (\text{II.1.6})$$

L'amplitude de ces états (a_n) dépend du temps et le paquet d'onde créé lors de l'excitation s'écrit alors :

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{-i(E_n t / \hbar + \Phi_n)} |\Psi_n\rangle, \quad (\text{II.1.7})$$

où E_n et Φ_n sont respectivement les énergies et phases initiales de l'état $|\Psi_n\rangle$. On remarque que deux paramètres majeurs vont contribuer à l'évolution temporelle du paquet d'onde. La phase Φ_n , reliée à l'énergie vibronique des états, peut induire des interférences entre les états du paquet d'onde et mener à une évolution temporelle. Cette composante est liée à la notion de cohérence. Dans le cas de la présence d'un couplage entre états, c'est la redistribution des amplitudes $a_n(t)$ qui constitue la principale évolution dynamique du paquet d'onde. Ainsi, les caractéristiques du paquet d'onde initialement créé lors de l'excitation évoluent avec le temps. Afin d'étudier cette évolution temporelle, signature de l'exploration du paquet d'onde sur les surfaces d'énergie potentielle, il est nécessaire de créer une observable qui soit sensible

à l'état du paquet d'onde à chaque instant t . Expérimentalement, cela consiste à utiliser une deuxième excitation nommée sonde qui permet de passer de l'état électronique initial α à un état électronique final f . L'efficacité de cette transition va alors évoluer en fonction de l'état du paquet d'onde lors de l'absorption de la sonde au temps t .

Afin de décrire le processus de sonde, il est nécessaire de décrire explicitement la transition impliquée. Cette transition est décrite dans l'approximation dipolaire par [Wu et al., 2011] et s'écrit :

$$d_{\alpha \rightarrow f}(t) = \sum_{\alpha, \nu_\alpha} A_{\alpha, \nu_\alpha}(t) e^{-i\left(\frac{E_{\alpha, \nu_\alpha} t}{\hbar} + \Phi_{\alpha, \nu_\alpha}\right)} \langle \phi_f | \hat{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \phi_\alpha \rangle \langle \psi_{\nu_f} | \psi_{\nu_\alpha} \rangle. \quad (\text{II.1.8})$$

avec α et ν_α les indices des états électronique et vibrationnel initiaux impliqués dans la transition. E_{α, ν_α} correspond à l'énergie des états vibroniques, $\Phi_{\alpha, \nu_\alpha}$ correspond à la phase à $t = 0$ et $A_{\alpha, \nu_\alpha}(t)$ aux amplitudes de transitions qui dépendent du temps. ϕ_f et ψ_{ν_f} sont les fonctions d'ondes électroniques et vibrationnelles de l'état final. $\hat{\mu}$ est l'opérateur moment dipolaire et $\vec{E}_{sonde}$ correspond au champ électrique de la sonde.

On remarque alors deux termes principaux dans l'équation I.1.8, un terme purement électronique $\langle \phi_f | \hat{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \phi_\alpha \rangle$, lié à la probabilité de transition entre les deux états électroniques, et un terme purement vibrationnel correspondant au recouvrement de Franck-Condon $\langle \psi_{\nu_f} | \psi_{\nu_\alpha} \rangle$. Ainsi, le processus de sonde est majoritairement sensible à deux paramètres. Pour que le processus d'excitation sonde soit efficace, les fonctions vibrationnelles des états ν_α et ν_f doivent être similaires, et la transition entre les états électroniques α et f doit être permise. En supposant un état final f fixe, l'évolution de l'efficacité de transition $d_{\alpha \rightarrow f}(t)$ est entièrement due à l'évolution temporelle du paquet d'onde initial. L'efficacité de transition peut par exemple diminuer si le paquet d'onde initialement créé évolue vers des états électroniques trop faibles en énergie pour que la transition vers f soit possible (diminution de $|\langle \phi_f | \hat{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \phi_\alpha \rangle|^2$).

D'un point de vue expérimental, l'efficacité de transition est mesurée via la détection d'observables signatures de la population des états initial α ou final f . Il peut s'agir de photoélectrons, de fragments d'ions, d'espèces chargés stables, etc. C'est la mesure de ces observables en fonction du délai entre l'impulsion qui crée la dynamique et l'impulsion sonde qui permet d'accéder à la mesure de l'efficacité de transition, et ainsi à la mesure en temps réel de la dynamique du paquet d'onde créé par l'excitation.

Pour illustrer notre propos, prenons l'exemple d'une relaxation par couplage non-adiabatique. Le principe général d'une expérience pompe-sonde réalisée dans cette situation est représenté Fig.I.2. Lorsque la molécule absorbe un photon énergétique (ici XUV), des états excités D_x^* du cation sont peuplés et un paquet d'onde $|\Psi(t)\rangle$ est créé. Suite à l'excitation, le paquet d'onde va explorer les surfaces d'énergie potentielle du système et finalement mener à la création d'une observable notée ici Obs.1 (Fig.I.2.a). En supposant que la transition sonde est efficace à $t = 0$, alors cela se traduit par une forte diminution de l'Obs.1 et par l'augmentation d'une seconde observable (Obs.2) liée à l'état excité par la sonde D_x^{**} (Fig.I.2.b). Après un temps $t > 0$, le paquet d'onde initialement créé par l'XUV évolue et relaxe via une intersection conique. Ainsi, à un temps $t > 0$, l'amplitude du paquet d'onde dans l'état D_x^* ($a_n(t)$) diminue au profit d'une redistribution vers un état plus bas en énergie (Fig.I.2.c). Ainsi, la transition sonde entre états D_x^* et D_x^{**} est moins efficace car l'amplitude en D_x^* est plus faible. Cela se traduit par une réaugmentation de l'Obs.1 et une diminution de l'Obs.2. Le processus de sonde permet ainsi de

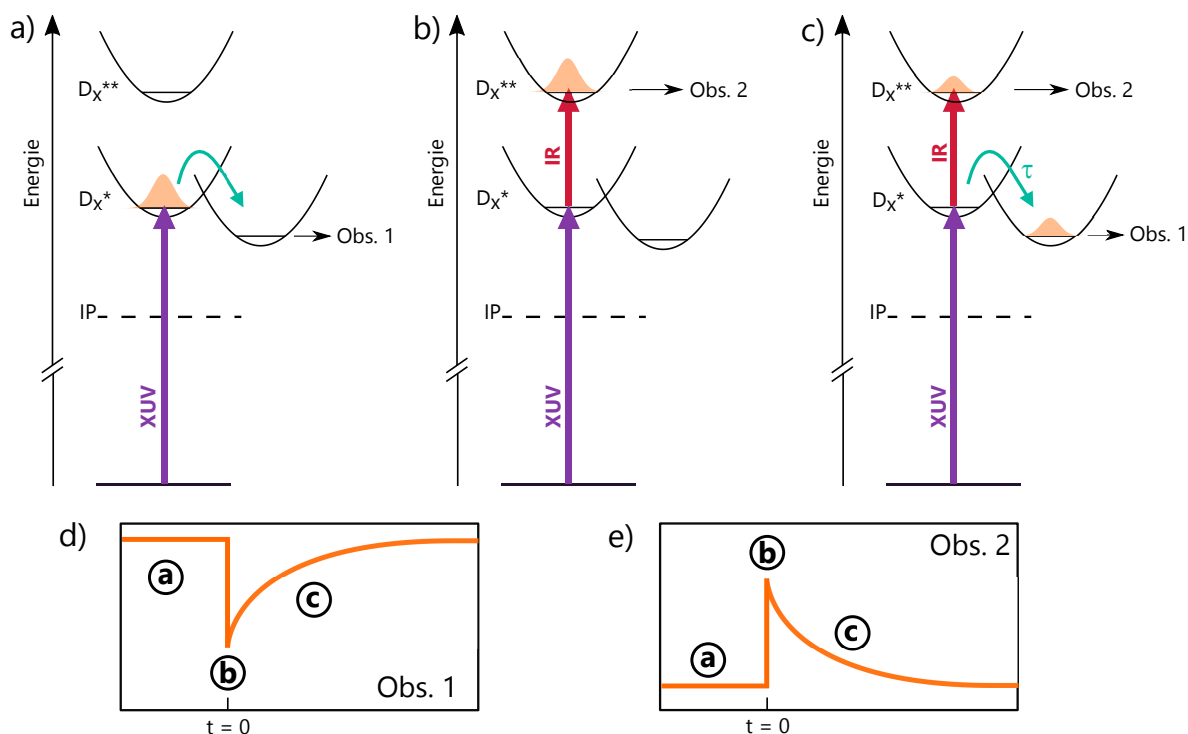


Figure II.2: a) Représentation schématique de la transition causée par absorption d'un photon XUV seul. b) Représentation schématique de la transition induite lorsque les impulsions XUV et IR sont recouvrées temporellement ($t = 0$). c) Représentation schématique de la répartition des populations à $t > 0$. d) Correspondance temporelle de la variation de la quantité d'observable Obs.1 en fonction du délai entre impulsions XUV et IR. La correspondance avec les étapes (a), (b) et (c) est également représentée sur le schéma. e) Même correspondance temporelle mais pour l'observable Obs.2.

sonder la relaxation de l'état initialement peuplé D_x^* . Le temps τ associé à cette relaxation est alors visible dans l'évolution temporelle des Obs.1 et Obs.2 comme représenté sur les Fig.I.2.d-e.

Il est important de noter que la production des observables peut nécessiter un temps bien supérieur ou inférieur aux dynamiques que l'on cherche à observer et que ces dernières ne sont pas nécessairement reliées à la dynamique étudiée. Prenons le cas de l'observable "photoélectrons", la dynamique mesurée via l'observation des photoélectrons n'est pas celle de l'ionisation qui a lieu en quelques dizaines ou centaines d'attosecondes comme nous l'avons vu dans le Chapitre I de cette thèse. De même, pour l'observable "fragment", la dynamique mesurée n'est pas nécessairement celle de la fragmentation qui a lieu généralement à des échelles de temps longues.

Nous venons donc de décrire les processus ultrarapides que nous cherchons à mesurer dans le cadre de ce chapitre, c'est-à-dire la relaxation du paquet d'onde créé lors de l'absorption d'un photon énergétique. En particulier, nous cherchons à comprendre le rôle des effets multiélectroniques sur la relaxation énergétique qui fait suite à l'ionisation d'une molécule complexe. Pour cela, nous utiliserons lors de nos expériences des énergies d'excitation de quelques dizaines d'eV qui nous permettront de peupler les états multiélectroniques du cation décrits en partie 1.2. Nous allons à présent décrire l'expérience qui permet de réaliser ces études dynamiques.

2 Expériences pour l'étude de dynamiques induites par XUV

La relaxation énergétique qui fait suite à l'excitation peut être suivie en temps réel grâce aux expériences pompe-sonde qui permettent d'initier une dynamique grâce à une première impulsion dite "pompe" et de sonder l'état de la molécule grâce à une seconde impulsion dite "sonde", décalée temporellement. Afin d'accéder aux premières étapes de la relaxation énergétique, il est nécessaire d'utiliser des impulsions ultracourtes à l'échelle femtoseconde. De plus, puisque nous nous intéressons aux états hautement excités du cation, il est nécessaire d'utiliser des impulsions suffisamment énergétiques pour mener à la création d'un cation hautement excité. Cela a été rendu possible par le développement des sources de génération de hautes harmoniques qui permettent d'accéder à des impulsions ultracourtes de la gamme énergétique de l'XUV. L'énergie de l'impulsion sonde va quant à elle déterminer notre fenêtre d'observation de la dynamique. Plus l'énergie sonde est importante, plus la sonde permet d'accéder à des états électroniques profonds de la molécule et plus la sonde devient locale. Dans le cadre de ce chapitre, nous utiliserons des impulsions IR, non-locales, afin de sonder la dynamique induite par l'absorption d'XUV.

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps décrire le dispositif expérimental qui a permis de réaliser ces expériences ainsi que les conditions expérimentales considérées dans ce chapitre. Dans un second temps, nous présenterons les résultats statiques d'interaction entre les molécules et le faisceau XUV. Cela nous permettra d'identifier les observables dont nous étudierons la dépendance temporelle par la suite.

2.1 Dispositif expérimental

2.1.1 Montage optique et détection

Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé pour les expériences de mesures de temps de photoémission présenté dans le Chapitre I de cette thèse. Nous utilisons une source laser femtoseconde amplifiée commerciale (Legend-Elite Duo - Coherent), délivrant des impulsions de 2 mJ d'une durée de 25 fs, à une cadence de 5 kHz. La puissance moyenne du faisceau est de 10 W et sa longueur d'onde est centrée autour 800 nm avec une largeur spectrale d'environ 40 nm. À l'entrée du montage optique, le faisceau IR est séparé en deux parties par un *beamsplitter* 50:50. La partie réfléchie correspondra au faisceau pompe et la partie transmise au faisceau sonde. Le faisceau pompe est focalisé dans une cellule de gaz rare par une lentille de 30 cm. L'intensité laser ($\sim 10^{14}$ W.cm⁻²) est alors suffisante pour générer un rayonnement XUV grâce au processus de génération de hautes harmoniques (voir Chapitre I.2.1). Les harmoniques basses sont ensuite filtrées grâce à un miroir en Nb₂O₅ ainsi qu'un filtre en aluminium qui permet de couper les harmoniques inférieures à l'harmonique 11. Le faisceau est focalisé au niveau du jet de gaz moléculaire par un miroir torique de focale 1 m. Le faisceau sonde quant à lui passe à travers une lame demi onde et un polariseur qui permettent de contrôler la puissance IR des impulsions. Une ligne à retard réfractive composée de deux prismes permet ensuite de contrôler le délai entre les impulsions en modifiant la quantité de verre traversée par l'IR. Le faisceau sonde est ensuite également focalisé au niveau du jet moléculaire par une lentille de focale 1 m. La recombinaison des deux faisceaux se fait grâce à un miroir troué qui permet d'obtenir une configuration colinéaire des deux faisceaux au niveau de la zone d'interaction. Les impulsions

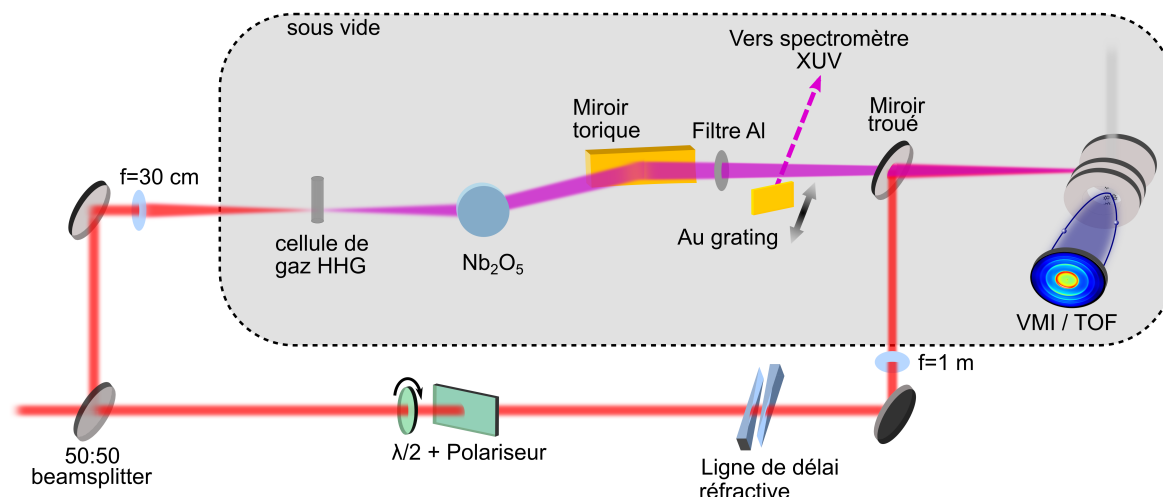


Figure II.3: Schéma expérimental pour la réalisation d'expériences pompe-sonde XUV-IR. Il s'agit d'un interféromètre de Mach-Zehnder composé d'un faisceau pompe (réfléchi) et d'un faisceau sonde (transmis). Le bras pompe est focalisé dans une cellule de gaz afin de générer les impulsions XUV. Le bras sonde est retardé par une ligne à retard réfractive. Les faisceaux sont recombinés par un miroir troué et focalisés sur un jet de gaz moléculaire. Le résultat de l'interaction est détecté par temps de vol. Une description plus détaillée du montage est donnée dans le texte principal.

peuvent alors interagir avec les molécules en phase gazeuse. Le produit de l'interaction est détecté par un spectromètre VMI composé de trois électrodes : *reppeler*, *extractor* et une électrode mise à la masse [Eppink and Parker, 1997]. En utilisant un rapport de tension entre *reppeler* et *extractor* de 2, le spectromètre permet de fonctionner en temps de vol (TOF, de l'anglais *Time-Of-Flight*). En fonction de leur rapport masse sur charge, les ions créés lors de l'interaction avec le laser ne se propage pas à la même vitesse et n'arrivent donc pas au même instant sur le détecteur. Cela permet de trier les ions détectés par leur rapport masse sur charge. Grâce à ce dispositif, il est ainsi possible d'obtenir le spectre de masse des ions produits lors de l'interaction en molécules neutres et impulsion laser.

L'étude de dynamiques ultrarapides par un schéma pompe-sonde nécessite de définir des observables qui nous permettront de suivre en temps réel ces dynamiques. Dans le cadre de ce chapitre, nous mesurerons les ions résultant de l'interaction entre molécules neutres et impulsions laser. Nous verrons en partie 2.2 et 2.3 quels ions seront étudiés en particulier. Pour suivre les dynamiques, il est donc nécessaire d'enregistrer un spectre de masse pour différentes valeurs de délai entre les impulsions pompe et sonde. La variation temporelle de la quantité d'ions détectée est alors l'image de la dynamique induite par absorption XUV et sondée par l'IR.

En fonction de la gamme de délais considérée, il est possible d'observer différents types de dynamique. Dans notre cas, nous cherchons à étudier les premiers instants de la relaxation énergétique qui prennent place à des échelles femtosecondes. Ainsi, les expériences résolues en temps que nous avons réalisé ont été faites en faisant varier le délai entre les impulsions pompe et sonde de typiquement -200 fs à 400 fs par pas de 10 fs. Cela permet d'accéder à des dynamiques de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes.

En enregistrant un spectre de masse moyenné pendant environ 5 s pour chaque pas temporel, on peut alors reconstruire la variation temporelle des ions. On notera que les expériences sont également réalisées pour plusieurs aller-retour de la ligne à retard ce qui permet d'augmenter la

statistique de chaque mesure. Des spectres de masse sont également enregistrés pour l'absorption d'XUV seul (S_{XUV}), d'IR seul (S_{IR}) et sans interaction laser (S_{OFF}) afin d'isoler le signal différentiel suivant :

$$S(t) = S_{exp}(t) - S_{XUV} - S_{IR} + S_{OFF}, \quad (\text{II.2.1})$$

avec $S_{exp}(t)$ le signal expérimental mesuré en fonction du délai t . Un signal dépendant du temps $S(t)$ peut ensuite être obtenu pour un ion ou un groupe d'ions en particulier en intégrant le signal en masse sur un intervalle fixe. En utilisant cette procédure, on peut alors accéder à la variation de différentes observables (ici des ions) en fonction du délai entre les impulsions.

Nous allons à présent définir les paramètres expérimentaux qui seront considérés lors de la description de nos résultats.

2.1.2 Conditions expérimentales

Les expériences sont réalisées sur deux catégories de molécules, les PAHs ainsi que les diamantoides. Les PAHs correspondent à des structures carbonées de symétrie planaire tandis que les diamantoides correspondent à de petites cages de carbone en trois dimensions. En fonction de la pression partielle de la molécule considérée, celles-ci sont produites en phase gazeuse par simple différence de pression entre l'échantillon et la chambre à vide ($10^{-7/8}$ mbar), ou grâce à un four placé à l'intérieur de la chambre à vide qui permet de chauffer les molécules jusqu'à leur température de sublimation. Les valeurs des températures de sublimation dans le vide des molécules sont représentées dans le tableau I.1. Les structures des différentes molécules ainsi que leurs potentiels de première (IP_1) et deuxième (IP_2) ionisations y sont également notés. Seules les molécules d'adamantane et de naphthalène sont naturellement sublimées à température ambiante, les autres molécules sont produites grâce au four. Nous noterons que l'utilisation d'un four rend les expériences particulièrement compliquées à réaliser en fonction des molécules. En effet, la production de molécules en phase gazeuse est difficile à contrôler avec un four. Plusieurs étapes de test sont nécessaires afin de déterminer la température permettant d'obtenir la meilleure efficacité de production, sans pour autant sublimer l'échantillon trop rapidement. Les expériences réalisées sur le tétracène et le pentacène ont été particulièrement difficile à réaliser en raison d'une évaporation très rapide de l'échantillon solide. Les expériences réalisées sur ces deux molécules ont rarement pu être réalisées au-delà d'une quarantaine de minutes.

Afin d'étudier les dynamiques ultrarapides induites par l'XUV dans ces molécules, nous utilisons le processus de génération HHG afin de produire des impulsions XUV ultracourtes qui seront utilisées dans nos expériences. Quatre distributions d'énergies spectrales différentes seront utilisées. Leur spectre HHG sont représentés Fig.I.4. Le spectre bleu représenté Fig.I.4.a est obtenu par génération HHG dans le xénon (Xe) à une pression d'environ 10 mbars et pour lequel les conditions optiques ont été réglées de sorte à optimiser la production des harmoniques 13 et 15. Le spectre rouge représenté Fig.I.4.b est également obtenu par génération HHG dans le xénon à une pression d'environ 10 mbar. Cette fois-ci, les conditions optiques ont été réglées de sorte à optimiser le flux total de photons. Les spectres noir et vert représentés I.4.c-d correspondent respectivement à une génération dans 19 mbar de krypton (Kr) et 30 mbar d'argon (Ar). Quel que soit le gaz utilisé, les impulsions sont filtrées par une filtre en aluminium de 200 nm afin d'éliminer les harmoniques basses et l'IR résiduel de la génération. Nous noterons que les énergies XUV considérées dans nos expériences sont toutes supérieures d'au

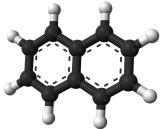
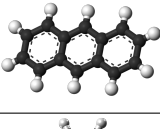
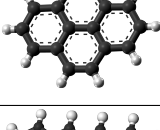
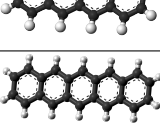
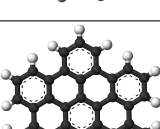
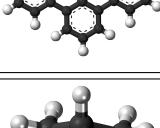
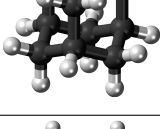
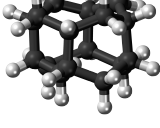
	Molécule	Formule chimique	Structure	Température de sublimation	IP ₁	IP ₂
Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)	Naphtalène	C ₁₀ H ₈		< T° ambiante	7.80 eV	20.99 eV
	Anthracène	C ₁₄ H ₁₀		90°C	7.09 eV	18.95 eV
	Pyrène	C ₁₆ H ₁₀		120°C	7.14 eV	18.92 eV
	Tétracène	C ₁₈ H ₁₂		210°C	6.55 eV	17.34 eV
	Pentacène	C ₂₂ H ₁₄		290°C	6.16 eV	16.18 eV
	Coronène	C ₂₄ H ₁₂		240°C	7.08 eV	17.80 eV
	Hexabenzocoronène (HBC)	C ₄₂ H ₁₈		450°C	6.79 eV	16.15 eV
Diamantoides	Adamantane	C ₁₀ H ₁₆		< T° ambiante	9.2 eV	23.9 eV
	Diamantane	C ₁₄ H ₂₀		80°C	8.8 eV	inconnu

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des caractéristiques des systèmes étudiés dans le cadre de ce chapitre. Leurs structures, potentiels de première (IP₁) et deuxième (IP₂) ionisations ainsi que leurs températures de sublimation sont représentés. Les températures ont été déterminées expérimentalement. "T° ambiante" indique une sublimation à température ambiante. Les IP₁ et IP₂ des PAHs sont les potentiels d'ionisation verticale extraits de [Mallocci et al., 2007]. Pour les diamantoides, les potentiels sont déterminés expérimentalement par [Lenzke et al., 2007] et [Maclot et al., 2020].

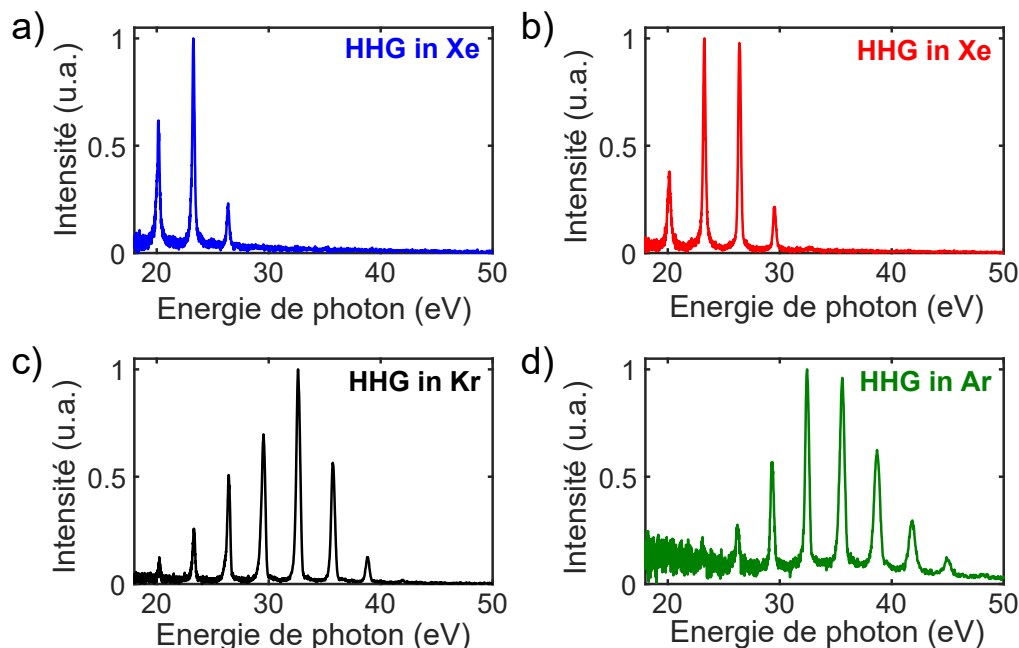


Figure II.4: Spectres HHG obtenus pour différents gaz de génération et différentes conditions d'optimisation. Tous les spectres sont obtenus en filtrant l'impulsion générée par HHG avec un filtre en aluminium. a) génération dans le xénon avec optimisation des harmoniques 13 et 15. b) génération dans le xénon avec optimisation du flux total de photons. c) génération dans le krypton. d) génération dans l'argon.

moins 10 eV au potentiel d'ionisation des molécules étudiées et sont également légèrement supérieures au potentiel de double ionisation (voir tableau I.1). Cela signifie que l'absorption d'XUV mène à la production de cations hautement excités et également à la production de dications. À ces énergies, le caractère multiélectronique de l'excitation est important, comme vu dans la partie 1.2. Pour sonder la dynamique induite par l'absorption d'XUV, nous utiliserons des impulsions IR d'intensités allant de 1 à 12 TW.cm⁻². Chaque expérience est réalisée pour différentes conditions XUV et IR afin de vérifier que les dynamiques observées ne dépendent pas du processus de sonde et que la dynamique est créée par une excitation non résonnante.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'interaction entre les molécules neutres et les impulsions XUV d'un point de vue statique. Cela nous permettra d'identifier les observables pertinentes pour l'étude des dynamiques ultrarapides dans ces molécules. Nous allons d'abord décrire l'interaction entre impulsions XUV et PAHs avant de décrire le cas de l'interaction XUV et diamantoïdes.

2.2 Interaction entre PAHs et rayonnement XUV

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux résultats obtenus sur les PAHs. En l'absence de faisceau XUV, les molécules neutres produites par sublimation ne peuvent pas être détectées. En effet, la méthode temps de vol permet de détecter uniquement les espèces chargées. Lorsque les PAHs absorbent un photon XUV de plusieurs dizaines d'eV, ils peuvent être ionisés et éventuellement fragmenter en plus petits ions. Les spectres de masse obtenus pour l'interaction

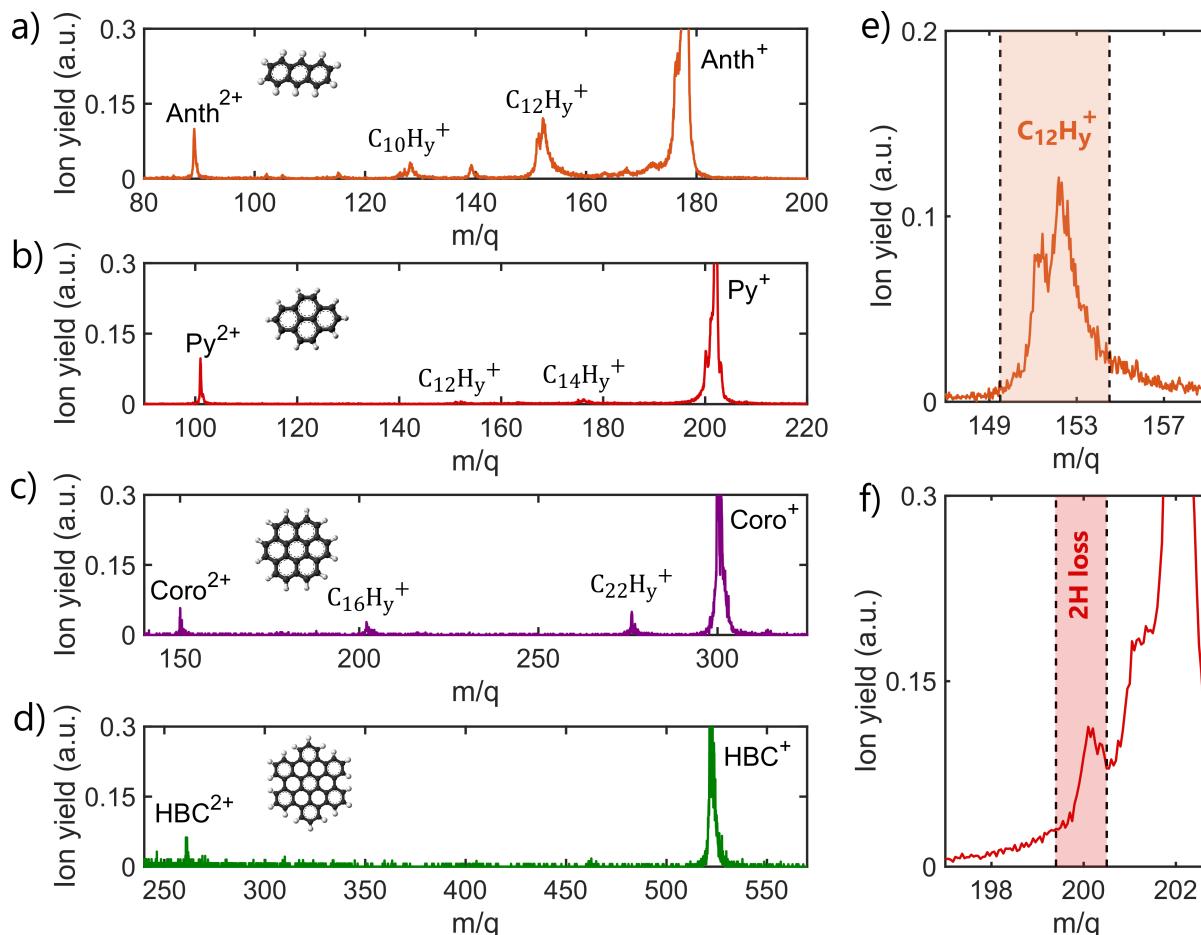


Figure II.5: Spectres de masse obtenus suite à l'interaction entre le faisceau XUV et (a) l'anthracène, (b) le pyrène, (c) le coronène et (d) l'HBC. Les pics majoritaires sont identifiés sur les spectres correspondants. e) zoom sur le groupement $C_{12}H_y^+$ de l'anthracène et représentation de la zone d'intégration du signal pour les groupements $C_nH_y^+$. f) zoom sur la perte de 2H du pyrène et représentation des bornes d'intégration correspondant à cet ion.

de l'XUV et de quatre des PAHs étudiés sont représentés Fig.I.5.a-d. On remarque alors que pour tous les PAHs l'absorption d'XUV mène non seulement à la simple ionisation de la molécule neutre mais également à la double ionisation. Cette observation est cohérente avec les valeurs des IPs de chaque molécule (voir tableau I.1) et en considérant des énergies de photon de minimum 20 eV (voir Fig.I.4). On remarque également la production de fragments chargés de type $C_nH_y^+$ correspondant à la perte de groupements neutres C_mH_x . Ce schéma de fragmentation est commun à tous les PAHs [Ekern et al., 1998]. Les fragments $C_nH_y^+$ correspondent à des fragments statistiques étudiés dans plusieurs expériences montrant qu'ils sont produits suite à une redistribution d'énergie vibrationnelle intramoléculaire (IVR, de l'anglais *Intramolecular Vibrational energy Redistribution*) qui a lieu dans le monocation excité [West et al., 2018]. Bien que le schéma de fragmentation soit similaire pour tous les systèmes étudiés, la quantité de fragments produits diminue avec la taille de la molécule. En effet, les fragments sont particulièrement abondants dans l'anthracène puis deviennent quasiment inexistantes pour l'HBC. Cela s'explique par la stabilité grandissante des PAHs avec leur taille.

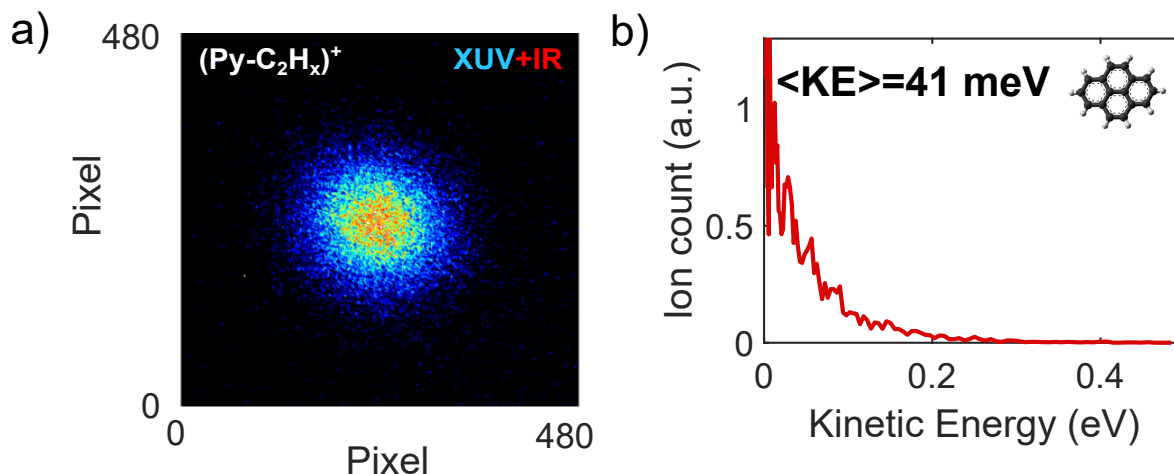


Figure II.6: a) Image VMI brute des ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$ provenant de l'interaction entre pyrène et faisceaux XUV et IR. b) Énergie cinétique des ions $(\text{Py-C}_2\text{H}_x)^+$.

Afin de vérifier la nature statistique de la fragmentation observée, nous avons procédé à une expérience permettant de mesurer l'énergie cinétique des fragments produits lors de l'interaction. Cette expérience est réalisée en utilisant le mode de détection VMI [Eppink and Parker, 1997], décrit dans le Chapitre I de cette thèse. Grâce à ce mode, il est possible de mesurer le vecteur vitesse des particules chargées créées au niveau de la zone d'interaction. Dans le Chapitre I, nous avons mentionné l'utilisation du VMI pour la détection des photoélectrons. Ici, nous utilisons le VMI pour la détection d'ions. En particulier, il est possible de sélectionner un rapport masse sur charge (m/q) précis afin de détecter la distribution des vecteurs vitesses d'un ion précis. La Fig.I.6.a représente une image VMI brute obtenue en sélectionnant l'ion correspondant à la perte de C_2H_x dans le pyrène, créé suite à l'interaction entre des molécules de pyrène et les faisceaux XUV et IR. Plusieurs étapes d'analyse, notamment une étape d'inversion d'Abel permettant de reconstruire la sphère 3D des distributions de vitesse et une étape de calibration en énergie (voir Chapitre I.3.2), permettent d'extraire de cette image la distribution en énergie cinétique des ions représentée Fig.I.6.b. On remarque alors que les énergies cinétiques sont de l'ordre de quelques dizaines de meV. Des valeurs similaires sont obtenues pour les autres fragments. Ces énergies cinétiques sont des énergies typiques de fragmentation statistique. En effet, lors d'une fragmentation statistique on s'attend à ce que des fragments soient majoritairement produits dès que l'énergie interne de la molécule dépasse le seuil de fragmentation, produisant ainsi des fragments de faible énergie cinétique par émission thermique. La probabilité d'émission d'un fragment statistique est donc maximale autour de son seuil de fragmentation et cela correspond à l'émission de fragments dont l'énergie cinétique est piquée autour de 0 meV.

En conclusion, nos expériences nous permettent d'accéder à deux types d'observables dont nous étudierons la dépendance temporelle : le dication stable ($2+$) et les fragments statistiques issus du monocation excité (groupements C_nH_y^+ ou perte de 2H). On notera que le dication est observé pour tous les PAHs étudiés. Pour les fragments, seule la perte de 2H est observée pour tous les PAHs. Les plus petits fragments correspondant aux groupes d'ions C_nH_y^+ sont principalement détectés dans l'anthracène, le pyrène (Fig.I.5.a-b) ainsi que le naphthalène, le tétracène et le pentacène (non représentés ici).

Lors de l'étude temporelle, nous nous intéresserons à ces deux types d'observables, les espèces doublement chargées et les fragments provenant du simplement chargé. Afin d'étudier la variation de ces ions en fonction du délai entre les impulsions, il sera nécessaire d'intégrer les spectres de masse sur une gamme de masse donnée. Dans le cas d'un rapport masse sur charge précis (dication ou perte de 2H), l'intégration se fera en considérant le rapport m/q et en intégrant le signal sur un intervalle de masse de ± 0.5 . L'exemple pour la perte de 2H du pyrène est donné Fig.I.5.f, la zone surlignée représentant l'intervalle d'intégration. Dans le cas d'un groupe d'ions, comme les groupements $C_nH_y^+$, la résolution en masse est souvent trop faible et nous considérerons le groupe dans son ensemble. L'intégration se fera donc comme représenté Fig.I.5.e par la zone surlignée.

Nous venons donc d'identifier deux types d'observables pour l'étude des dynamiques ultrarapides, l'une nécessitant le franchissement du potentiel de seconde ionisation et l'autre provenant de la fragmentation statistique du monocation. Au-delà de la différence de dimension, les PAHs et les diamantoïdes sont des classes de molécules semblables, correspondant à des hydrocarbures. Nous allons à présent déterminer si les observables accessibles lors des expériences sur les diamantoïdes sont semblables ou non à celles dont nous venons de discuter.

2.3 Interaction entre diamantoïdes et rayonnement XUV

L'expérience est réalisée sur les deux plus petits diamantoïdes : l'adamantane et le diamantane. Les énergies de photons XUV utilisées pour réaliser l'expérience sont suffisantes pour ioniser les deux molécules (voir tableau I.1 et Fig.I.4) et créer des cations dont l'énergie interne vaut une dizaine d'eV. Nous allons également voir que ces deux molécules peuvent être doublement ionisées par les photons XUV s'ils sont suffisamment énergétiques.

Les spectres de masse correspondant à l'interaction de l'adamantane avec les rayonnements IR ou XUV sont représentés Fig.I.7. La courbe noire représente le produit d'interaction entre l'adamantane et un faisceau IR d'intensité 5.5 TW.cm^{-2} . Les courbes bleue et rouge représentent respectivement l'interaction de l'adamantane avec un faisceau XUV d'énergie centrée autour de 17-23 eV ou 30-33 eV. On remarque alors un motif de fragmentation commun qui correspond à la création d'ions $C_nH_y^+$ correspondant à la perte de fragments neutres. Ce motif de fragmentation est similaire à celui observé dans le cas des PAHs.

Des expériences de CID (de l'anglais *Collision Induced Dissociation*) [Aubry et al., 1998] ainsi que des expériences réalisées en *electron impact* [Bouwman et al., 2018] permettent d'obtenir un motif de fragmentation similaire dans l'adamantane. Lors d'une expérience CID, l'énergie cinétique des ions est convertie en énergie interne par les collisions successives et mène à la fragmentation des liaisons les plus faibles. Ainsi les fragments observés en CID correspondent à des fragments statistiques. En comparant les expériences CID à nos résultats, on peut alors identifier quels fragments sont issus de la fragmentation statistique du cation qui fait suite à l'ionisation XUV (énergie interne d'une dizaine d'eV). Les fragments statistiques majoritaires observés en CID sont les masses $C_6H_y^+$ ($m/q \approx 79$) et $C_7H_y^+$ ($m/q \approx 93$). Ces mêmes masses sont majoritaires dans notre spectre de masse correspondant à l'absorption d'IR (courbe noire). Au vue des intensités IR mise en jeu, cette expérience est similaire à une expérience MPI (de l'anglais, *Multi Photon Ionisation*) qui permet également de produire des fragments statistiques.

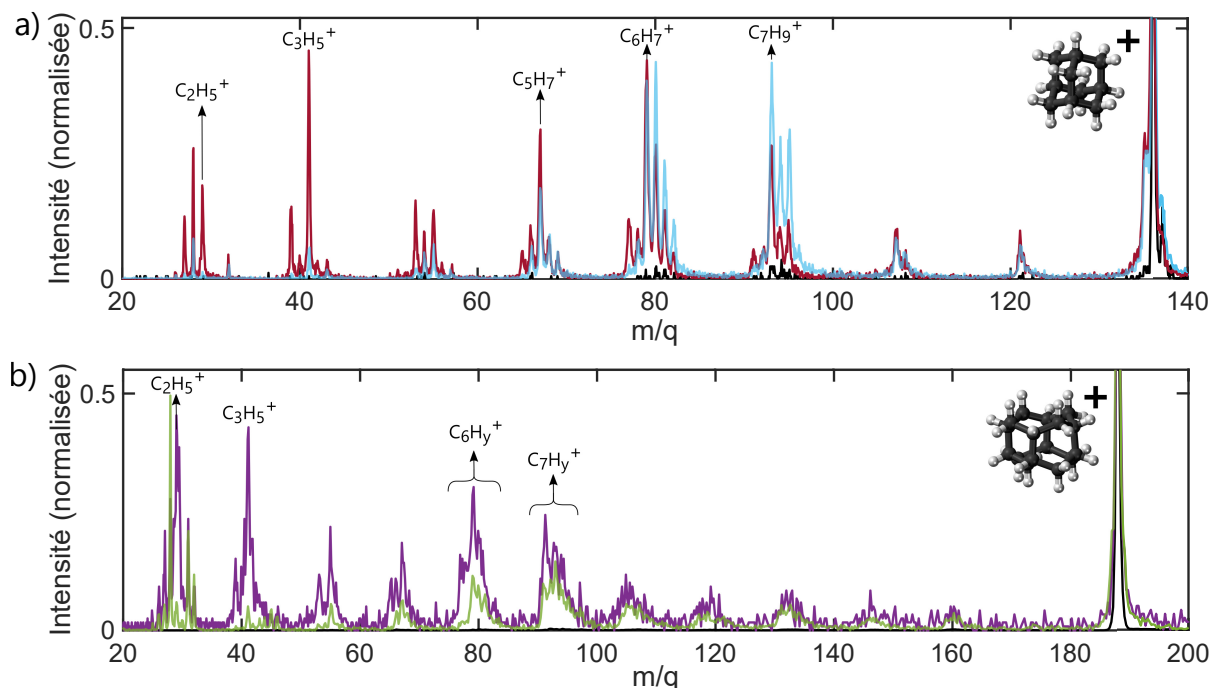


Figure II.7: a) Spectre de masse obtenu suite à l'interaction de l'adamantane avec le faisceau IR seul (courbe noire), un faisceau XUV dont l'énergie est centrée autour de 17-23 eV (courbe bleue) ou un faisceau XUV dont l'énergie est centrée autour 30-33 eV (courbe rouge). b) Spectre de masse obtenu suite à l'interaction du diamantane avec le faisceau IR seul (courbe noire), un faisceau XUV dont l'énergie est centrée autour de 20-23 eV (courbe verte) ou un faisceau XUV dont l'énergie est centrée autour 33-39 eV (courbe violette). Les spectres de masse sont normalisés par rapport à la quantité de molécules ionisées une fois.

Cela confirme la nature statistique de ces deux groupes de masses $C_6H_y^+$ et $C_7H_y^+$. Ces pics majoritaires sont également observés suite à l'absorption de photons XUV d'énergie centrée autour de 17-23 eV (courbe bleue). À ces énergies de photons, il est difficile de doubler ioniser l'adamantane dont l' IP_2 vaut 23.9 eV (tableau I.1). Ainsi, nous pouvons associer ces deux groupes de fragments comme étant majoritairement issus de la fragmentation statistique du cation excité.

Lorsque l'énergie de photon dépasse le seuil de double ionisation (30-33 eV, courbe rouge), le motif de fragmentation reste le même mais les fragments majoritaires changent. Nous noterons qu'aucune quantité significative de la masse correspondant au dication stable ($m/q = 68$) n'est observée. Cela signifie que le dication est instable et fragmente. En effet, on observe l'apparition de nouveaux pics aux masses plus petites. Le pic majoritaire détecté correspond à présent à la masse $m/q = 41$ ($C_3H_5^+$), détecté en très faible quantité à basse énergie de photon. Ce fragment a été identifié comme un canal de fragmentation spécifique du dication [Maclot et al., 2020]. Ainsi, avec l'augmentation de l'énergie de photon, les faibles masses deviennent majoritaires et correspondent principalement à la fragmentation du dication. Leur détection est donc le signe de la production d'un dication instable. Ainsi, de manière similaire au cas des PAHs, on peut identifier des observables propres à la création du dication (faibles masses) et des observables correspondant à la fragmentation statistique du cation excité.

Dans le cas du diamantane, très peu d'études ont été menées sur la molécule ionisée [Waltman and Ling, 1980]. À notre connaissance, son potentiel de double ionisation reste inconnu et aucune étude sur la photostabilité du dication n'a été menée. En revanche, on peut supposer que l' IP_2 du diamantane devrait être similaire à celle de l'adamantane (c'est-à-dire 23.9 eV) en raison de la similarité des molécules.

Les spectres de masse correspondant à l'interaction de l'adamantane avec les faisceaux IR ou XUV sont représentés Fig.I.7.b. On remarque alors que pour une même intensité IR que l'adamantane (5.5 TW.cm^{-2}), aucun motif de fragmentation n'est obtenu (courbe noire), indiquant ainsi que le diamantane semble être plus stable que l'adamantane. Suite à l'interaction avec un faisceau XUV d'énergie centrée autour de 20-23 eV (courbe verte), le même motif de fragmentation que l'adamantane et les PAHs est observé. En effet, on remarque l'apparition de masses correspondant aux groupes $C_nH_y^+$. En particulier, le motif de fragmentation observé dans le diamantane à ces énergies de photon est similaire au motif obtenu lors d'expériences *electron impact* réalisées sur le diamantane [Waltman and Ling, 1980]. Les mêmes pics majoritaires aux masses $C_7H_y^+$ ($m/q \approx 93$) sont observés. Cela signifie que le spectre obtenu avec 20-23 eV est similaire à celui d'un spectre de fragmentation statistique et indique que ces fragments proviennent de la fragmentation du cation excité. Ainsi, les énergies 20-23 eV semblent inférieures au potentiel de seconde ionisation du diamantane.

Lorsque l'on augmente l'énergie des photons jusqu'à 33-39 eV, un nombre significatif de pics apparaît aux faibles masses (courbe violette). Notamment, nous observons que les fragments $m/q = 29$ ($C_2H_5^+$) and 41 ($C_3H_5^+$) deviennent majoritaires. Ces fragments ont été identifiés comme provenant de la fragmentation en deux ou trois morceaux du dication dans le cas de l'adamantane. On peut alors supposer que, de manière analogue au cas de l'adamantane, les fragments observés aux faibles masses sont la signature de la création d'un dication instable.

Nous avons donc identifié deux types d'observables communes à tous les systèmes étudiés dans le cadre de ce chapitre : une observable qui traduit la double ionisation de la molécule (le dication pour les PAHs et les fragments de faibles masse pour les diamantoïdes) ainsi qu'une observable associée à la dissociation statistique du cation excité (les groupements $C_nH_y^+$). Lors de la réalisation des expériences résolues en temps, nous allons voir que deux dynamiques ultrarapides différentes se distinguent. L'une est observée dans toutes les observables tandis que l'autre est observée uniquement dans ceux issus de la fragmentation statistique du cation excité. Nous allons d'abord nous focaliser sur l'étude des observables liées à la création du dication. Cela permettra de se concentrer sur la compréhension d'une seule dynamique dans un premier temps. Nous étudierons ensuite la dépendance temporelle des observables liées à la fragmentation statistique du cation excité qui contient des informations sur les deux dynamiques. En particulier, nous montrerons que la dynamique commune à toutes les observables est une dynamique de relaxation électronique tandis que la dynamique observée uniquement dans les fragments issus du cation est une dynamique vibrationnelle.

3 Relaxation électronique : effets multiélectroniques

Nous allons dans un premier temps nous focaliser sur l'étude des dynamiques ultrarapides observées via la mesure d'observables signatures de la création du dication. Dans le cas des PAHs il s'agira simplement de mesurer la quantité de dication stable en fonction du délai pompe-sonde. En revanche, dans le cas des diamantoïdes, il s'agira d'étudier la variation de petits ions, identifiés comme provenant du dication instable. En particulier, nous nous focaliserons pour les deux systèmes sur l'étude de l'évolution de la quantité de $C_3H_y^+$ en fonction de délai XUV-IR.

La détection de ces observables est conditionnée par le franchissement du potentiel de seconde ionisation. Ainsi, l'étude de ces observables nous permettra d'accéder aux dynamiques des états excités du cation dont l'énergie se situe juste en dessous du seuil de second ionisation. Ces états présentent un fort effet multiélectronique et nous allons voir que ce sont les effets de la corrélation électronique qui régissent les premières étapes de la relaxation électronique.

Nous noterons que les résultats obtenus quant aux premières étapes de la relaxation énergétique observée dans les dications du naphthalène, de l'anthracène et du pyrène ont déjà fait l'objet d'une publication par notre groupe quelques années avant le début de cette thèse [Marciniak et al., 2015]. Dans le cadre de cette thèse, nous rajoutons de la statistique à ces résultats mais surtout de nouvelles mesures obtenues dans les diamantoïdes ainsi que dans les PAHs de plus grande taille. Nous verrons par la suite que c'est l'extension de ces expériences à des systèmes de plus grande taille et à des classes de molécules différentes qui permet de mieux comprendre l'origine physique de la relaxation énergétique.

3.1 Étude de la relaxation non-adiabatique

En mesurant la quantité d'observable signature de la création de dication en fonction du délai entre les impulsions XUV et IR, on remarque alors une tendance commune à tous les systèmes étudiés. Les signaux dépendants du temps obtenus pour un PAH (le pyrène) et un diamantoïde (l'adamantane) sont représentés Fig.I.8.b-c. On observe une forte augmentation du signal au niveau du délai zéro suivie d'une diminution progressive du signal. L'évolution temporelle du signal peut être décrite par la convolution d'une gaussienne, représentant la corrélation croisée des impulsions XUV et IR, ainsi qu'une exponentielle décroissante :

$$S(t) = A_{Xco} \times \exp\left(-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\sigma_{Xco}}\right)^2\right) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{decay} \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{step} \right) \right] \quad (\text{II.3.1})$$

avec A_{Xco} , A_{decay} et A_{step} les amplitudes de la corrélation croisée, de l'exponentielle décroissante et de la marche entre temps négatifs et positifs, σ_{Xco} la largeur de la corrélation croisée directement reliée aux largeurs temporelles des impulsions utilisées dans l'expérience, $\theta(t - t_0)$ la fonction Heaviside et τ_{decay} la constante de temps associée à la décroissance exponentielle du signal.

En réalisant une procédure d'ajustement des données expérimentales par l'équation I.3.1, il est possible d'extraire la constante de temps τ_{decay} associée à la dynamique. Les valeurs obtenues pour le pyrène et l'adamantane sont représentées Fig.I.8.d-e en fonction de l'intensité de la sonde IR. Chaque point correspond au résultat de l'ajustement d'une mesure expérimentale donnée,

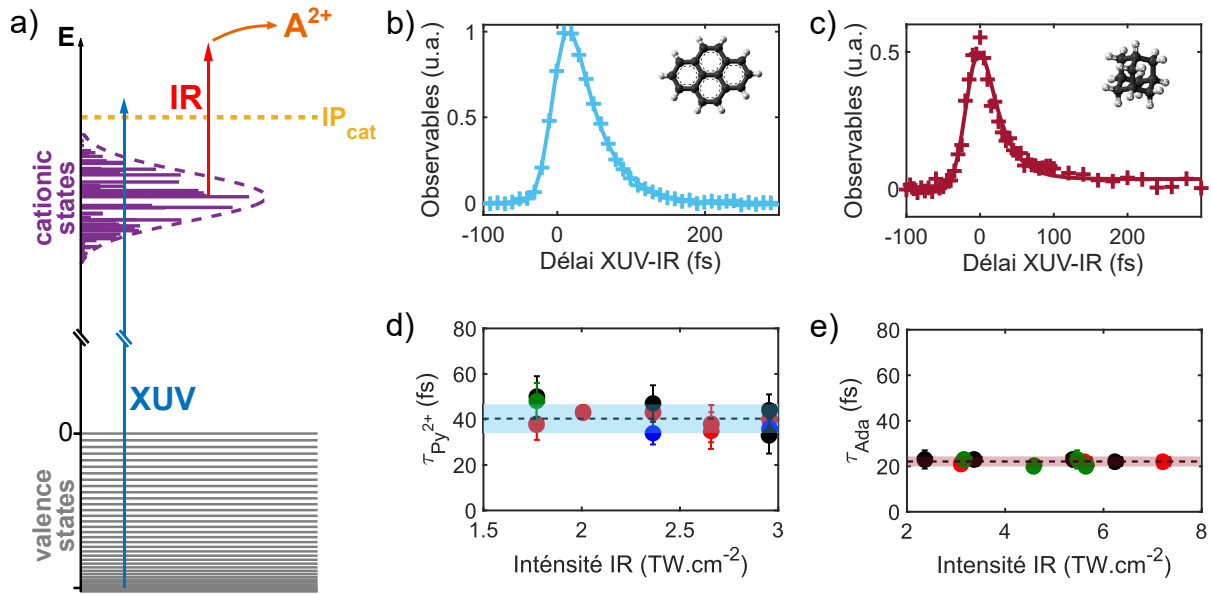


Figure II.8: a) Schéma pompe-sonde XUV-IR montrant l'étude de la relaxation des bandes de corrélation représentées en violet. b) Signal dépendant du temps du dication stable du pyrène. c) Signal dépendant de la masse $C_3H_3^+$, signe de la formation du dication de l'adamantane. d) Constantes de temps associées au signaux dépendant du temps du pyrène. e) Constantes de temps associées au signaux dépendant du temps de l'adamantane. Les couleurs des points représentent le spectre HHG utilisé pour réaliser l'expérience (voir Fig.I.4 pour la correspondance en énergie).

effectuée avec une impulsion pompe correspondant aux spectres d'harmoniques représentés Fig.I.4.a (bleu, 20-23 eV), Fig.I.4.b (rouge, 23-26 eV), Fig.I.4.c (noir, 26-36 eV) ou Fig.I.4.d (vert, 33-38 eV). Ces études en dépendance énergétique de la pompe et d'intensité de la sonde permettent de déduire que notre résultat ne dépend pas du processus de sonde et que la dynamique induite par l'absorption XUV ne provient pas d'une excitation résonante.

Comme nous l'avons vu lors de notre discussion sur le processus de sonde (partie 1.3), cette dynamique correspond à la relaxation électronique des états initialement excités par l'XUV qui, dans notre cas, correspondent à des états du cation hautement excités. Le schéma de principe de l'expérience pompe-sonde est représenté Fig.I.8.a. Suite à l'absorption de l'XUV, des bandes d'états au caractère multiélectronique fort sont peuplées (voir partie 1.2). Ces bandes sont ce que l'on appelle des *correlation bands* (CBs) dont l'existence même provient de la corrélation électronique [Cederbaum et al., 1986]. D'un point de vue énergétique, les CBs se situent juste en dessous du seuil de second ionisation (IP_{cat}). Ainsi, l'absorption d'un photon IR au délai zéro (recouvrement temporel des impulsions XUV et IR) permet de franchir le seuil de seconde ionisation. Cela se traduit alors par une augmentation de la quantité de dication créé, qui peut mener à des échelles plus longues à la formation d'un dication stable ou de fragments provenant du dication. Après un temps τ_{decay} , la population des CBs relaxe vers des états électroniques plus faibles en énergie qui ne peuvent plus mener à la création de dication. Ainsi, la constante de temps τ_{decay} mesurée ici correspondent à la relaxation électronique des CBs.

La même tendance étant observée pour tous les signaux issus du dication de toutes les molécules étudiées, il est possible d'extraire une valeur de τ_{decay} pour chaque molécule. Les valeurs moyennes obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

	Molécule	τ_{decay}
PAH	Naphtalène	27±4 fs
	Anthracène	37±6 fs
	Pyrène	40±6 fs
	Tétracène	41±6 fs
	Pentacène	46±7 fs
	Coronène	51±7 fs
	HBC	59±11 fs
Dia	Adamantane	22±2 fs
	Diamantane	25±7 fs

Tableau II.2: Constantes de temps de la relaxation des CBs pour chaque molécule étudiée.

Ces valeurs correspondent aux valeurs moyennées sur plusieurs expériences réalisées à différentes conditions IR et XUV. On remarque alors que ces valeurs de temps de relaxation des CBs semblent augmenter avec la taille de la molécule. Afin de comprendre cette augmentation, nous avons cherché à comprendre plus en détails les propriétés physiques des bandes de corrélation. Pour cela, nous avons collaboré avec des théoriciens de l'Université d'Heidelberg et nous avons pu développer un modèle basé sur une analogie avec la physique des solides afin de comprendre comment les bandes de corrélation influencent la relaxation des CBs. C'est ce que nous allons décrire à présent.

3.2 Loi d'échelle

Afin de visualiser la dépendance en taille des temps de relaxation des CBs, nous avons représenté les valeurs de τ_{decay} en fonction du nombre d'électrons de valence de la molécule. C'est ce qui est représenté Fig.I.9. On remarque alors bien une augmentation de τ_{decay} avec la taille pour chaque classe de molécule (PAHs en bleus et diamantoïdes en verts).

Pour comprendre l'évolution des temps de relaxation des CBs avec la taille de la molécule, il est nécessaire de s'intéresser aux propriétés de la molécule impactées par cette augmentation de taille. De manière évidente, et comme nous l'avons représenté sur la Fig.I.9, le nombre d'électrons de valence d'une molécule augmente avec sa taille lorsque l'on considère des molécules composées des mêmes atomes. Ainsi, la densité d'états de la couche de valence augmente également. Ce sont ces bandes de valence qui sont ionisées avec les énergies de photons considérées dans nos expériences. Ainsi, l'augmentation de la densité d'états de la couche de valence entraîne également une augmentation de la densité des états cationiques dont nous sondons la dynamique. En particulier, nous avons vu que les états sondés correspondent aux bandes de corrélation. D'après nos résultats expérimentaux, on peut donc supposer que l'augmentation de la densité des bandes de corrélation mène à un temps de relaxation plus long. Au-delà de la simple augmentation observée, on remarque en particulier que cette augmentation est non linéaire comme le montre la courbe violette représentée Fig.I.9. Cette non linéarité ne pouvait être observée avant l'obtention des résultats sur les PAHs de grande taille [Marciniak

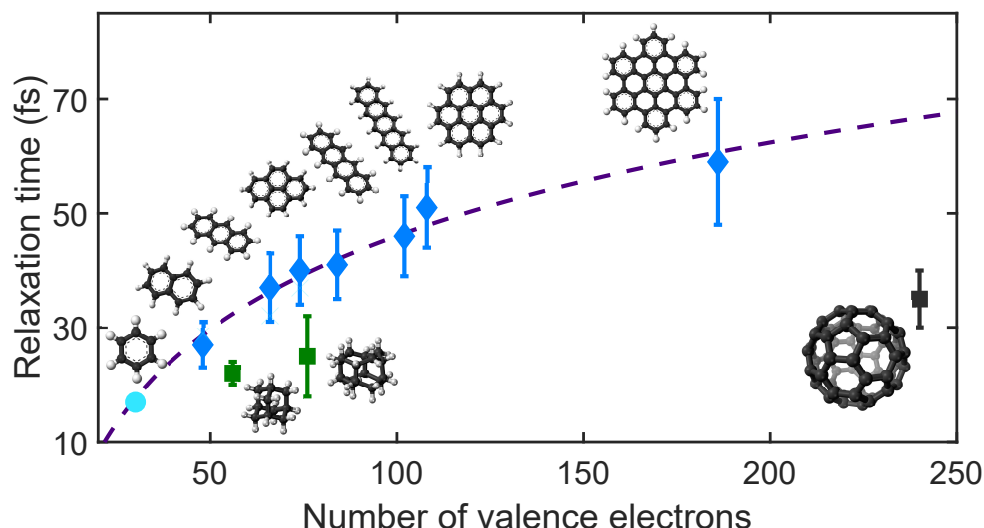


Figure II.9: Variation du temps de relaxation des CBs en fonction de la taille des molécules. Les points expérimentaux des PAHs sont représentés par des losanges bleus et ceux obtenus dans les diamantoïdes par des carrés verts. La courbe en tirets violets représente un ajustement logarithmique des points expérimentaux obtenus dans les PAHs.

et al., 2015]. De plus, nos mesures réalisées sur les diamantoïdes permettent de mettre en avant que la relaxation des bandes de corrélation ne semble pas uniquement sensible au nombre d'électrons de valence mais également à la classe de molécule considérée. En effet, pour un nombre d'électrons de valence similaire, le temps de relaxation des CBs des diamantoïdes est plus faible que celui des PAHs. Ainsi, ce temps pourrait également être sensible à la dimension de la molécule considérée, les diamantoïdes ayant une structure 3D tandis que les PAHs ont une structure 2D.

Afin de mieux comprendre le comportement de cette loi d'échelle, nous avons collaboré avec Victor Despré et Alexander Kuleff, de l'Université d'Heidelberg, qui ont effectué des calculs de spectres de photoionisation dans les plus petits PAHs. À partir des conclusions de ces calculs, nous avons pu développer un modèle basé sur la physique des solides qui permet d'expliquer la dépendance en taille des temps de relaxation des CBs.

3.2.1 Calculs théoriques de spectres de photoionisation

Afin d'étudier le rôle de la densité d'états des CBs, nous avons procédé à une étude théorique de l'ionisation des trois plus petits PAHs : le naphthalène, l'anthracène et le pyrène. Les calculs ont été réalisés par Victor Despré et Alexander Kuleff, de l'Université d'Heidelberg. La méthode de calcul utilisée est une méthode ADC (Algebraic Diagrammatic Construction). Elle permet de calculer les états électroniques obtenus suite à l'ionisation d'une molécule. En particulier, cette méthode inclut explicitement les effets de la corrélation électronique en prenant en compte les configurations électroniques supérieures décrites par l'équation I.1.3. Cela inclut la prise en compte des configurations *one-hole* (1h), décrites par l'ionisation d'une orbitale (états monoélectroniques) ainsi que les configurations *n-holes m-particles*, décrites par l'ionisation d'une orbitale accompagnée par l'excitation de m orbitales (états multiélectroniques).

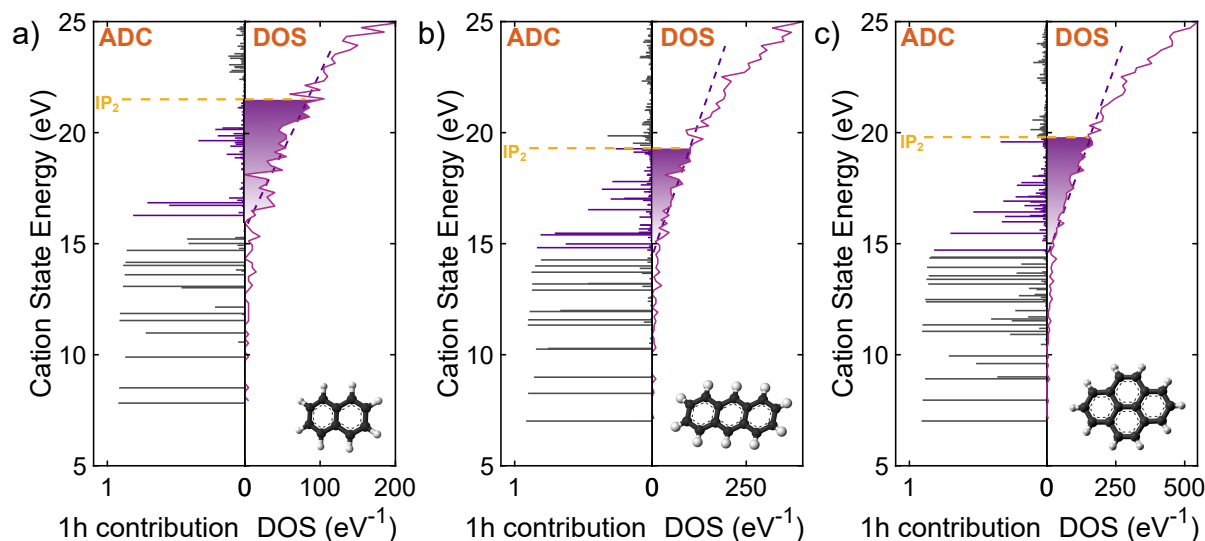


Figure II.10: Calculs ADC réalisés sur le naphthalène (a), l'anthracène (b) et le pyrène (c). À gauche, spectre ADC représentant la contribution (1h) des états cationiques. À droite, densité d'états correspondante.

Dans le cadre des calculs réalisés dans ce chapitre, nous avons utilisé la méthode non-Dyson ADC(3), qui prend en compte les configurations électroniques 1h (éjection d'un seul électron) et 2h1p (éjection d'un électron et excitation simultanée d'un autre électron). En utilisant cette méthode, on obtient les spectres d'ionisation représentés Fig.I.10. Les densités d'états (DOS, de l'anglais *Density Of States*) correspondantes sont représentées à droite des spectres de photoionisation. On remarque alors qu'aux énergies situées sous le potentiel d'ionisation, les états sont majoritairement décrits par la contribution des configurations (2h1p). Cela signifie que les états sont fortement multiélectroniques. De plus, ces états possèdent une forte densité d'états comme le montre la DOS. La zone correspondant à des états denses et multiélectroniques est représentée en violet sur les Fig.I.10.a-c. Cette zone correspond à la zone d'énergie des bandes de corrélation. L'existence des bandes de corrélation est commune à tous les PAHs. De plus, on remarque que pour chaque molécule, la densité d'états des CBs évolue linéairement entre une énergie limite E_L et l'énergie de seconde ionisation IP_2 .

Les bandes de corrélation sont donc définies par une forte densité d'états, linéaire, ainsi qu'un caractère multiélectronique important. Le couplage fort entre les états des CBs est alors semblable à ce qui est obtenu pour les bandes définissant la structure électronique des matériaux solides. Pour comprendre la dynamique des CBs, nous allons donc faire l'analogie entre les CBs, observées dans des cations isolés hautement excités, et les structures de bandes électroniques des solides. On notera tout de même que l'origine de ces bandes est différente. En effet, les CBs sont créées grâce à la corrélation électronique alors que les structures de bandes des solides sont dues à l'arrangement périodique des atomes. Grâce à cette analogie, nous avons pu développer un modèle permettant de comprendre la dynamique des CBs et d'expliquer la dépendance en taille des temps de relaxation des CBs.

3.2.2 Couplage électron-phonon

Le modèle que nous allons détailler à présent se base sur le formalisme décrivant la relaxation électron-phonon du graphène, dont la densité d'états est également linéaire [Castro Neto et al., 2009]. Dans le cas du graphène, cette description permet de décrire le temps de diffusion vers les phonons, après excitation électronique optique [Song et al., 2013].

Dans ce modèle, nous supposons que le couplage électron-phonon des solides est similaire au couplage non-adiabatique dans le cas des molécules. Ainsi, la diffusion électron-phonon dans un solide correspond d'un point de vue moléculaire à la diffusion d'énergie électronique vers les modes de vibration de la molécule. Nous considérerons que la densité d'états (ν) des bandes de corrélation est linéaire avec l'énergie (ϵ). On supposera donc : $\nu = \alpha\epsilon$, avec α la pente associée à la densité d'états des CBs. Nous supposons également que les limites énergétiques pour l'existence des CBs sont E_L pour l'énergie minimum et IP_2 pour l'énergie maximum.

Dans un premier temps, on peut définir le taux de transition électron-phonon grâce à la règle d'or de Fermi :

$$W_{k,k'}^{el-ph} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q |M(k', k)|^2 \delta(\Delta\epsilon_{k',k} + \omega_q) \delta_{k',k+q}, \quad (\text{II.3.2})$$

avec M la matrice de couplage électron-phonon. L'état électronique initial est défini par (ϵ_k, k) et l'état final par $(\epsilon_{k'}, k')$, où k et k' sont les moments électroniques dans la représentation en terme de bande. ω_q est l'énergie des phonons émis, de moment q . D'un point de vue moléculaire, cette énergie correspond à l'énergie des modes vibrationnels responsables de la relaxation non-adiabatique. En première approximation, on supposera ω_q unique que nous noterons alors ω_0 . On suppose également que le couplage $|M(k', k)|^2$ est constant et qu'il correspond au couplage moyen électron-phonon (g_0) ou, d'un point de vue moléculaire, au couplage non-adiabatique moyen.

En sommant selon tous les états finaux possibles on obtient le taux de perte d'énergie par émission de phonon :

$$\Gamma_{ph}(\epsilon) = \sum_{k'} W_{k,k'}^{el-ph} \times (\epsilon_{k'} - \epsilon). \quad (\text{II.3.3})$$

On peut alors faire apparaître la densité d'états $\nu(\epsilon)$:

$$\Gamma_{ph}(\epsilon) \approx \frac{2\pi}{\hbar} g_0^2 \omega_0 \sum_{k'} \delta_{k',k+q_0} \approx \frac{2\pi}{\hbar} g_0^2 \omega_0 \nu(\epsilon - \omega_0). \quad (\text{II.3.4})$$

La perte d'énergie est ainsi définie par une probabilité $\frac{2\pi}{\hbar} g_0^2$ d'émettre des phonons d'énergie ω_0 , le tout étant multiplié par le nombre d'états accessibles pour la relaxation ($\nu(\epsilon - \omega_0)$).

En considérant la linéarité de la densité d'état, l'équation I.3.4 se réécrit :

$$\Gamma_{ph}(\epsilon) \approx \frac{2\pi}{\hbar} g_0^2 \omega_0 \alpha (\epsilon - \omega_0) = \frac{\epsilon - \omega_0}{\tau_{mol}}, \quad (\text{II.3.5})$$

où $\tau_{mol} = \frac{\hbar}{2\pi g_0^2 \omega_0 \alpha}$.

Un temps de relaxation étant défini par l'inverse du taux de perte d'énergie, on peut définir le temps de relaxation de la bande de corrélation par :

$$\tau(E) = \int_{E_L}^E \frac{d\epsilon}{\Gamma_{ph}(\epsilon)}, \quad (\text{II.3.6})$$

qui correspond alors au temps nécessaire pour passer de l'énergie E à E_L , avec E_L l'énergie minimum de la bande de corrélation (17 eV dans le cas du naphthalène). On obtient donc :

$$\tau(E) = \tau_{mol} \ln \frac{E - \omega_0}{E_L - \omega_0} = \tau_{mol} \ln \frac{\nu - \nu_0}{\nu_L - \nu_0}, \quad (\text{II.3.7})$$

où $\nu_L = \nu(E_L)$, $\nu_0 = \nu(\omega_0)$ et $\nu = \nu(E)$. En particulier, la bande de corrélation étant située sous l'IP₂, on suppose que la limite supérieure de la bande est $E = \text{IP}_2$.

On remarque alors que le temps de relaxation des CBs ne dépend que de trois paramètres principaux contenus dans l'expression de τ_{mol} : la pente associée à la densité électronique α , le couplage non-adiabatique moyen g_0 , et l'énergie moyenne des modes de vibration impliqués dans la relaxation ω_0 .

Au niveau de la bande de corrélation, le nombre d'états évolue avec le nombre de configurations (2h1p). Or le nombre de ces configurations augmente avec la possibilité d'exciter deux électrons de valence, c'est-à-dire évolue en N^2 (N le nombre d'électrons de valence). En supposant que le nombre d'orbitales libres évolue linéairement avec le nombre d'électrons de valence ($\propto N$), alors la densité d'états totale évolue selon N^3 . Ainsi, on peut supposer $\nu \propto N^3$. On définit également un nombre d'électrons N_{CB} qui dépend de $(\nu_L - \nu_0)$ et qui correspond à la densité minimale à partir de laquelle le processus peut avoir lieu. Dans ce cas, le temps de relaxation des bandes de corrélation se réécrit :

$$\tau = \tau_0 \ln \frac{N}{N_{CB}}, \quad (\text{II.3.8})$$

où $\tau_0 = 3\tau_{mol} = \frac{3\hbar}{2\pi g_0^2 \omega_0 \alpha}$ est le temps caractéristique de la diffusion électron-phonon. τ_0 dépend de paramètres propres à la molécule. La comparaison de plusieurs molécules est alors possible uniquement si τ_0 est approximativement constant pour toutes les molécules considérées. C'est le cas uniquement pour des molécules de géométrie similaire. En effet, dans le cas contraire, cela cause de grande variation des modes normaux qui vont impacter la valeur de τ_0 via g_0 et ω_0 . Pour une même classe de molécules, on s'attend tout de même à ce que g_0 et ω_0 diminuent avec la taille de la molécule, mais α devrait augmenter et ainsi mener à une valeur de τ_0 approximativement constante quel que soit la taille de la molécule. Ainsi, on peut appliquer cette formule à l'ensemble des PAHs :

$$\tau^{PAH} = \tau_0^{PAH} \ln \frac{N}{N_{CB}^{PAH}}. \quad (\text{II.3.9})$$

En ajustant avec cette formule les points expérimentaux obtenus dans les PAHs concernant les temps de relaxation des CBs, on est capable d'extraire les paramètres suivants : $N_{CB}^{PAH} = 14 \pm 3$ et $\tau_0^{PAH} = 24 \pm 3$ fs. L'ajustement est représenté en tirets violets sur les Fig.I.9 et Fig.I.11.

Afin de vérifier la validité de ces paramètres, nous avons cherché à les comparer aux valeurs théoriques qui peuvent être extraites des calculs réalisés sur le naphthalène. Pour cela, nous utilisons les calculs ADC réalisés dans le naphthalène présenté Fig.I.10.a. On peut extraire de ces calculs la pente associée à la linéarité de la densité d'états : $\alpha^{Naph} = 3.3 \text{ eV}^{-2}$. Pour estimer la valeur de g_0^{Naph} , nous utilisons les calculs effectués dans l'article [Marciniak et al., 2019] sur le naphthalène. Dans ces calculs, les couplages non-adiabatiques entre états ont été estimés pour 23 états des bandes de corrélation. En moyenne, le couplage des états est estimé à $g_0^{PAH} = 0.18 \text{ eV}$. La détermination de couplage entre états permet également de déterminer quels sont

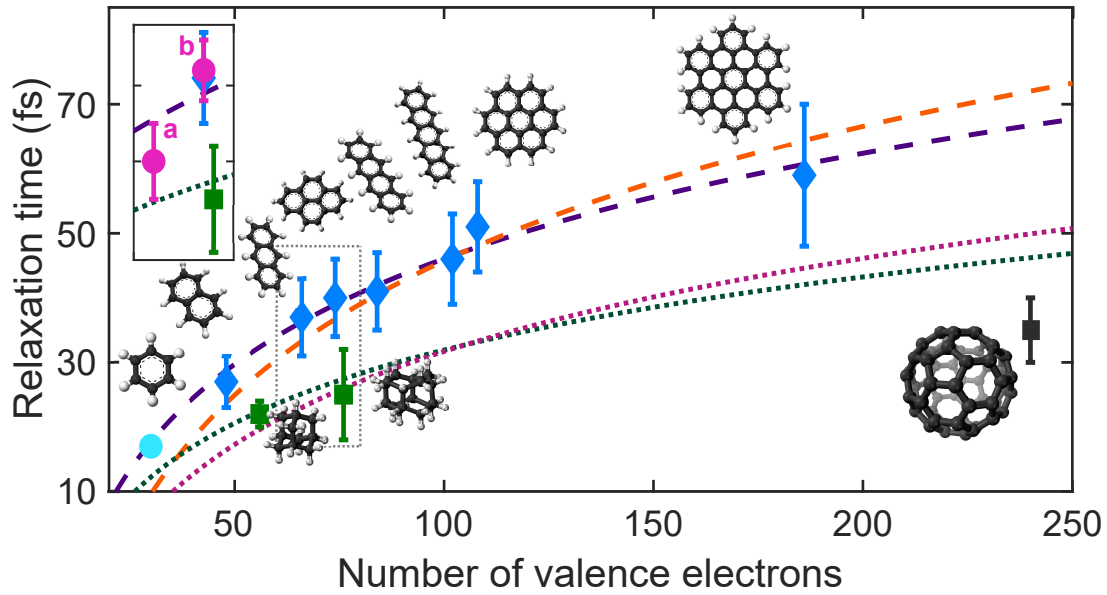


Figure II.11: Temps de relaxation mesurés dans les expériences résolues en temps effectuées sur les observables de la double ionisation. Un ajustement logarithmique des points expérimentaux des PAHs est représenté en tirets violets. La courbe présentée équation I.3.10 correspond aux tirets oranges. Ces deux courbes renormalisées par un facteur $\omega_0^{Naph}/\omega_0^{Ada}$ sont représentées en pointillés et correspondent aux ajustements des résultats obtenus dans les diamantoïdes (pointillés verts pour la renormalisation de l'ajustement et pointillés roses pour la renormalisation de la courbe théorique). Les points roses sont issus de la littérature et correspondent aux temps de relaxation électroniques observés dans la phénylalanine [Calegari et al., 2014] et la caféine [Marciniak et al., 2018].

les modes vibrationnels qui favorisent le plus le couplage. Dans le cas du naphthalène, ce sont les modes symétriques a_g qui sont les plus efficaces. Cela est dû à la corrélation électronique qui crée un grand nombre d'états de même symétrie. D'après les règles de sélection, ces états sont alors couplés par des modes de vibration symétriques. En particulier, les trois modes principaux responsables de la relaxation sont les modes de plus basse énergie : 514.30, 771.15 et 1050.83 cm^{-1} . En prenant l'énergie moyenne de ces trois modes, on obtient alors une énergie moyenne des modes de vibration $\omega_0^{Naph} = 0.097$ eV.

En utilisant les trois paramètres déterminés via les calculs théoriques sur le naphthalène, on obtient $\tau_{0,theo}^{Naph} = 30$ fs. Cette valeur correspond alors à une relaxation caractéristique du couplage non-adiabatique des états de la bande de corrélation. Il nous reste à présent à estimer la valeur de N_{CB} . Pour cela, nous estimons la valeur théorique du temps de relaxation τ_{theo}^{Naph} grâce aux calculs de temps de relaxation effectués dans le naphthalène par [Marciniak et al., 2019]. Cela correspond à $\tau_{theo}^{Naph} = 23.7$ fs. On peut alors en déduire la valeur de N_{CB} grâce à la formule I.3.9 et on obtient $N_{CB} = 21.8$. En considérant ces deux paramètres τ_0 et N_{CB} , calculés pour le naphthalène, il est possible de tracer l'évolution de τ^{PAH} en fonction du nombre d'électrons de valence telle que :

$$\tau^{PAH} = (30 \text{ fs}) \times \ln \frac{N}{21.8}. \quad (\text{II.3.10})$$

La courbe correspondante est représentée en tirets oranges sur la Fig.I.11. On remarque alors qu'avec des paramètres extraits pour une seule molécule il est possible de retrouver la dépendance en taille des temps de relaxation mesurés expérimentalement de manière très satisfaisante.

Dans le cas des diamantoïdes, deux points expérimentaux ne sont pas suffisants pour procéder à un ajustement. En revanche, il est possible d'effectuer la même procédure d'extraction des paramètres que pour les PAHs avec le naphthalène en utilisant cette fois-ci l'adamantane. Les paramètres g_0 et α dépendent principalement du nombre d'électrons de valence, on peut donc supposer que leurs valeurs sont les mêmes pour l'adamantane que pour le naphthalène. En effet, les deux molécules ont un nombre similaire d'électrons de valence (48 pour le naphthalène et 56 pour l'adamantane). En revanche, les valeurs de ω_0 seront significativement différentes en raison de la grande sensibilité des modes de vibration à la structure géométrique de la molécule. En considérant les trois modes de vibration les plus bas de l'adamantane 759.30, 1057.0 et 1496.0 cm^{-1} [NIST-Database, 2022], on obtient $\omega_0^{Ada} = 0.14$ eV. On peut donc en déduire : $\tau_{0,theo}^{Ada} = 20.8$ fs. En utilisant la même valeur de N_{CB} que pour le naphthalène, on peut obtenir les mêmes courbes que celles des PAHs en les multipliant par un facteur de renormalisation $\omega_0^{Naph} / \omega_0^{Ada}$ qui permet d'inclure l'effet des modes de vibration des diamantoïdes sur les valeurs des temps de relaxation. La courbe correspondant à la renormalisation de la courbe d'ajustement est représentée en pointillés verts et celle provenant des calculs *ab initio* est représentée par les pointillés roses. On remarque alors que ces deux courbes décrivent bien les dynamiques de relaxation des CBs de l'adamantane et du diamantane.

En conclusion, dans le cadre de l'étude des structures carbonées considérées dans ce chapitre, nous avons pu montrer que les premières étapes de relaxation énergétique qui font suite à l'absorption de photons XUV dans ces molécules complexes sont régies par la relaxation des bandes de corrélation, dont la nature même est définie par la corrélation électronique [Cederbaum et al., 1986]. La dynamique des bandes de corrélation peut être comprise grâce à une analogie avec la diffusion électron-phonon dans les solides. En effet, le couplage non-adiabatique ayant lieu au sein d'une bande de corrélation est similaire au couplage électron-phonon responsable de la relaxation énergétique des solides. En supposant cela, il est possible de déduire des lois générales pour chaque classe de molécules qui permettent de prédire l'évolution des temps de relaxation électronique des bandes de corrélation en fonction de la taille de la molécule. L'existence des bandes de corrélation semble s'étendre au-delà des systèmes modèles tels que les structures carbonées. En effet, les bandes de corrélation pourraient expliquer les résultats de relaxation énergétique observés dans la phénylalanine [Calegari et al., 2014] et la caféine [Marciniak et al., 2019]. Les résultats correspondant sont représentés par les points roses sur la Fig.I.11. On remarque alors que le résultat obtenu dans la caféine semble être décrit par la loi d'échelle obtenue dans les PAHs. Pour la phénylalanine, le point expérimental se situe entre les lois d'échelle des PAHs et des diamantoïdes. Cela pourrait correspondre à la dimensionnalité plus complexe de la phénylalanine dont seule une partie est en deux dimensions. Ainsi, notre modèle pourrait être valable pour plusieurs classes de molécules nécessitant simplement de déterminer le couple de paramètres (N_{CB}, τ_0) associé.

4 Redistribution d'énergie vibrationnelle ultrarapide

Nous allons à présent nous focaliser sur l'étude des dynamiques observées via les observables de la fragmentation statistique du monocation. Il s'agira des fragments $C_nH_y^+$. En particulier, dans le cas des diamantoïdes, nous choisirons les fragments de plus grande masse afin de ne pas confondre des observables liées à la fragmentation statistique du cation et celles provenant de la fragmentation du dication. Nous allons dans un premier temps décrire les évolutions temporelles observées dans les PAHs puis celles observées dans les diamantoïdes. Nous montrerons ensuite que la même dynamique est observée dans toutes les molécules et qu'elle peut être associée aux premiers instants de la redistribution d'énergie vibrationnelle.

4.1 Étude de dynamiques vibrationnelles

Nous allons dans un premier temps décrire l'évolution temporelle des observables de la fragmentation statistique du monocation dans le cas des PAHs avant de présenter le cas des diamantoïdes, qui présente quelques particularités.

4.1.1 Étude des PAHs

En mesurant la quantité de fragments $C_nH_y^+$ des PAHs en fonction du délai pompe-sonde, on observe une tendance commune non seulement à tous les PAHs étudiés, mais également commune à tous les fragments montrant une dynamique. Les résultats obtenus pour les pertes de C_2H_x et C_4H_x sont représentés Fig.I.12.c,e pour l'anthracène et Fig.I.12.d,f pour le pyrène. On remarque alors une forte augmentation du signal au niveau du délai zéro, suivie d'une diminution. Cette première étape est similaire à ce qui a été observé dans les dications. En revanche, après quelques dizaines de femtosecondes, la quantité d'ions augmente à nouveau. L'évolution temporelle des cations (Fig.I.12.a-b) reflète également le même comportement avec des amplitudes de dynamiques négatives. Ainsi, l'évolution temporelle ne peut plus être décrite comme une simple exponentielle décroissante mais nécessite de considérer deux dynamiques.

La dépendance temporelle peut donc être décrite par deux comportements dynamiques : une exponentielle décroissante (tirets gris), similaire à celle observée dans les PAHs, ainsi qu'une exponentielle croissante (tirets jaunes). Les mesures peuvent alors être ajustées par la formule suivante :

$$S(t) = I_{Xco}(t) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{decay} \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{pop} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{pop}}\right)\right) + A_{step} \right) \right], \quad (II.4.1)$$

avec $I_{Xco}(t)$ la convolution par la résolution temporelle donnée par les deux impulsions, t_0 le délai zéro, A_{decay} , A_{pop} et A_{step} les amplitudes des exponentielles décroissante, croissante et de la marche. La constante de temps associée à la dynamique exponentielle décroissante est notée τ_{decay} pour signifier un déclin exponentiel et celle associée à la dynamique d'exponentielle croissante est notée τ_{pop} pour "population".

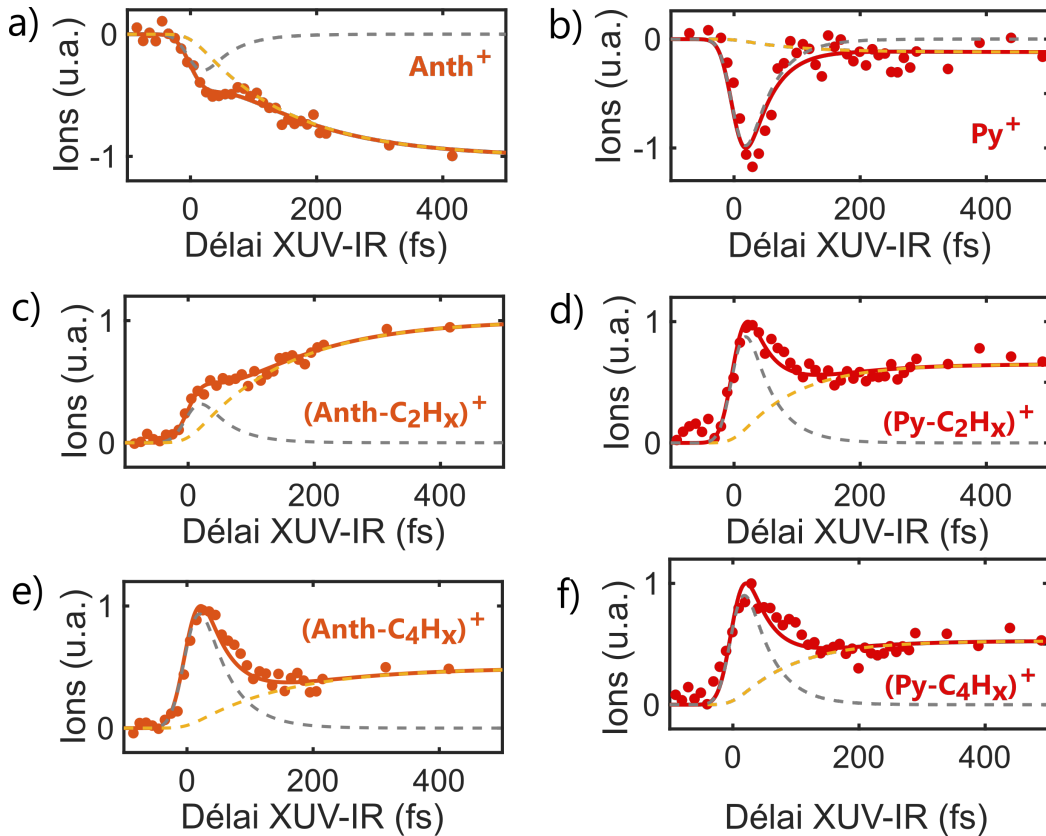


Figure II.12: Signaux dépendant du temps avec leur décomposition en dynamique de population (tirets jaunes) et *decay* (tirets gris) pour l'anthracène (a,c,e) et le pyrène (b,d,f).

Une première étape d'analyse a consisté à ajuster les signaux expérimentaux avec la formule I.4.1 en considérant les paramètres A_{decay} , A_{pop} , A_{step} , τ_{pop} et τ_{decay} comme indépendants d'un fragment à l'autre et à considérer la largeur à mi-hauteur de $I_{Xco}(t)$ et t_0 comme des variables communes à tous les fragments (paramètres expérimentaux). Cette étape nous a permis d'obtenir des valeurs de τ_{pop} et τ_{decay} ayant une grande incertitude. Malgré l'incertitude, nous avons pu observer que la valeur de τ_{decay} semblait similaire à celle mesurée dans les dications. En raison de la signification physique qui a été attribuée à τ_{decay} dans le cas des dications, nous avons supposé que la même constante de temps devrait être observée dans les fragments. En effet, l'absorption de photons IR suite à l'excitation XUV peut aussi bien mener à la production d'un dication stable qu'à l'augmentation de l'énergie interne du cation hautement excité qui peut alors fragmenter davantage par processus statistique. Pour cette raison, et dans le but de contraindre l'ajustement de nos données expérimentales, nous avons considéré par la suite que la valeur de τ_{decay} était commune à tous les fragments pour un PAH donné. En particulier, nous avons fixé la valeur de τ_{decay} avec la valeur extraite du signal du dication. Cela nous a permis de gagner en précision lors de notre ajustement.

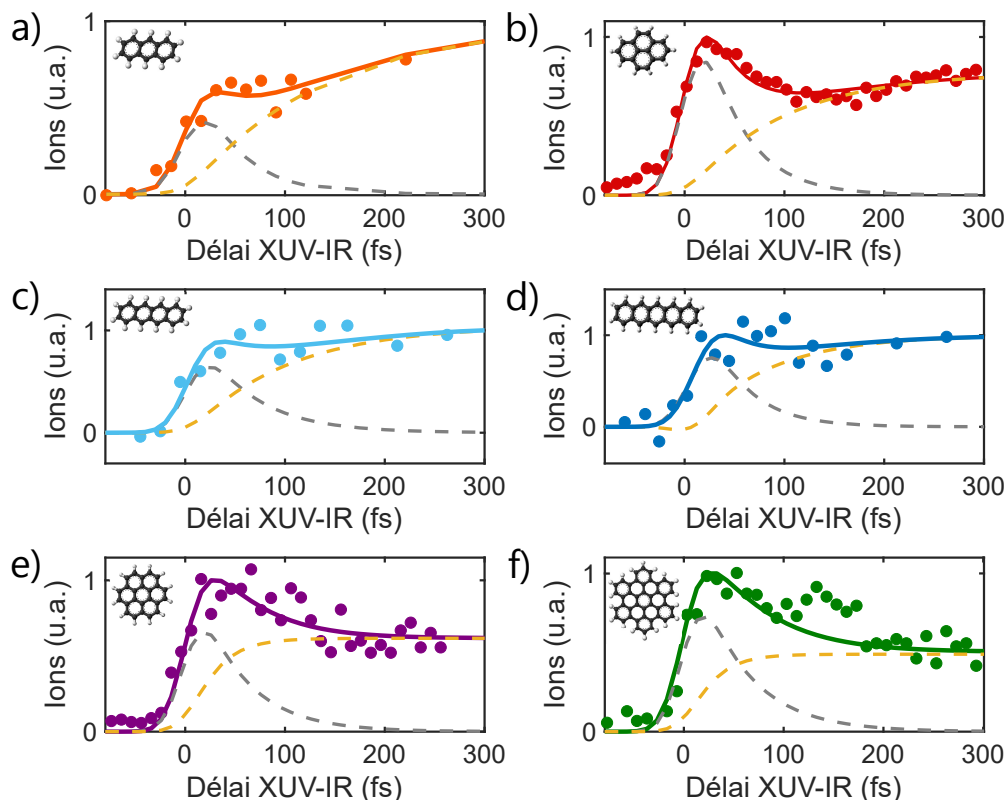


Figure II.13: Signaux dépendant du temps obtenus pour la mesure de la perte de 2H dans (a) l'anthracène, (b) le pyrène, (c) le tétracène, (d) le pentacène, (e) le coronène et (f) l'HBC. Les courbes en tirets gris représentent la composante exponentielle décroissante de l'ajustement (τ_{decay}) et les tirets jaunes la composante exponentielle croissante (τ_{pop}).

Ainsi, la seconde étape d'analyse a consisté à procéder à l'ajustement des signaux expérimentaux avec la formule I.4.1 mais en fixant τ_{decay} grâce au signal du dication. Les paramètres A_{decay} , A_{pop} , A_{step} et τ_{pop} sont quant à eux toujours considérés comme indépendants d'un fragment à l'autre. Les résultats moyennés sur toutes les mesures expérimentales sont représentés dans le tableau suivant :

Molécule	τ_{decay} (fs)	τ_{pop} (fs)					
	Dication	-H	-2H	-C ₂ H _x	-C ₃ H _x	-C ₄ H _x	τ_{pop} commun
Anthracène	37±6	207±172	184±61	160±25	212±50	160±54	151±30
Pyrène	40±6	115±20	68±35	64±15	-	76±57	107±27
Tétracène	41±6	-	60±38	133±88	-	91±33	80±30
Pentacène	46±7	-	31±41	67±43	-	68±74	78±27
Coronène	51±7	-	35±25	-	-	-	35±25
HBC	59±11	-	28±38	-	-	-	28±38

Tableau II.3: Constantes de temps de population obtenues en fixant les valeurs de τ_{decay} par celles extraites du dication (valeurs rappelées dans ce tableau) et en considérant τ_{pop} indépendant (valeurs données par fragment) ou commun (" τ_{pop} commun"). Les barres d'erreurs correspondent à la déviation standard pondérée pour toutes les ajustements considérés.

On remarque alors que lorsque la taille du PAH augmente, le nombre de fragments desquels nous avons pu extraire une dynamique diminue. En effet, pour une même énergie de photons les PAHs de plus grande taille sont plus difficiles à fragmenter (voir Fig.I.5). Pour les PAHs présentant plusieurs fragments montrant une dynamique, on remarque que les valeurs de τ_{pop} semblent similaires (considérant la barre d'erreur) pour tous les fragments.

Dans le but d'améliorer notre estimation de τ_{pop} , nous avons procédé à une troisième étape d'analyse. Cette fois ci, τ_{pop} est considéré commun à tous les fragments. Les résultats correspondant sont représentés dans le tableau I.3 dans la colonne " τ_{pop} commun". On notera que pour le cas du coronène et de l'HBC, il est difficile d'extraire une valeur précise puisque la dynamique n'est observée que dans la perte de 2H et que la constante de temps devient similaire à celle de τ_{decay} . Dans ce cas, nous concluons simplement que la constante de temps τ_{pop} est inférieure à 60 fs dans le cas de ces deux molécules. La Fig.I.13 montre les résultats expérimentaux ainsi que les ajustements réalisés pour la perte de 2H, seul fragment montrant une dynamique pour tous les PAHs considérés. On remarque alors bien la difficulté d'extraire une valeur précise de τ_{pop} pour le coronène et l'HBC.

Ainsi, l'évolution temporelle observée dans les fragments des PAHs peut être décrite par deux dynamiques : une dynamique de déclin τ_{decay} qui correspond à celle observée dans le dication et une dynamique de population τ_{pop} commune à tous les fragments d'un même PAH. Nous allons à présent voir si ces deux dynamiques sont également présentes dans le cas des diamantoïdes.

4.1.2 Étude des diamantoïdes

En étudiant l'évolution temporelle des fragments issus de la fragmentation statistique du monocation dans les diamantoïdes, on remarque quelques particularités en fonction du groupe $C_nH_y^+$ considéré. Nous avons déjà pu voir dans la partie 3.1 qu'en considérant les ions $C_3H_y^+$, le signal dépendant du temps correspond simplement à une exponentielle décroissante (Fig.I.8). En considérant les groupes d'ions $C_7H_y^+$, on remarque cette fois ci une dynamique correspondant à une augmentation progressive du signal pour les deux diamantoïdes étudiés. Cette augmentation est similaire à la dynamique de population observée dans le cas des PAHs. Les résultats sont représentés Fig.I.14.c pour l'adamantane et Fig.I.14.e pour le diamantane. Un comportement similaire mais avec une amplitude négative est observé dans l'évolution temporelle du monocation (Fig.I.14.a et Fig.I.14.d).

Si pour le diamantane la délimitation entre fragments montrant une population et fragments montrant un déclin est claire, la limite entre les deux est plus floue dans le cas de l'adamantane. En effet, on peut trouver des masses intermédiaires pour lesquelles l'évolution temporelle observée met en évidence les deux dynamiques. C'est ce que l'on peut voir Fig.I.14.b avec l'ion $C_5H_7^+$ qui présente deux types de dynamiques : une dynamique correspondant à une exponentielle décroissante (d'amplitude négative, représentée par les tirets oranges) et une dynamique correspondant à une exponentielle croissante (représentée par les tirets jaunes). Cela s'explique par la différence de taille et de stabilité des deux molécules. En effet, le diamantane semble suffisamment stable pour que seuls des fragments de masse importante soient produits par fragmentation statistique, et, qu'à l'inverse, la fragmentation du dication mène principalement à la création de petits ions. En revanche, l'adamantane étant plus petit et moins stable, les ions de masses intermédiaires peuvent tout aussi bien venir du dication instable que de la fragmentation statistique du monocation.

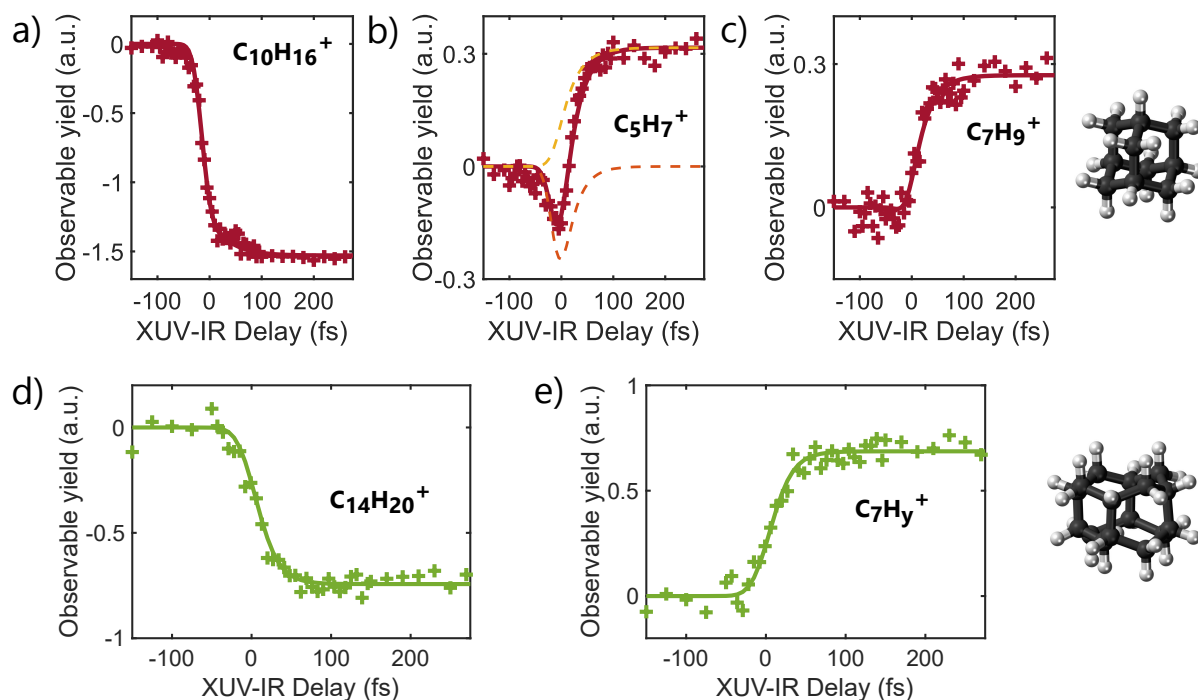


Figure II.14: Signaux dépendants du temps obtenus dans (a) l'adamantane ionisé, (b) l'ion $C_5H_7^+$ de l'adamantane, (c) l'ion $C_7H_9^+$ de l'adamantane, (d) le diamantane ionisé, (e) le groupe d'ions $C_7H_y^+$ du diamantane. La courbe en tirets oranges correspond à une dynamique de déclin (exponentielle décroissante) et la courbe en tirets jaunes à une dynamique de population (exponentielle décroissante).

Un exemple marquant des deux origines de production des ions est le signal dépendant du temps obtenu pour la masse $m/q = 41$ correspondant à l'ion $C_3H_5^+$. La représentation 2D du signal dépendant du temps est montrée Fig.I.15.a. On observe alors que du signal est détecté aux masses alentours à $m/q = 41$ au niveau du délai zéro. Ces masses correspondent aux ions $C_3H_5^+$ ayant une forte énergie cinétique. En effet, lorsqu'un ion possède une grande énergie cinétique, cela peut affecter son temps de propagation sur le détecteur, arrivant ainsi légèrement avant ou après l'ion de faible énergie cinétique. Cette différence de temps mène à la détection de signal aux masses alentours de la masse principale. Les signaux dépendant du temps intégrés sur les masses $m/q = 40.6 \pm 0.1$, $m/q = 41.0 \pm 0.1$ et $m/q = 41.3 \pm 0.1$ sont représentés Fig.I.15.b-d. On remarque alors que les signaux ayant une forte énergie cinétique montrent une dynamique de déclin de forte amplitude. La grande énergie cinétique de ces ions permet de les identifier comme provenant purement de la dissociation du dication par répulsion coulombienne [MacIot et al., 2020]. Le signal au centre correspond à un ion de faible énergie cinétique, correspondant quant à lui à la fragmentation statistique du monocation. On observe alors une diminution de la fragmentation statistique à $t = 0$ au profit de la fragmentation du dication suivie d'une dynamique de population. Cela prouve que les deux mécanismes de production d'ions (fragmentation statistique du monocation et fragmentation du dication) peuvent mener à la même masse mais qu'il est toujours possible d'identifier deux contributions différentes.

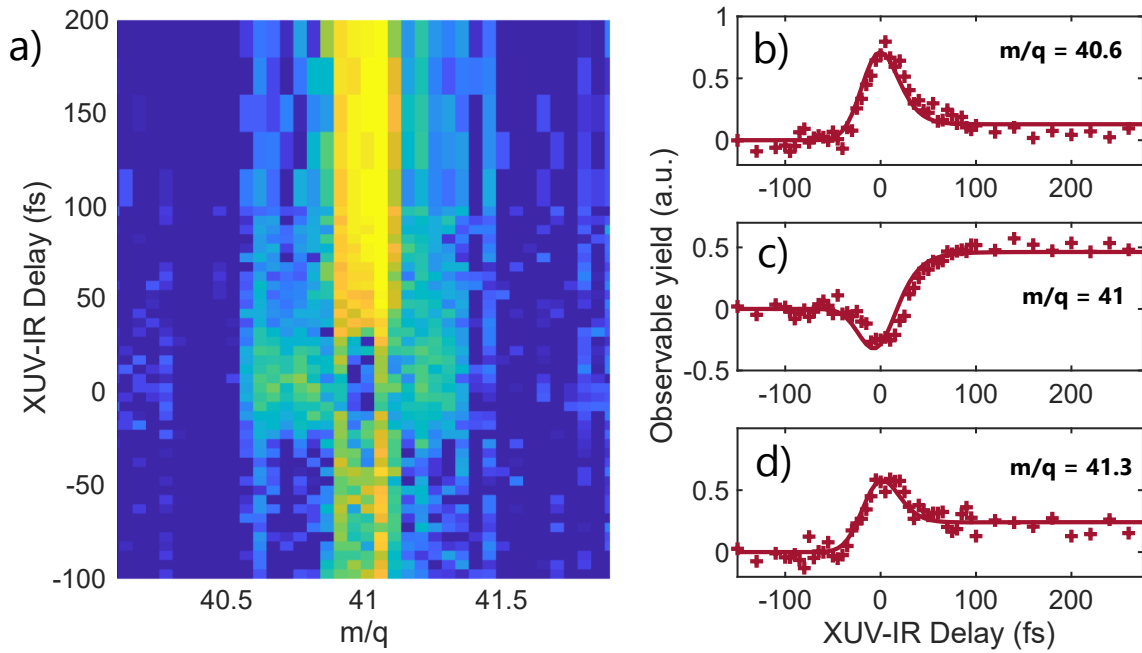


Figure II.15: a) Signal deux couleurs obtenu dans l'adamantane zoomé autour de la masse $m/q = 41$ ($C_3H_5^+$) où l'axe des abscisses devient sensible à l'énergie cinétique des ions. b) Signal dépendant du temps obtenu en intégrant la carte 2D sur l'intervalle $m/q = 40.6 \pm 0.1$, ou $m/q = 41.0 \pm 0.1$ (c), ou $m/q = 41.3 \pm 0.1$ (d).

Ainsi, l'évolution temporelle des fragments peut être décrite par la formule :

$$S(t) = I_{Xco}(t) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{decay} \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) + A_{pop} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{pop}}\right)\right) + A_{step} \right) \right], \quad (II.4.2)$$

avec $I_{Xco}(t)$ la convolution des deux impulsions, t_0 le délai zéro, A_{decay} , A_{pop} et A_{step} les amplitudes des exponentielles décroissante, croissante et de la step. La constante de temps associée à la dynamique exponentielle décroissante est notée τ_{decay} et celle associée à la dynamique d'exponentielle croissante est notée τ_{pop} pour "population". Dans le cas du diamantane, l'amplitude A_{decay} sera toujours nulle et dans le cas de l'adamantane, elle sera non nulle pour les fragments de masse intermédiaire comme $C_5H_7^+$.

En raison de la similarité des observations entre diamantoïdes et PAHs, nous procédons aux mêmes étapes d'analyse que celles réalisées pour les PAHs. Dans un premier temps, nous considérons tous les paramètres sauf t_0 et la largeur à mi-hauteur de I_{Xco} comme indépendants d'un fragment à l'autre. Cette étape permet de vérifier que les valeurs τ_{decay} et τ_{pop} sont similaires à tous les fragments pour une molécule donnée (en considérant les barres d'erreurs). Ainsi, l'analyse finale consiste à considérer A_{decay} , A_{pop} et A_{step} comme indépendants pour chaque fragment et la largeur à mi-hauteur de I_{Xco} , t_0 , τ_{decay} et τ_{pop} communs à tous les fragments.

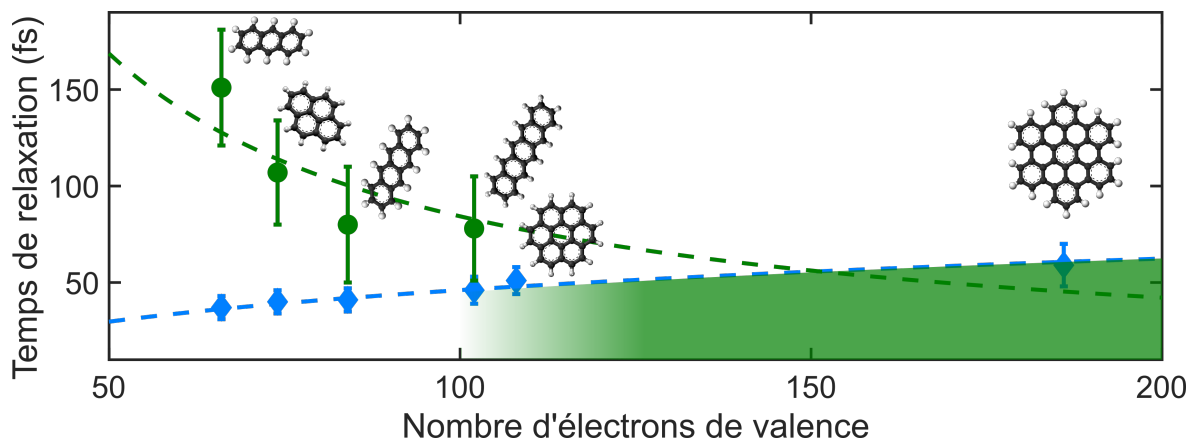


Figure II.16: Évolution des temps de relaxation de population (vert) ou de déclin (bleu) en fonction de la taille des molécules. La zone verte représente la zone pour laquelle la population devient plus rapide que le déclin et ne peut plus être mesurée efficacement.

En procédant à cet ajustement, on extrait les valeurs de τ_{pop} suivantes :

Molécule	τ_{decay} (fs)	τ_{pop} (fs)
Adamantane	22 ± 5	28 ± 4
Diamantane	29 ± 7	19 ± 6

Tableau II.4: Constantes de temps de population et de déclin obtenues en considérant τ_{decay} et τ_{pop} communs à tous les fragments. Les barres d'erreurs correspondent à la déviation standard pondérée de toutes les expériences effectuées.

On notera que la valeur de τ_{decay} obtenue est légèrement différente de celle présentée dans la partie 3.1 car cette dernière avait été estimée uniquement en considérant $C_3H_y^+$.

4.2 Loi d'échelle

En observant les résultats obtenus pour la dynamique de population dans les diamantoïdes, on remarque une diminution d'une dizaine de femtosecondes entre l'adamantane et le diamantane. Dans le cas des PAHs, on note également une diminution des temps de population avec la taille des molécules. Cette évolution temporelle est représentée Fig.I.16. On remarque une diminution non linéaire de τ_{pop} avec la taille du système. À noter que les valeurs obtenues pour les PAHs de taille supérieure ou égale au coronène sont représentées par la zone verte qui image le fait que la constante de temps de population ne peut être extraite précisément mais est inférieure à la valeur de τ_{decay} .

Afin de comprendre l'origine physique de ce processus, nous devons considérer les premières étapes de relaxation qui font suite à l'ionisation de la molécule. Il est également important de bien comprendre le rôle de la sonde dans la création des fragments.

Dans le cadre de ces expériences, l'absorption du photon XUV permet d'ioniser la molécule et de créer un cation décrit par la superposition d'un grand nombre de configurations électroniques. En particulier, nous avons pu voir dans la partie 1.2 qu'à ces énergies, l'absorption d'XUV mène

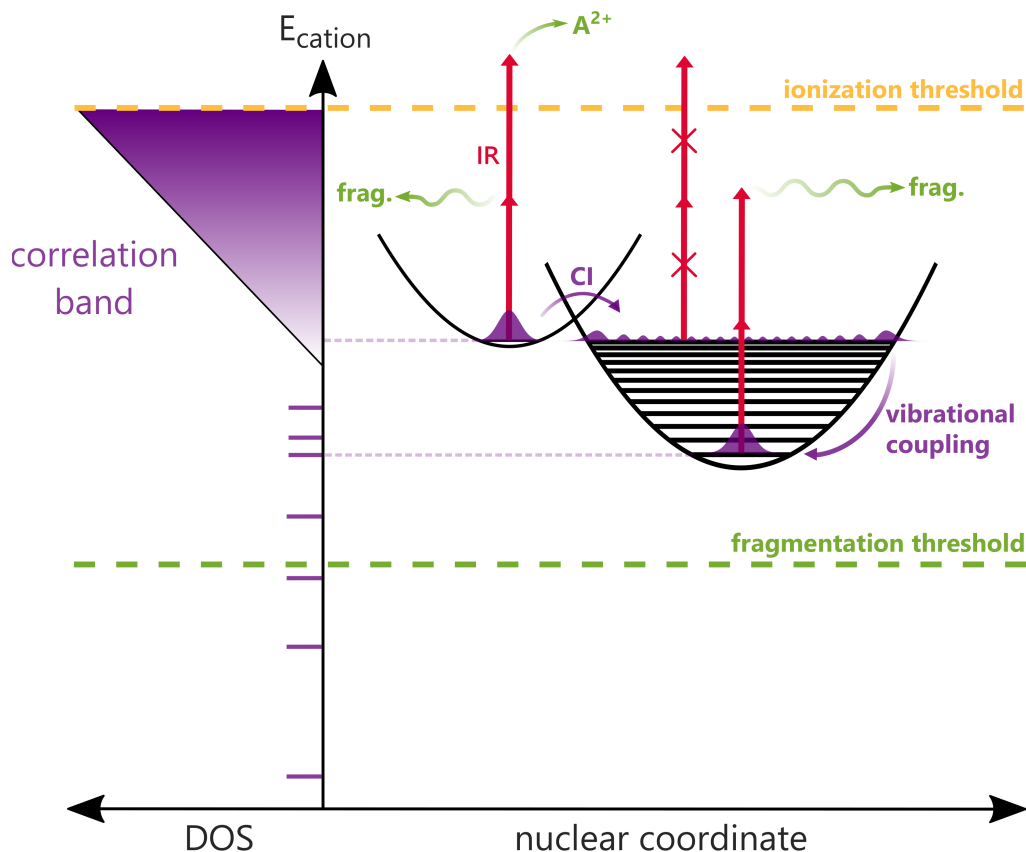


Figure II.17: Schéma de concept résumant les différentes étapes de relaxation énergétique qui font suite à l'ionisation d'une molécule complexe. La relaxation des CBs (τ_{decay}) est représentée pour un seul état des CBs par la flèche "CI" (de l'anglais *Conical Intersection*). Dans un effort de simplification, l'étape de relaxation via couplage vibrationnel (τ_{pop}) est ensuite décrite en considérant un état seul électronique. Cette relaxation vibrationnelle correspond à une relocalisation de la fonction d'onde vibrationnelle selon les degrés de libertés de la molécule.

à la population des bandes de corrélation. L'énergie déposée dans les CBs relaxe ensuite via couplage non-adiabatique. Cette première étape de relaxation a été étudiée lors de la mesure des observables provenant du dication et nous avons pu extraire la constante de temps associée τ_{decay} dans la partie 3. Nous avons également vu que l'interprétation de τ_{decay} comme la relaxation électronique des CBs est aussi bien valable dans le cas de l'étude des observables liées à la fragmentation statistique du monocation. En effet, l'absorption d'un photon IR peut tout aussi bien mener à la création d'un dication stable que d'un cation hautement excité. C'est ce qui est représentée dans la Fig.I.17 par la flèche "CI", pour *Conical Intersection*. En revanche, dans l'étude des fragments statistiques, nous avons pu voir que la sonde permet d'accéder à une nouvelle dynamique : τ_{pop} .

Pour comprendre pourquoi une nouvelle dynamique est observée et pour identifier son origine physique, il est nécessaire de détailler plus précisément le processus de sonde dans le cas de la détection d'observables liées à la fragmentation statistique. Le mécanisme de sonde a été détaillé de manière générale dans la partie 1.3. En particulier, nous avons pu voir que le processus de sonde est défini par une transition entre états. Nous avons également pu voir via l'équation I.1.8 que l'efficacité du processus de sonde dépend de deux composantes. Une purement électron-

ique qui correspond à la possibilité de transition entre les états électroniques et une purement vibrationnelle qui dépend du recouvrement de Franck-Condon (FC) entre les états vibrationnels impliqués dans la transition. Suite à l'absorption de la sonde, ici l'IR, une redistribution vibrationnelle intramoléculaire (IVR) a lieu et donne lieu à la fragmentation statistique de la molécule [Ekern et al., 1998; Simon et al., 2017; Jochims et al., 1994]. L'effet de la sonde est donc bien de créer plus de fragments statistiques. Dans ce cas, leur variation temporelle est la signature de la variation de l'efficacité d'absorption de l'IR au cours du temps. Lorsque l'on considère des états hauts en énergie, comme c'est le cas dans notre expérience, la grande densité d'états nous permet de considérer qu'il existe toujours un état vibronique accessible par la sonde. Ainsi, la variation d'efficacité d'absorption de la sonde dépend uniquement de l'évolution temporelle du paquet d'onde initialement créé. De plus, en considérant qu'un état sera toujours accessible, la condition purement électronique $\langle \phi_f | \hat{\mu} \cdot \vec{E}_{sonde} | \phi_\alpha \rangle$ (voir équation I.1.8) sera toujours respectée. Cela signifie que la variation d'efficacité d'absorption de la sonde est forcément causée par la variation du recouvrement de FC entre les états. En particulier, puisqu'un état est toujours accessible à ces énergies-là, le recouvrement de FC dépend majoritairement de la localisation de la fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial.

Ainsi, le signal dépendant du temps peut être interprété en terme de dynamique vibrationnelle. D'après les calculs réalisés dans l'article [Marciniak et al., 2019] que nous avons mentionné dans la partie 3.2, la relaxation des bandes de corrélation se fait via un couplage avec les modes de vibration symétriques a_g . Cela signifie que, suite à cette relaxation, la molécule passe d'états électroniques hautement excités à des états électroniques moins excités mais avec une plus grande énergie vibrationnelle (c'est-à-dire ayant une fonction d'onde vibrationnelle délocalisée). Cette étape est représenté Fig.I.17 par la flèche "CI". Ainsi, le recouvrement de FC diminue suite à la relaxation des CBs. Cela résulte en une diminution de l'efficacité d'absorption de la sonde à cause de la diminution du terme $\langle \phi_{\nu_f} | \phi_{\nu_\alpha} \rangle$ (voir équation I.1.8). La quantité de fragments statistiques créés va donc diminuer.

Suite à cette relaxation, les modes de vibration symétriques peuplés a_g vont être couplés à d'autres modes de vibration. Ce couplage vibronique va mener à une redistribution progressive de l'énergie selon tous les modes de vibration de la molécule. Lors de cette étape de redistribution énergétique, les fonctions d'ondes vibrationnelles initialement délocalisées (modes a_g), vont progressivement se relocaliser selon tous les degrés de liberté de la molécule. Cette étape est représentée simplement dans le cas d'un état électronique dans la Fig.I.17 par la flèche "vibrational coupling" (le couplage a en réalité lieu selon tous les degrés de libertés). Cette relocalisation globale de la fonction d'onde vibrationnelle résulte en une réaugmentation du recouvrement de FC et donc à une augmentation de l'efficacité d'absorption de l'IR. Ainsi, la quantité de fragments statistiques créés augmente à nouveau et cette redistribution énergétique est donc décrite par la constante de temps τ_{pop} .

Cette constante de temps représente donc les premières étapes de redistribution d'énergie vibrationnelle avant une exploration complète des degrés de liberté vibrationnelle de la molécule, correspondant au processus d'IVR. Nous noterons également que l'impossibilité d'observer cette dynamique dans le dication provient de la barrière énergétique imposée par sa création. En effet, si les états peuplés suite à la relaxation vibrationnelle sont trop bas en énergie, alors même si l'absorption d'IR est possible, elle ne peut plus mener à la production du dication.

Nous avons mentionné plus tôt dans cette partie que la valeur de τ_{pop} diminue avec la taille de la molécule. Pour comprendre cette évolution, il est nécessaire une fois de plus de comprendre quelles propriétés de la molécule évoluent avec sa taille et quelles sont celles qui pourraient impacter la redistribution d'énergie via couplage vibrationnel. Ici, l'augmentation de la taille de la molécule va augmenter le nombre de modes vibrationnels accessibles pour la redistribution de l'énergie. Ce type de mécanisme a été étudié dans le contexte de la chimie sélective par laser [Bloembergen and Zewail, 1984]. Dans notre cas, la dynamique étudiée correspond au couplage entre quelques états spécifiques (modes a_g) et un nombre N de modes vibrationnels accessibles. Ce type de mécanisme de relaxation peut être modélisé par un couplage vers un bain d'états [Hervé et al., 2021; Beck et al., 1981]. Dans ce cas, la redistribution d'énergie est gouvernée par un couplage V entre modes vibrationnels. Ainsi, on peut utiliser la règle de Fermi pour estimer la probabilité de transfert entre un état initial Ψ_ν et un état final $\Psi_{\nu'}$:

$$\Gamma_{\nu \rightarrow \nu'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{\nu'} | V | \Psi_\nu \rangle|^2 \rho(E_{\nu'}), \quad (\text{II.4.3})$$

avec $\rho(E_{\nu'})$ la densité d'état finale. On peut alors définir le temps associé à ce transfert d'énergie comme l'inverse de $\Gamma_{\nu \rightarrow \nu'}$. On obtient donc :

$$\tau_{pop} = \frac{\hbar}{2\pi |V|^2} \frac{1}{\rho(E_{\nu'})}. \quad (\text{II.4.4})$$

En raison de la similarité de structures au sein d'une même classe de molécule (PAHs ou diamantoïdes), on s'attend à ce que V varie peu en fonction de la taille de la molécule. Ainsi le temps de redistribution vibrationnelle va diminuer avec l'augmentation de la densité d'état ρ . Le nombre de modes augmente linéairement avec le nombre d'atomes dans la molécule n . De plus, puisque les PAHs et diamantoïdes sont constitués uniquement de carbone et d'hydrogène, on peut supposer que le nombre de modes augmente également linéairement avec le nombre d'électrons de valence N . Dans ce cas, on peut définir l'évolution de la valeur τ_{pop} avec la taille de la molécule par :

$$\tau_{pop} \propto \frac{1}{N}. \quad (\text{II.4.5})$$

En ajustant les résultats expérimentaux de τ_{pop} des PAHs par une dépendance en $1/N$, on obtient la courbe en tirets verts représentée Fig.I.16. (l'ajustement est également contraint afin de ne pas avoir de temps négatifs). Une évolution en $1/N$ décrit donc bien la loi d'échelle obtenue pour la constante de temps associée à la dynamique de redistribution énergétique vibrationnelle.

Nous noterons également que le point de départ de la relaxation vibrationnelle est donné par les modes de vibrations initialement peuplés lors de la relaxation des CBs. Dans le cas d'un PAH, le naphthalène, nous avons vu que ces modes correspondent aux modes 514.30, 771.15 et 1050.83 cm^{-1} . Dans le cas d'un diamantoïde, l'adamantane, les trois modes de vibration les plus bas sont 759.30, 1057.0 et 1496.0 cm^{-1} [NIST-Database, 2022]. Cela signifie que les modes de vibration impliqués dans la redistribution vibrationnelle ont une fréquence plus élevée pour les diamantoïdes. Cela pourrait expliquer les dynamiques de relaxation vibrationnelle plus rapides observées dans les diamantoïdes. En particulier, on peut noter que dans le cas des diamantoïdes, la diminution du temps de redistribution énergétique avec la taille de la molécule indique que cette dynamique survient avant l'ouverture de la cage de carbone. En effet, on s'attend à ce que l'ouverture complète de la cage de carbone d'un diamantoïde prenne plus de temps pour une molécule plus grande. La diminution de ~ 10 fs observée entre l'adamantane et le diamantane

indique donc que la relaxation vibrationnelle τ_{pop} est associée uniquement aux premières étapes de réarrangement structural, avant l'ouverture de cage.

En comparant les constantes de temps de relaxation des CBs (τ_{decay}) et de redistribution vibrationnelle (τ_{pop}), on remarque que les deux mécanismes ont des évolutions opposées vis-à-vis de la taille des molécules. En effet, τ_{decay} augmente tandis que τ_{pop} diminue. Les deux processus atteignent des ordres de grandeur similaires vers 100 électrons de valence. Cela signifie que pour les plus petits PAHs, la relaxation vibrationnelle a lieu bien plus tard que la relaxation électronique des bandes de corrélation.

Si l'on définit la perte de cohérence comme la disparition de dynamique associée à la création d'un paquet d'onde cohérent, la relaxation vibrationnelle est alors une des premières étapes de la perte de cohérence. En effet, le couplage vibrationnel entraîne une répartition irréversible de la phase du paquet d'onde selon un grand nombre de degrés de liberté. Nos résultats indiquent que pour les petits PAHs, le paquet d'onde met plus longtemps à franchir cette étape. La cohérence pourrait donc être conservée plus longtemps dans les CBs puisqu'il semblerait que le paquet d'onde soit piégé dans des états électroniques plus faibles avant de commencer le processus d'IVR. Par exemple, dans l'anthracène la cohérence pourrait être maintenue pendant une trentaine de femtosecondes en raison de la dynamique de relaxation vibrationnelle de 100 fs. La perte ou le maintien de cohérence n'est cependant pas uniquement due à la relaxation vibrationnelle et d'autres critères plus complexes tels que le recouvrement des paquets d'onde nucléaires peut influencer le maintien de la cohérence [Vacher et al., 2017].

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié les premières étapes de la relaxation énergétique qui fait suite à l'ionisation d'une molécule complexe. Nous avons pu voir que la relaxation électronique est régie par les effets de la corrélation électronique. En effet, nous avons pu mesurer des constantes de temps de relaxation électronique de quelques dizaines de femtosecondes que nous avons associé à la relaxation des bandes de corrélation, dont l'existence s'explique par la considération des effets multiélectroniques [Cederbaum et al., 1986]. Nous avons également pu extraire un modèle général permettant de prédire les temps de relaxation des bandes de corrélation en fonction de la taille de la molécule considérée. Ce modèle est basé sur une analogie avec la physique des solides et suppose que le couplage non-adiabatique ayant lieu au sein d'une bande de corrélation est similaire au couplage électron-phonon dans les solides [Hervé et al., 2021].

Nous nous sommes également intéressé à la dynamique vibrationnelle qui fait suite à la relaxation des bandes de corrélation. En effet, nous avons pu mesurer une deuxième dynamique associée aux premières étapes de la redistribution d'énergie vibrationnelle intramoléculaire [Boyer et al., 2021a,b]. Nous avons pu voir que ces deux dynamiques, électronique et vibrationnelle, évoluent de façon opposée en fonction de la taille de la molécule. Le temps associé à la relaxation des bandes de corrélation augmente avec la taille de la molécule tandis que le temps associé à la redistribution d'énergie vibrationnelle diminue. L'évolution opposée de ces deux dynamiques pourrait affecter les temps de vie de processus cohérents qui suscitent énormément d'intérêt dans la communauté *ultrafast* et ont mené à plusieurs études expérimentales ou théoriques [Vacher et al., 2017]. Ces résultats pourraient expliquer les observations récentes de cohérence vibrationnelle mesurée dans de petits PAHs [Marciniak et al., 2019] et également avoir des implications au niveau de la cohérence électronique [Calegari et al., 2014].

Les processus physiques que nous avons mis en évidence dans ce chapitre sont observés pour deux classes de molécules différentes, PAHs et diamantoïdes. Même si on s'attend à ce que l'existence des bandes de corrélation soit universelle à toute molécule hautement excitée, il est important de noter que nos mesures ont été réalisées dans des classes de molécules possédant la même composition chimique (carbones et hydrogènes). Afin de vérifier la généralité de nos résultats, et en particulier l'universalité du modèle développé sur le couplage électron-phonon pour la relaxation des bandes de corrélation, il serait intéressant de réaliser ce type d'expérience sur d'autres classes de molécules ou sur des PAHs ou diamantoïdes substitués. Nous avons déjà pu voir que notre modèle semble expliquer les temps de relaxation énergétique post-ionisation observés dans d'autres molécules comme la caféine [Marciniak et al., 2018] ou la phénylalanine [Calegari et al., 2014]. L'extension des expériences XUV à d'autres systèmes moléculaires pourrait permettre d'affiner notre modèle et de mieux comprendre la relaxation des bandes de corrélation et donc, l'impact des effets multiélectroniques sur les dynamiques ultrarapides.

RÉFÉRENCES

- Allamandola, L., Tielens, A., and Barker, J. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons and the unidentified infrared emission bands: Auto exhaust along the milky way! *The Astrophysical Journal*, 290:L25–L28.
- Anders, E. and Zinner, E. (1993). Interstellar Grains in Primitive Meteorites: Diamond, Silicon Carbide, and Graphite. *Meteoritics*, 28(4):490–514.
- Ashfold, M. N. R., Cronin, B., Devine, A. L., Dixon, R. N., and Nix, M. G. D. (2006). The Role of $\pi\sigma^*$ Excited States in the Photodissociation of Heteroaromatic Molecules. *Science*, 312(5780):1637–1640.
- Aubry, C., Holmes, J. L., and Walton, J. C. (1998). 1- and 2-Adamantyl Radicals and Cations in the Gas Phase: Thermochemistry and Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(8):1389–1393.
- Bakes, E. L. O. and Tielens, A. (1994). The Photoelectric Heating Mechanism for very small Graphitic Grains and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Astrophysical Journal*, 427:822–838.
- Bauschlicher, C. W., Liu, Y., Ricca, A., Mattioda, A. L., and Allamandola, L. J. (2007). Electronic and vibrational spectroscopy of diamondoids and the interstellar infrared bands between 3.35 and 3.55 μm . *The Astrophysical Journal*, 671:458–469.
- Beck, S. M., Hopkins, J. B., Powers, D. E., and Smalley, R. E. (1981). Jet-cooled naphthalene. II. Single vibronic level fluorescence spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 74(1):43–52.
- Belshaw, L., Calegari, F., Duffy, M. J., Trabattoni, A., Poletto, L., Nisoli, M., and Greenwood, J. B. (2012). Observation of Ultrafast Charge Migration in an Amino Acid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(24):3751–3754.
- Berne, O. and Tielens, A. (2012). Formation of buckminsterfullerene (C_{60}) in interstellar space. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(2):401–406.
- Bernstein, M. P., Sandford, S. A., Allamandola, L. J., Gillette, J. S., Clemett, S. J., and Zare, R. N. (1999). UV Irradiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ices: Production of Alcohols, Quinones, and Ethers. *Science*, 283(5405):1135–1138.
- Bloembergen, N. and Zewail, A. H. (1984). Energy Redistribution in Isolated Molecules and the Question of Mode-Selective Laser Chemistry Revisited. *J. Phys. Chem.*, 88:5459–5465.
- Bouwman, J., Horst, S., and Oomens, J. (2018). Spectroscopic Characterization of the Product Ions Formed by Electron Ionization of Adamantane. *ChemPhysChem*, 19(23):3211–3218.
- Boyer, A., Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Marciniak, A., Tielens, A., Kuleff, A., and Lépine, F. (2021a). Ultrafast Vibrational Relaxation Dynamics in XUV-Excited Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Physical Review X*, 11(4):041012.

- Boyer, A., Hervé, M., Scognamiglio, A., Lorient, V., and Lépine, F. (2021b). Time-resolved relaxation and cage opening in diamondoids following XUV ultrafast ionization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23:27477–27483.
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martin, F., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207):336–339.
- Campbell, E. K., Holz, M., Gerlich, D., and Maier, J. P. (2015). Laboratory confirmation of C60+ as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature*, 523(7560):322–323.
- Candian, A., Bouwman, J., Hemberger, P., Bodi, A., and Tielens, A. (2018). Dissociative ionisation of adamantane: a combined theoretical and experimental study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(8):5399–5406.
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162.
- Castrovilli, M. C., Trabattoni, A., Bolognesi, P., O’Keeffe, P., Avaldi, L., Nisoli, M., Calegari, F., and Cireasa, R. (2018). Ultrafast Hydrogen Migration in Photoionized Glycine. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(20):6012–6016.
- Cederbaum, L. S., Domcke, W., Schirmer, J., and Niessen, W. V. (1986). *Correlation Effects in the Ionization of Molecules: Breakdown of the Molecular Orbital Picture*, volume 65. John Wiley & Sons, Inc.
- Domcke, W., Yarkony, D., and Köppel, H., editors (2004). *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy*. Number 15 in Advanced series in physical chemistry. World Scientific.
- Drescher, M., Hentschel, M., Kienberger, R., Uiberacker, M., Yakovlev, V., Scrinzi, A., Westerwalbesloh, T., Kleineberg, U., Heinzmann, U., and Krausz, F. (2002). Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy. *Nature*, 419(6909):803–807.
- Ehrenfreund, P. and Sephton, M. A. (2006). Carbon molecules in space: from astrochemistry to astrobiology. *Faraday Discussions*, 133:277–288.
- Ekern, S. P., Marshall, A. G., Szczepanski, J., and Vala, M. (1998). Photodissociation of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(20):3498–3504.
- Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H. (1997). Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9):3477–3484.
- Galbraith, M. C. E., Smeenk, C. T. L., Reitsma, G., Marciniak, A., Despré, V., Mikosch, J., Zhavoronkov, N., Vrakking, M. J. J., Kornilov, O., and Lépine, F. (2017). XUV-induced reactions in benzene on sub-10 fs timescale: nonadiabatic relaxation and proton migration. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:7.

- Goto, M., Henning, T., Kouchi, A., Takami, H., Hayano, Y., Usuda, T., Takato, N., Terada, H., Oya, S., Jäger, C., and Andersen, A. C. (2009). Spatially Resolved 3 micron Spectroscopy of Elias 1: Origin of Diamonds in Protoplanetary Disks. *The Astrophysical Journal*, 693(1):610–616.
- Goulielmakis, E., Loh, Z.-H., Wirth, A., Santra, R., Rohringer, N., Yakovlev, V. S., Zherebtsov, S., Pfeifer, T., Azzeer, A. M., Kling, M. F., Leone, S. R., and Krausz, F. (2010). Real-time observation of valence electron motion. *Nature*, 466(7307):739–743.
- Guillois, O., Ledoux, G., and Reynaud, C. (1999). Diamond Infrared Emission Bands in Circumstellar Media. *The Astrophysical Journal*, 521(2):L133–L136.
- Habart, E., Boulanger, F., Verstraete, L., Walmsley, C. M., and G. Pineau des Forêts (2004). Some empirical estimates of the H₂ formation rate in photon-dominated regions. *Astronomy & Astrophysics*, 414(2):531–544.
- Heger, M. L. (1922). Further study of the sodium lines in class b stars. *Lick Observatory Bull.*, 10(337):141–145.
- Henning, T. and Salama, F. (1998). Carbon in the Universe. *Science*, 282(5397):2204–2210.
- Hervé, M. (2020). *Processus ultrarapides fondamentaux dans les molécules hautement excitées: des systèmes modèles neutres aux ions moléculaires complexes*. PhD thesis.
- Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Boyer, A., Scognamiglio, A., Karras, G., Brédy, R., Constant, E., Tielens, A., Kuleff, A., and Lépine, F. (2021). Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization. *Nature Physics*, 17(3):327–331.
- Jochims, H., Rühl, E., Baumgärtel, H., Tobita, S., and Leach, S. (1994). Size Effects on Dissociation Rates of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Cations: Laboratory Studies and Astrophysical Implication. 420:307–317.
- Krausz, F. and Ivanov, M. (2009). Attosecond physics. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):163–234.
- Lambert, W. R., Felker, P. M., and Zewail, A. H. (1981). Quantum beats and dephasing in isolated large molecules cooled by supersonic jet expansion and excited by picosecond pulses: Anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 75(12):5958–5960.
- Lambert, W. R., Felker, P. M., and Zewail, A. H. (1984). Picosecond excitation and selective intramolecular rates in supersonic molecular beams. II. Intramolecular quantum beats and IVR. *The Journal of Chemical Physics*, 81(5):2217–2232.
- Lara-Astiaso, M., Galli, M., Trabattoni, A., Palacios, A., Ayuso, D., Frassetto, F., Poletto, L., De Camillis, S., Greenwood, J., Decleva, P., Tavernelli, I., Calegari, F., Nisoli, M., and Martín, F. (2018). Attosecond Pump–Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(16):4570–4577.
- Lenzke, K., Landt, L., Hoener, M., Thomas, H., Dahl, J. E., Liu, S. G., Carlson, R. M. K., Möller, T., and Bostedt, C. (2007). Experimental determination of the ionization potentials of the first five members of the nanodiamond series. *The Journal of Chemical Physics*, 127(8):084320.

- Lepp, S., Dalgarno, A., van Dishoeck, E. F., and Black, J. H. (1988). Large Molecules in Diffuse Interstellar Clouds. *The Astrophysical Journal*, 329:418–424.
- Lewis, R. S., Ming, T., Wacker, J. F., Anders, E., and Steelt, E. (1987). Interstellar diamonds in meteorites. 326(12):160–162.
- Lisse, C. M., VanCleve, J., Adams, A. C., A’Hearn, M. F., Fernández, Y. R., Farnham, T. L., Armus, L., Grillmair, C. J., Ingalls, J., Belton, M. J. S., Groussin, O., McFadden, L. A., Meech, K. J., Schultz, P. H., Clark, B. C., Feaga, L. M., and Sunshine, J. M. (2006). Spitzer Spectral Observations of the Deep Impact Ejecta. *Science*, 313(5787):635–640.
- Léger, A. and Puget, J. (1984). Identification of the unidentified IR emission features of interstellar dust? 137:L5–L8.
- Maclot, S., Lahl, J., Peschel, J., Wikmark, H., Rudawski, P., Brunner, F., Coudert-Alteirac, H., Indrajith, S., Huber, B. A., Díaz-Tendero, S., Aguirre, N. F., Rousseau, P., and Johnsson, P. (2020). Dissociation dynamics of the diamondoid adamantane upon photoionization by XUV femtosecond pulses. *Scientific Reports*, 10(1):2884.
- Mallocci, G., Joblin, C., and Mulas, G. (2007). Theoretical evaluation of PAH dications properties. *Astronomy & Astrophysics*, 462(2):627–635.
- Marciniak, A., Despré, V., Barillot, T., Rouzée, A., Galbraith, M., Klei, J., Yang, C., Smeenk, C., Lorient, V., Reddy, S. N., Tielens, A., Mahapatra, S., Kuleff, A. I., Vrakking, M., and Lépine, F. (2015). XUV excitation followed by ultrafast non-adiabatic relaxation in PAH molecules as a femto-astrochemistry experiment. *Nature Communications*, 6(1):7909.
- Marciniak, A., Despré, V., Lorient, V., Karras, G., Hervé, M., Quintard, L., Catoire, F., Joblin, C., Constant, E., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2019). Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse. *Nature Communications*, 10(1):337.
- Marciniak, A., Yamazaki, K., Maeda, S., Reduzzi, M., Despré, V., Hervé, M., Meziane, M., Niehaus, T. A., Lorient, V., Kuleff, A. I., Schindler, B., Compagnon, I., Sansone, G., and Lépine, F. (2018). Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(24):6927–6933.
- Micelotta, E. R., Jones, A. P., and Tielens, A. (2010a). Polycyclic aromatic hydrocarbon processing in a hot gas. *Astronomy and Astrophysics*, 510:A37.
- Micelotta, E. R., Jones, A. P., and Tielens, A. (2010b). Polycyclic aromatic hydrocarbon processing in interstellar shocks. *Astronomy and Astrophysics*, 510:A36.
- NIST-Database (2022). Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, <http://cccbdb.nist.gov/>.
- Noble, J. A., Aupetit, C., Descamps, D., Petit, S., Simon, A., Mascetti, J., Ben Amor, N., and Blanchet, V. (2019). Ultrafast electronic relaxations from the S_3 state of pyrene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(26):14111–14125.

- Paul, P. M., Toma, E. S., Breger, P., Mullot, G., Augé, F., Balcou, P., Muller, H. G., and Agostini, P. (2001). Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science, New Series*, 292(5522):1689–1692.
- Pirali, O., Vervloet, M., Dahl, J. E., Carlson, R. M., Tielens, A., and Oomens, J. (2007). Infrared Spectroscopy of Diamondoid Molecules: New Insights into the Presence of Nanodiamonds in the Interstellar Medium. *The Astrophysical Journal*, 661(2):919–925.
- Sandford, S. A., Aleon, J., Alexander, C. M. O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Bradley, J. P., Brownlee, D. E., Brucato, J. R., Burchell, M. J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S. J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., D’Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J. P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G. J., Franchi, I. A., Fries, M., Gilles, M. K., Glavin, D. P., Gounelle, M., Grossemy, F., Jacobsen, C., Keller, L. P., Kilcoyne, A. L. D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L. R., Palumbo, M. E., Papanastassiou, D. A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C. J., Spencer, M. K., Stadermann, F. J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tyliczszak, T., Westphal, A. J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R. N., and Zolensky, M. E. (2006). Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, 314(5806):1720–1724.
- Sansone, G., Kelkensberg, F., Pérez-Torres, J. F., Morales, F., Kling, M. F., Siu, W., Ghafur, O., Johnsson, P., Swoboda, M., Benedetti, E., Ferrari, F., Lépine, F., Sanz-Vicario, J. L., Zherebtsov, S., Znakovskaya, I., L’Huillier, A., Ivanov, M. Y., Nisoli, M., Martín, F., and Vrakking, M. J. J. (2010). Electron localization following attosecond molecular photoionization. *Nature*, 465(7299):763–766.
- Satzger, H., Townsend, D., Zgierski, M. Z., Patchkovskii, S., Ullrich, S., and Stolow, A. (2006). Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases: Adenine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27):10196–10201.
- Schuurman, M. S. and Stolow, A. (2018). Dynamics at Conical Intersections. *Annual Review of Physical Chemistry*, 69(1):427–450.
- Simon, A., Rapacioli, M., Rouaut, G., Trinquier, G., and Gadéa, F. X. (2017). Dissociation of polycyclic aromatic hydrocarbons: molecular dynamics studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2092):20160195.
- Song, J. C. W., Tielrooij, K. J., Koppens, F. H. L., and Levitov, L. S. (2013). Photoexcited carrier dynamics and impact-excitation cascade in graphene. *Physical Review B*, 87(15):155429.
- Steglich, M., Huiskens, F., Dahl, J. E., Carlson, R. M. K., and Henning, T. (2011). Electronic spectroscopy of fuv-irradiated diamondoids: a combined experimental and theoretical study. *The Astrophysical Journal*, 729(2):91.
- Stockett, M. H., Zettergren, H., Adoui, L., Alexander, J. D., Bērziņš, U., Chen, T., Gatchell, M., Haag, N., Huber, B. A., Hvelplund, P., Johansson, A., Johansson, H. A. B., Kulyk, K., Rosén, S., Rousseau, P., Støchkel, K., Schmidt, H. T., and Cederquist, H. (2014). Nonstatistical fragmentation of large molecules. *Physical Review A*, 89(3):032701.
- Tielens, A. (2013). The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85(3):1021–1081.

- Vacher, M., Bearpark, M. J., Robb, M. A., and Malhado, J. P. (2017). Electron Dynamics upon Ionization of Polyatomic Molecules: Coupling to Quantum Nuclear Motion and Decoherence. *Physical Review Letters*, 118(8):083001.
- Van Kerckhoven, C., Tielens, A., and Waelkens, C. (2002). Nanodiamonds around HD 97048 and Elias 1. *Astronomy & Astrophysics*, 384(2):568–584.
- Visser, R., Geers, V. C., Dullemond, C. P., Augereau, J.-C., Pontoppidan, K. M., and van Dishoeck, E. F. (2007). PAH chemistry and IR emission from circumstellar disks. *Astronomy & Astrophysics*, 466(1):229–241.
- Waltman, R. J. and Ling, A. C. (1980). Mass spectrometry of diamantane and some adamantane derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 58(20):2189–2195.
- West, B., Rodriguez Castillo, S., Sit, A., Mohamad, S., Lowe, B., Joblin, C., Bodi, A., and Mayer, P. M. (2018). Unimolecular reaction energies for polycyclic aromatic hydrocarbon ions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(10):7195–7205.
- Worth, G. A. and Cederbaum, L. S. (2004). Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annual Review of Physical Chemistry*, 55(1):127–158.
- Wu, G., Hockett, P., and Stolow, A. (2011). Time-resolved photoelectron spectroscopy: from wavepackets to observables. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(41):18447.
- Zewail, A. H. (2000). Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24):5660–5694.
- Zhen, J., Castillo, S. R., Joblin, C., Mulas, G., Sabbah, H., Giuliani, A., Nahon, L., Martin, S., Champeaux, J.-P., and Mayer, P. M. (2016). VUV photo-processing of pah cations: quantitative study on the ionization versus fragmentation processes. *The Astrophysical Journal*, 822(2):113.

Chapitre III

DYNAMIQUES ULTRARAPIDES HORS ÉQUILIBRES DANS LES CHAINES PEPTIDIQUES ET PROTÉINES

Introduction	144
1 Développement expérimental	147
1.1 Production et détection d'ions moléculaires	147
1.2 Couplage optique pour l'étude de dynamiques d'ions moléculaires	150
1.3 Expériences pompe-sonde sur les ions moléculaires	152
2 Dynamiques ultrarapides induites par XUV : la réserpine	153
2.1 Interaction XUV - réserpine protonée	153
2.2 Expérience pompe-sonde	155
2.3 Calculs théoriques sur la réserpine protonée	156
2.4 Interprétation des résultats	157
3 Processus non stationnaires ultrarapides : la substance P	160
3.1 Interaction XUV - substance P	161
3.2 Dynamiques aux temps longs	163
3.3 Dynamiques ultracourtes	164
3.3.1 Recouvrement temporel des impulsions	164
3.3.2 Expériences pompe-sonde aux temps courts	165
3.4 Interprétation des résultats	168
3.4.1 Dynamique ultracourte induite par absorption XUV	168
3.4.2 Dynamique ultracourte induite par l'IR et sondée par l'XUV	172
3.4.3 Dynamique de relaxation aux échelles de temps longues	172
4 Processus ultrarapides induits par XUV dans l'insuline	174
4.1 Expérience pompe-sonde	174
4.2 Dynamique de relaxation énergétique localisée	176
Conclusion et perspectives	177
Références	178

Introduction

Les protéines sont des macromolécules primordiales pour les systèmes biologiques vivants. Elles sont composées de chaînes d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques. Leurs structures primaire (séquençage des acides aminés) et tertiaire (organisation tridimensionnelle) déterminent leur fonction biologique. Ces fonctions s'étendent du rôle de transporteur, à celui de catalyseur, de régulateur ou encore d'anticorps. Depuis les années 50 et le premier séquençage complet de la protéine d'insuline par [Sanger et al., 1955], le nombre de techniques expérimentales permettant de déterminer la structure de ces molécules a grandement évolué et continue d'être développé [Callahan et al., 2020; Alfaro et al., 2021]. En revanche, leurs propriétés non stationnaires restent jusqu'à maintenant peu étudiées. Or les modifications moléculaires qui font suite à une perturbation telle que l'absorption de lumière, les réactions d'oxydation ou encore les dommages radiatifs vont directement affecter les fonctions biologiques de ces protéines.

Les premières étapes de changement structurel de systèmes biologiques photo-actifs ont pu être observées en phase condensée sur des échelles de temps allant de la centaine de femtosecondes à la picoseconde [Vos and Martin, 1999]. Ces études, principalement effectuées sur les premiers états excités des molécules, ne permettent pas de couvrir tous les mécanismes des systèmes biologiques. En particulier, un des mécanismes biologiques les plus importants est le transfert de charge qui permet notamment de déclencher des réactions en chaîne menant à la fonction biologique. Le transfert d'électrons est souvent accompagné d'un transfert de proton qui est facilité par un gradient de proton [Reece and Nocera, 2009]. La construction de ce gradient peut se faire par différents mécanismes dont le transfert d'électron vectoriel [Kaur et al., 2021]. Cela correspond à une réaction d'oxydation sur une partie seulement de la protéine qui va donc perdre un électron. Parmi les autres mécanismes initiés par l'ionisation des molécules, on retrouve les dommages radiatifs dont les répercussions sur le corps humain vont de la simple brûlure au développement de cancer. Malgré leur importance au niveau biologique, les connaissances sur l'impact des dommages radiatifs se limitent pour l'instant au produit de la réaction [Cadet et al., 2010] et peu d'études dynamiques ont pour l'instant été menées, en particulier sur une protéine entière, malgré quelques études théoriques réalisées sur des molécules d'intérêt biologique [Lopez-Tarifa et al., 2013]. Ce sont principalement les grands instruments qui ont rendu possible l'étude statique de l'ionisation de molécules biologiques grâce aux énergies élevées auxquelles ils donnent accès. Au FEL, [Schlathölter et al., 2016] ont pu montrer que la protéine d'ubiquitine réagissait comme un ensemble de petits peptides. Au Synchrotron, l'utilisation d'énergies de quelques dizaines d'eV a pu mettre en évidence de nouvelles méthodes d'activation via l'ionisation et la création de radicaux [Giuliani et al., 2014; Bari et al., 2011; Milosavljević et al., 2012]. Si ces expériences apportent un grand nombre d'informations sur le produit de l'interaction entre rayonnement ionisant et biomolécules, elles ne permettent pas d'obtenir une description précise de ce qui se passe aux premiers instants qui font suite à l'ionisation. En effet, suite à l'ionisation, la protéine va réagir que ce soit par transfert de protons, ou plus généralement par transfert d'énergie et réarrangement structurel. Pour comprendre ces mécanismes, il est nécessaire de pouvoir les étudier en temps réel.

Dans ce contexte, les technologies ultrarapides offrent la possibilité d'étudier ces dynamiques en temps réel et ce jusqu'aux échelles attosecondes [Lépine et al., 2014]. En effet, les sources de génération de hautes harmoniques permettent non seulement d'accéder à des énergies suffisantes pour ioniser les molécules, mais également à la résolution temporelle nécessaire pour étudier en temps réel les premiers instants qui font suite à l'ionisation. Grâce au développement de ces technologies, des résultats importants ont pu être obtenus notamment sur le rôle de la corrélation électronique dans la relaxation de molécules ionisées [Hervé et al., 2021b; Calegari et al., 2014]. C'est ce que nous avons vu dans le chapitre précédent. Cependant, les technologies XUV sont limitées en terme de système d'étude. En effet, pour étudier des molécules isolées, il est nécessaire de les produire en phase gazeuse. Pour l'étude de petits systèmes déjà présents sous forme de gaz, la question ne se pose pas. En revanche, lorsque l'on cherche à étudier des systèmes plus gros, il est nécessaire d'utiliser un four pour sublimer les échantillons initialement présents sous forme de poudre. Cette méthode réduit considérablement la variété de systèmes qui peuvent être étudiés. En effet, seul des molécules rigides peuvent être sublimées par un four sans que leur structure ne soit dénaturée. C'est le cas des PAHs que nous avons étudié dans les chapitres précédents ou encore des acides aminées isolées étudiés par [Calegari et al., 2016]. Ainsi, les molécules les plus grandes étudiées jusqu'à présent en dynamique ultrarapide XUV ne représentent qu'un simple composant élémentaire d'une protéine. Au-delà de la restriction de taille, les protéines sont également des molécules principalement chargées (protonées ou déprotonées) dans leur environnement biologique. Or la présence d'une charge modifie considérablement la structure électronique d'une molécule et donc, ses propriétés dynamiques.

L'étude des dynamiques ultrarapides d'ionisation dans des protéines isolées est ainsi conditionnée par notre capacité à produire en phase gazeuse des molécules complexes, fragiles et chargées. Dans ce contexte, les sources électrospray (ESI, de l'anglais *Electrospray Ionization*) représentent le meilleur outil de production puisqu'elles permettent de produire en phase gazeuse des molécules sans aucune restriction de complexité, fragilité ou taille [Fenn et al., 1989]. Ces technologies, permettant de produire uniquement une faible quantité d'ions, sont souvent couplées avec des pièges à ions permettant d'augmenter la durée d'exposition des ions moléculaires au rayonnement. Si les techniques de piégeage permettent d'améliorer les expériences statiques, elles rendent les expériences en temps réel plus complexes à interpréter. En effet, lors d'une expérience en piège, une même molécule peut interagir avec plusieurs impulsions du même faisceau. Les ions créés par une première interaction peuvent également absorber des photons de l'impulsion suivante et ainsi produire des fragments qui ne proviennent pas de l'ion intact initial. De plus, ce type d'instrument ne permet pas d'accéder aux électrons émis lors de l'interaction ce qui limite les développements expérimentaux en terme de spectroscopie d'électrons par exemple. Le développement de méthodes dites "on-the-fly", c'est-à-dire sans piégeage, est donc nécessaire pour le développement des expériences résolues en temps sur les protéines.

Afin d'étudier les dynamiques ultrarapides dans des molécules aussi complexes, nous avons couplé technologies pompe-sonde, source ESI et spectrométrie de masse "on-the-fly". Dans cette thèse, nous discuterons uniquement du couplage permettant de réaliser des expériences résolues en temps dans la gamme d'énergie XUV. Cependant, plusieurs étapes de développement et de validation ont été nécessaires avant d'aboutir aux résultats qui seront présentés dans ce chapitre. Notamment, nos premières preuves de couplage entre source laser et source ESI

ont pu démontrer l'utilité de la configuration "on-the-fly" dans l'interprétation des méthodes d'activation par laser femtoseconde [Brédy et al., 2022]. Une étape de couplage entre source ESI et source UV a également permis de mettre en évidence que le contrôle du micro-environnement, rendu possible grâce aux sources ESI, permet d'augmenter le temps de transfert de charge dans le tryptophane de quelques centaines de femtosecondes à des picosecondes [Hervé et al., 2021a, 2022].

Dans ce chapitre, nous discuterons des dynamiques faisant suite à l'ionisation. Pour cela, il a été nécessaire de coupler source HHG, permettant de produire des impulsions XUV, et source ESI. Dans une première partie nous discuterons des différents développements expérimentaux qui ont été réalisés afin de coupler ces deux technologies. Puis, nous étudierons les dynamiques induites par l'XUV dans le cas de trois systèmes différents. Le premier sera la réserpine protonée, une molécule modèle en spectroscopie de masse qui nous permettra de mettre en évidence le rôle de l'interaction entre la lacune électronique créée par l'ionisation et la charge déjà présente sur l'ion moléculaire, le proton. Nous nous intéresserons ensuite aux protéines constituées par un assemblage d'acides aminés. Nous verrons dans un premier temps le cas de la substance P (11 acides aminés) avant de passer au cas de l'insuline (51 acides aminés). Nous montrerons que la relaxation énergétique qui fait suite à une ionisation de la protéine semble peu dépendre de la taille du système, mettant ainsi en évidence le caractère local de la relaxation. Nous mettrons également en évidence l'existence d'une dynamique de quelques femtosecondes seulement induite par l'ionisation, observée pour la première fois dans un système aussi complexe qu'une protéine.

1 Développement expérimental

L'étude des dynamiques hors équilibres dans les protéines nécessite de coupler des sources permettant de produire en phase gazeuse des ions moléculaires fragiles et complexes avec les technologies XUV présentées dans les précédents chapitres. Pour ce faire, nous avons utilisé un spectromètre de masse commercial qui utilise une source ESI pour la production d'ions moléculaires. Nous l'avons modifié de sorte à ce qu'il puisse être couplé à un dispositif expérimental pompe-sonde XUV-IR dont les caractéristiques ont été adaptées à la faible densité d'ions produit par les sources ESI. Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps le spectromètre de masse utilisé dans ces expériences pour la production et la détection d'ions. Nous décrirons ensuite la ligne de lumière qui a été développée pour le couplage XUV-ESI avant de décrire comment ce couplage permet de réaliser des expériences pompe-sonde pour l'étude de dynamiques dans les protéines.

1.1 Production et détection d'ions moléculaires

Le spectromètre de masse utilisé dans les expériences présentées dans ce chapitre est un prototype d'un spectromètre de la compagnie Waters nommé Xevo TQ-S micro. Afin de simplifier les notations, nous ferons parfois référence à cet instrument par le terme "Xevo" dans la suite de ce chapitre. Son schéma simplifié est représenté Fig.I.1. L'instrument comprend une source ESI qui permet, à partir d'un échantillon en solution, de produire en phase gazeuse n'importe quelle molécule sans restriction de taille ou de complexité. La seule condition réside en la solubilité de l'espèce chimique. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous intéresserons principalement aux molécules de réserpine, substance P et insuline. Une solution mère est produite en diluant l'échantillon sous forme de poudre dans de l'eau pure à une concentration de 1 mg/mL. Puis, une solution fille est obtenue par dilution de la solution mère dans un mélange 50/50 de méthanol et d'eau pure (MeOH:H₂O) auquel sont ajoutés 10 μ L d'acide acétique (AcAc) à une concentration de 10%. L'AcAc permet d'augmenter la quantité d'espèces ioniques dans la solution en favorisant l'ajout d'un ou plusieurs protons aux molécules neutres. Ce sont ces solutions filles qui sont injectées dans la source ESI pour l'expérience. Les caractéristiques des solutions utilisées dans le cadre de ce chapitre sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	C _{mère}	V _{mère}	AcAc@10%	MeOH:H ₂ O	C _{fille}
Réserpine	sat	495 μ L	10 μ L	495 μ L	60 μ M
Substance P	742 μ M	56 μ L	10 μ L	934 μ L	40 μ M
Insuline	138 μ M	60 μ L	10 μ L	930 μ L	8 μ M

Tableau III.1: Caractéristiques des solutions filles utilisées dans les expériences de ce chapitre. Les solutions mères correspondent à des mélanges poudre/H₂O à une concentration de 1 mg/mL. La mention "sat" correspond à une solution saturée dont la concentration exacte n'est pas connue.

Les concentrations des solutions sont choisies de sorte à maximiser la quantité d'ions produits tout en limitant la quantité d'échantillon solide utilisé pour les mélanges. Une fois injectée dans la source ESI via une seringue de contenance 1 mL, la solution traverse un capillaire micrométrique mis sous haute tension (environ 3 kV). Grâce à cette tension, des micro gouttelettes chargées

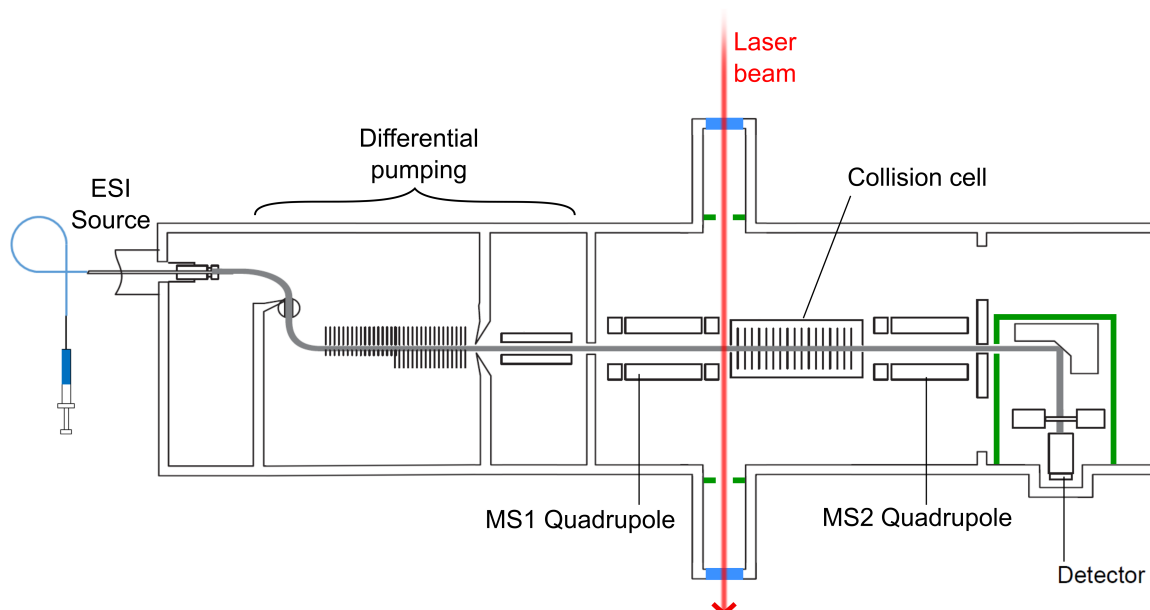


Figure III.1: Schéma du spectromètre de masse à triple quadrupôle adapté pour le passage d'un faisceau laser (figure adaptée de la documentation du Xevo et extraite de la thèse [Hervé, 2020]). Les détails du fonctionnement du spectromètre sont donnés dans le texte principal. Les parties vertes et bleues correspondent aux éléments modifiés pour le passage du faisceau laser. En vert, les protections contre le bruit de fond lumineux, en bleu, les trous percés dans la chambre d'analyse.

vont être produites en sortie de capillaire. Elles se propagent ensuite dans une enceinte remplie d'azote et s'évaporent jusqu'à former des ions moléculaires isolés qui vont être captés par un cône mis sous une tension allant de 0 à 100 V. La variation des tensions de capillaire ou de cône permet de favoriser la production de certains ions moléculaires.

À l'entrée du cône, le jet moléculaire n'est pas uniquement composé d'ions moléculaires isolés mais également de solvant résiduel et d'espèces neutres. Plusieurs étapes de pompage différentiel vont être nécessaires afin d'évaporer le solvant restant (noté *differential pumping* sur la Fig.I.1). Les espèces neutres quant à elles sont éliminées via l'utilisation d'un *Step-Wave* composé d'une série d'électrodes qui permettent de dévier la trajectoire des espèces chargées et ainsi les séparer des neutres. Plusieurs séries d'électrodes sont également présentes par la suite afin de focaliser les ions de sorte à obtenir un faisceau d'ions collimaté en sortie de la chaîne de pompage différentiel. Le diamètre du faisceau d'ions est alors estimé à 1-2 mm. La suite de l'instrument est dédiée à l'analyse des ions moléculaires.

À l'entrée de la chambre d'analyse, le solvant résiduel a été suffisamment évaporé pour atteindre une pression d'environ 10^{-5} mbar, permettant ainsi de limiter les collisions avec les molécules résiduelles de gaz. La chambre d'analyse est composée de deux quadrupôles (MS1 et MS2) séparés par une cellule de collision. En fonction des couples de tensions appliquées, les quadrupôles ne vont guider qu'un certain rapport masse sur charge (m/z). Si ces tensions sont fixes, cela permet de sélectionner un m/z précis et si elles varient, cela permet de scanner en masse les espèces chargées présentes dans le faisceau d'ions. Ces quadrupôles permettent de détecter et/ou sélectionner des rapports masse sur charge allant de 20 à 2047 avec une résolution en masse d'environ 0.6. À la sortie de MS2, les ions entrent en contact avec une dynode qui permet de convertir les ions en électrons. Ces derniers sont ensuite eux-mêmes convertis en

photons par un écran phosphore et sont alors détectés par un photomultiplicateur. La mesure des tensions des quadrupôles au moment de la détection des photons permet de reconstruire un spectre de masse dont l'interprétation physique dépend du mode de fonctionnement des quadrupôles et de la cellule de collision.

Dans nos expériences, nous utilisons le mode MS/MS. Cela consiste à utiliser des tensions fixes pour MS1 afin de sélectionner un ion d'intérêt et à faire varier les tensions de MS2 de sorte à obtenir un spectre de masse sur un intervalle $[MS_{\min}; MS_{\max}]$. Ce mode de fonctionnement est généralement utilisé pour réaliser des expériences CID (de l'anglais *Collision Induced Dissociation*) lors desquelles une tension (de quelques dizaines de Volt) est appliquée aux électrodes de la cellule de collision remplie d'un gaz à une pression d'environ $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Dans ce cas, MS1 sélectionne un rapport masse sur charge et les espèces ioniques correspondantes entrent dans la cellule de collision. Les ions vont être accélérés par les tensions de la cellule et entrer en collision avec les atomes du gaz neutre (de l'argon dans notre cas). Lors des collisions, l'énergie cinétique est convertie en énergie interne ce qui résulte en une fragmentation des liaisons les plus faibles et à la production d'ions plus petits. Le résultat de cette interaction est détecté via MS2 qui permet de mesurer un spectre de masse total. Dans le cas du fonctionnement MS/MS avec énergie de CID, on s'attend à obtenir sur le spectre de masse final les fragments statistiques de l'ion sélectionné.

Dans les expériences qui nous intéressent dans ce chapitre, ce ne sont pas les fragments statistiques que nous cherchons à mesurer mais ceux issus de l'interaction entre un ion moléculaire et une impulsion lumineuse. Le principe est le même, MS1 sélectionne un ion et MS2 va scanner en masse le produit de l'interaction (mode MS/MS). Cependant, la tension de la cellule de collision est fixée à 0 V afin de minimiser la CID résiduelle et l'instrument est modifié de sorte à ce qu'un faisceau laser puisse interagir avec le faisceau d'ion à l'entrée de la cellule de collision. Les modifications effectuées consistent principalement en un perçage de la chambre à vide, pour que le faisceau puisse entrer à l'intérieur (zones bleutées sur la Fig.I.1) et une protection supplémentaire de la partie de détection afin d'éviter le bruit de fond causé par la lumière du faisceau laser (parties représentées en vert sur la Fig.I.1). Ainsi, le mode MS/MS utilisé avec un faisceau laser permet de mesurer le spectre de masse issu de l'interaction entre l'ion moléculaire sélectionné et une impulsion lumineuse.

Le laser utilisé pour le couplage sera le même que celui utilisé dans les expériences des chapitres précédent, c'est-à-dire ayant un taux de répétition de 5 kHz. Cela signifie que le faisceau d'ions interagit avec une impulsion toutes les 200 μ s. La vitesse des ions à l'intérieur de l'instrument étant estimée à 200 m.s⁻¹, un ion ne pourra interagir qu'avec une seule impulsion du même faisceau. Cela rend l'interprétation des expériences résolues en temps plus simple en comparaison à une expérience réalisée avec un système de piégeage d'ions. En revanche, cette configuration "on-the-fly" impose une faible densité d'ions moléculaires présents au niveau de la zone d'interaction avec le laser, elle est estimée à 10⁶ ions.cm⁻³. Pour pallier à cette difficulté, il est nécessaire d'augmenter en contre partie la quantité de photons de nos sources lumineuses et donc d'adapter la ligne de lumière à cette contrainte. C'est ce que nous allons voir à présent.

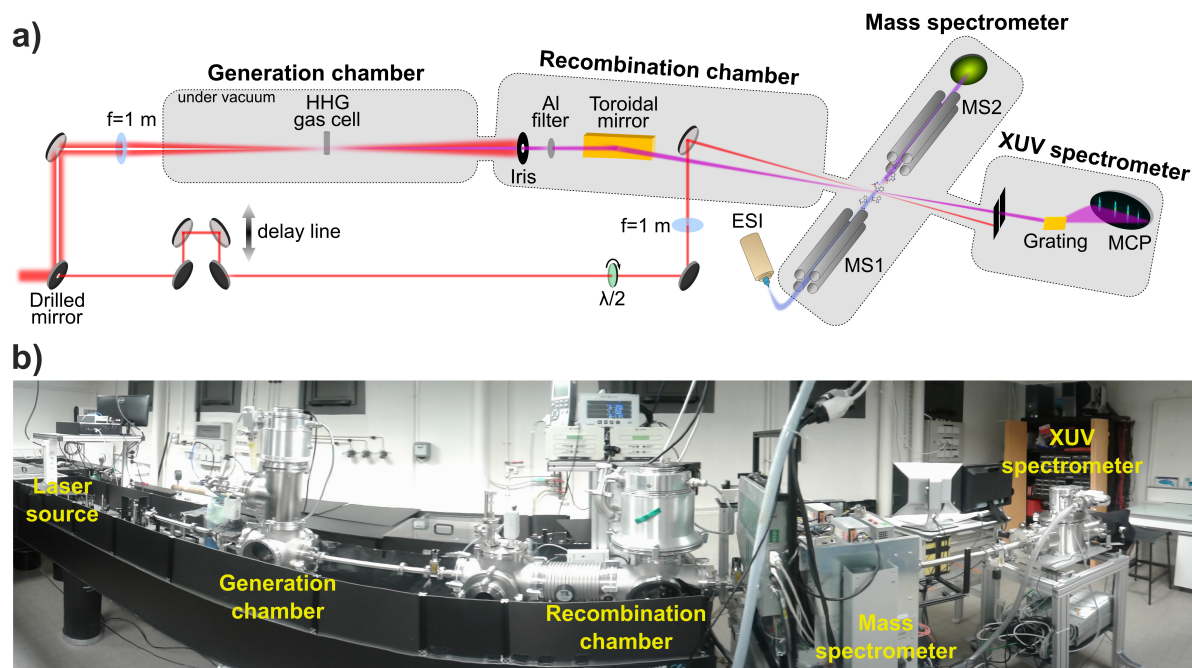


Figure III.2: a) Schéma expérimental représentant les éléments principaux. Le faisceau incident provient d'un laser centré autour de 800 nm produisant des impulsions de 2 mJ et 25 fs à un taux de répétition de 5 kHz. La ligne à retard permet de couvrir une gamme de temps d'une nanoseconde. Les distances entre lentille, cellule HHG, miroir torique et zone d'interaction sont de 1 m à chaque fois. Les détails optiques et ceux du spectromètre de masse sont donnés dans le texte principal. b) Photo de l'expérience avec identification des éléments principaux en jaune.

1.2 Couplage optique pour l'étude de dynamiques d'ions moléculaires

Afin d'étudier les dynamiques induites par l'absorption d'XUV dans les ions moléculaires, le spectromètre de masse que nous venons de décrire doit être couplé avec un dispositif pompe-sonde XUV-IR. De manière similaire à ce qui a été vu dans les deux chapitres précédents, la partie optique du montage expérimental consiste en un interféromètre de Mach-Zehnder représenté Fig.I.2.a. Le faisceau IR (25 fs, 5 kHz, 2 mJ, 800 nm) est séparé en deux bras par un miroir troué de 2 mm. La partie du faisceau traversant le miroir sera nommée faisceau sonde tandis que le faisceau annulaire réfléchi sera nommé faisceau pompe.

Le faisceau pompe est focalisé par une lentille de focale 1 m sur une cellule remplie de gaz atomique. Un rayonnement XUV est alors produit grâce au processus de génération de hautes harmoniques (HHG) décrit dans le chapitre I. En sortie de chambre de génération, le faisceau passe par une iris qui permet de couper une partie du faisceau annulaire IR tout en laissant passer au maximum l'XUV dont le rayon est plus petit. Le faisceau pompe traverse ensuite un filtre en aluminium de 200 nm qui permet de filtrer l'IR résiduel. Enfin, le faisceau XUV est focalisé par un miroir torique de focale 1 m au niveau de la zone d'interaction avec le faisceau d'ions moléculaires, c'est-à-dire à l'intérieur du Xevo. Le point de focalisation a un diamètre théorique d'environ 20 μm . Sur la Fig.I.2.a, seuls MS1 et MS2 sont représentés afin de simplifier le schéma expérimental. En revanche, le faisceau est bien focalisé juste avant la cellule de collision comme indiqué Fig.I.1. Le bras sonde quant à lui passe par une ligne à retard mécanique permettant de faire varier le délai entre les impulsions sur un intervalle d'une nanoseconde avant d'être

focalisé par une lentille de focale 1 m au niveau de la zone d'interaction (diamètre de focalisation d'environ 130 μm). Les deux faisceaux sont recombinaés en configuration croisée par un miroir. En sortie du Xevo, un spectromètre XUV permet de mesurer le spectre HHG. La Fig.I.2.b montre le dispositif expérimental réel utilisé avec l'identification des éléments principaux du montage.

Nous avons mentionné dans la partie précédente que les sources ESI ne permettent de produire qu'environ 10^6 ions. cm^{-3} , soit environ cinq ordre de grandeur en moins que pour le cas du four utilisé dans le chapitre précédent. Or les sources HHG sont également des sources à faible densité de photons. Cela rend la réalisation d'expériences résolues en temps particulièrement complexe. Pour compenser la faible densité d'ions, le montage expérimental a été adapté afin d'obtenir un maximum de flux XUV. La principale modification est l'utilisation d'une focale de 1 m pour la génération d'harmoniques. En effet, suite à plusieurs tests de production HHG avec des focales de 30 cm, 50 cm, 75 cm et 1 m, nous avons pu observer qu'une grande distance focale permet d'augmenter le flux de photons produits lors du processus HHG. Cela s'explique par l'augmentation de la distance de rayleigh et donc du volume de gaz participant au processus HHG. L'utilisation d'une focale encore plus grande devenant compliquée techniquement (place, difficulté à percer la cellule HHG), nous avons fait le choix de la focale de 1 m. Dans ces conditions, nous avons également testé plusieurs longueurs de cellules pour la génération HHG, allant de 4 mm à 1.5 cm. Nous avons pu observer que la quantité d'XUV produit était maximum pour la cellule de 4 mm.

Afin de diminuer au maximum l'absorption de l'XUV produit, nous avons également réduit au strict minimum le nombre d'optiques sur le chemin de l'XUV. Une contrainte importante liée à ce manque d'optique est le flux d'IR résiduel important absorbé par le filtre aluminium et qui risque de l'endommager. Pour pallier à cette contrainte, un faisceau annulaire est utilisé pour la HHG afin de réduire l'intensité du faisceau IR résiduel lors de l'absorption par le filtre. De plus, la partie externe du faisceau IR est en partie bloquée par l'utilisation de l'iris placée juste avant le filtre. Il a été montré que l'utilisation d'un faisceau annulaire pour la HHG réduit peu l'efficacité de conversion du processus HHG [Klas et al., 2018]. En particulier, nous avons pu voir que l'utilisation d'un beam-splitter (75% réflexion) ou d'un miroir troué de 2 mm (90% réflexion) semblait équivalente en terme de flux de photons XUV. Ainsi, l'utilisation d'un miroir troué permet bien de préserver le filtre tout en gardant un flux XUV optimal.

En raison des grandes distances mises en jeu dans ce montage expérimental, une stabilisation active du pointé laser a été mise en place. Cela permet de s'assurer du recouvrement spatial des deux faisceaux tout au long des expériences. Pour cela, nous utilisons une lame de verre placée juste avant l'entrée dans la chambre de génération et après la lentille qui permet d'extraire 3% du faisceau pompe et ainsi d'imager la zone de focalisation au niveau de la cellule de gaz HHG (non représenté sur le schéma). Si la position du faisceau varie de plus d'un certain intervalle, une boucle de rétroaction permet de corriger cette position via un miroir motorisé situé en amont du montage expérimental.

Un système d'imagerie de la zone d'interaction permet également de s'assurer du recouvrement spatial et temporel des deux impulsions pour la réalisation des expériences pompe-sonde. Ce recouvrement peut également être vérifié *in situ*. Pour cela, des expériences pompe-sonde IR/IR sont réalisées sur la molécule de réserpine protonée. En effet, lorsque la réserpine absorbe des photons IR, elle produit des ions $m/z = 414$ dont la quantité dépend uniquement de la quantité d'IR absorbée. Ainsi, la quantité d'ions $m/z = 414$ est maximum si les impulsions sont recouvertes temporellement et spatialement au niveau de la zone d'interaction.

Toutes ces modifications permettent de maximiser l'interaction entre les ions moléculaires et les faisceaux XUV et/ou IR. Ainsi, nous optimisons les probabilités d'observer du signal dépendant du temps lors des expériences pompe-sonde XUV-IR. Nous allons à présent discuter du déroulement de ces mesures expérimentales.

1.3 Expériences pompe-sonde sur les ions moléculaires

Les expériences pompe-sonde sont réalisées en utilisant le mode MS/MS du Xevo. Les ions moléculaires dont on souhaite étudier la dynamique sont sélectionnés grâce au quadropôle MS1. Avant d'entrer dans la cellule de collision, ils interagissent avec le faisceau XUV et/ou IR. Les ions résultants de cette interaction traversent alors la cellule de collision, dont la tension est fixée à 0 V et qui agit dans ce cas comme un simple guide d'ions. Enfin, MS2 permet d'obtenir le spectre de masse de ces ions. Un spectre de masse est enregistré pour chaque valeur de délai entre les impulsions pompe et sonde afin de mesurer la quantité d'ions détectés en fonction du délai entre les impulsions. Afin d'étudier uniquement la variation de cette quantité en fonction du délai et ainsi s'affranchir du signal indépendant du temps, des spectres de masse correspondant à l'absorption de l'XUV seul (S_{XUV}), de l'IR seul (S_{IR}) et en l'absence de faisceau laser (S_{OFF}) sont enregistrés avant chaque expérience pompe-sonde. Ainsi, le signal final $S(t)$ étudié sera :

$$S(t) = S_{exp}(t) - S_{XUV} - S_{IR} + S_{OFF}, \quad (\text{III.1.1})$$

où S_{exp} correspond au signal mesuré expérimentalement et t correspond au délai XUV-IR. Les expériences peuvent être réalisées sur différentes gammes de temps, ce qui permet d'étudier des dynamiques à des échelles de temps plus ou moins élevées. Dans le cadre des expériences réalisées dans ce chapitre, les gammes de temps utilisées seront typiquement de -200 fs à 300 fs ou -1 ps à 5 ps avec des pas temporels d'environ 7 fs pour les gammes de temps courtes et d'environ 100 fs pour les gammes de temps longues. En moyenne, l'acquisition d'un seul spectre de masse est faite sur 10 s pour chaque pas temporel du délai. Plusieurs aller-retour peuvent être effectués sur la ligne à retard pour une même expérience afin de vérifier la reproductibilité des données et augmenter leur qualité. La qualité des données peut également être améliorée en diminuant l'intervalle de masse de MS2. En effet, lors de l'acquisition d'un spectre de masse, le Xevo accorde à MS2 0.5 secondes pour faire varier les tensions de ses quadropôles de MS_{min} à MS_{max} par pas de masse de 0.1. Plus l'intervalle scanné par MS2 est grand, plus le temps alloué à la détection d'un m/z est faible. Dans le cas d'ions produits en faible quantité, il sera pertinent de réduire l'intervalle [MS_{min} : MS_{max}] autour de ces ions afin d'augmenter la probabilité de détection. Nous utiliserons cette astuce dans la plupart des expériences présentées dans ce chapitre.

Une fois les acquisitions terminées et les spectres de masse extraits pour chaque valeur du délai, on peut alors intégrer la quantité d'ions sur un pic de masse donné et ainsi reconstruire la variation de la quantité d'un ion m/z en fonction du délai XUV-IR. Cette procédure a été utilisée pour toutes les expériences qui vont à présent être décrites pour l'étude de la réserpine, puis de la substance P et enfin, de l'insuline.

2 Dynamiques ultrarapides induites par rayonnement XUV dans un ion moléculaire : étude de la réserpine

Nous allons commencer les études dynamiques des ions moléculaires par l'étude de la réserpine. Il s'agit d'une molécule modèle très utilisée en spectroscopie de masse et en chimie analytique [Xu et al., 2014]. Utilisée principalement en pharmacologie, ses propriétés dynamiques ont très peu été étudiées. D'un point de vue de sa structure, elle est divisée en deux parties principales : un groupe triméthoxy benzoyle (TMB, $m/z = 195$) relié à un groupe méthoxy indole ($m/z = 414$). Elle est représentée Fig.I.3 avec ses deux groupes caractéristiques surlignés en bleu (méthoxy indole) et en noir (TMB).

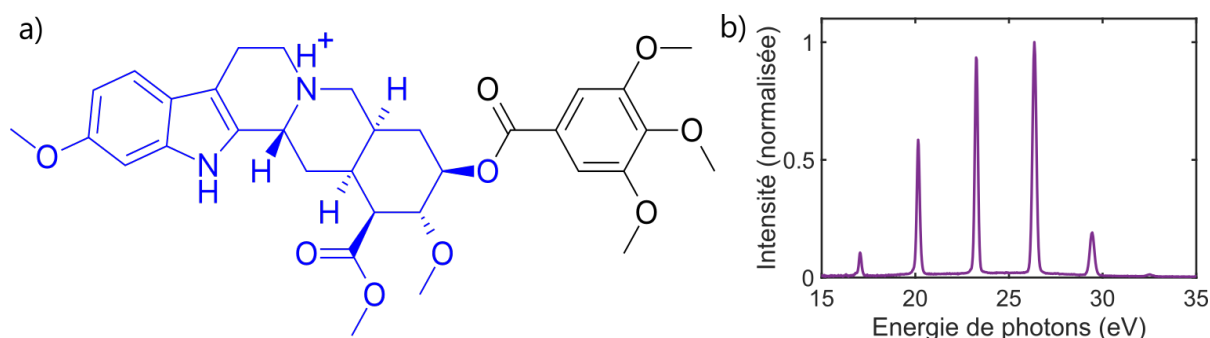


Figure III.3: a) Schéma de la molécule de réserpine protonée avec le groupe méthoxy indole en bleu et le groupe triméthoxy benzoyle en noir. b) Spectre HHG généré dans le xénon et filtré par un filtre en aluminium de 200 nm.

2.1 Interaction XUV - réserpine protonée

L'expérience est réalisée en utilisant une solution de réserpine de concentration d'environ $60 \mu\text{M}$. La source ESI permet de produire en phase gazeuse l'ion moléculaire Res.H^+ ($m/z = 609$) qui peut ensuite être sélectionné par MS1 avant d'interagir avec l'XUV, dont le spectre HHG est représenté Fig.I.3.b et/ou l'IR. Le produit de l'interaction entre les ions moléculaires et les faisceaux laser est alors détecté grâce à MS2. Le spectre de masse correspondant à l'interaction entre XUV et Res.H^+ est représenté Fig.I.4.a en violet. Le spectre de masse obtenu sans faisceau laser, c'est-à-dire montrant la CID résiduelle, est représenté en vert. La masse du parent (dont l'intensité est d'environ 10^9) n'est pas représentée ici pour plus de visibilité. Si beaucoup d'ions semblent être détectés avec ou sans interaction XUV, certains d'entre eux semblent spécifiques à l'interaction XUV, ou du moins leur production est favorisée par l'interaction avec le faisceau XUV. En particulier, il est possible d'identifier quatre zones pour lesquelles le signal XUV est plus intense, elles sont annotées par les lettres b, c, d et e dans le spectre de masse. Afin de mieux observer l'influence de l'XUV sur la production de ces ions, des spectres de masses sont enregistrés en réduisant l'intervalle de détection en masse de MS2, de sorte à augmenter la résolution de détection. Ces spectres sont représentés sur les Fig.I.4.b-e.

La Fig.I.4.b montre l'apparition d'un pic entre les masses 304 et 305 qui, dû au manque de résolution en masse, se traduit par un pic plus épais englobant les masses 304 et 305. Ce rapport masse sur charge de 304.5 correspond à l'ionisation de la Res.H^+ . La détection de ce fragment

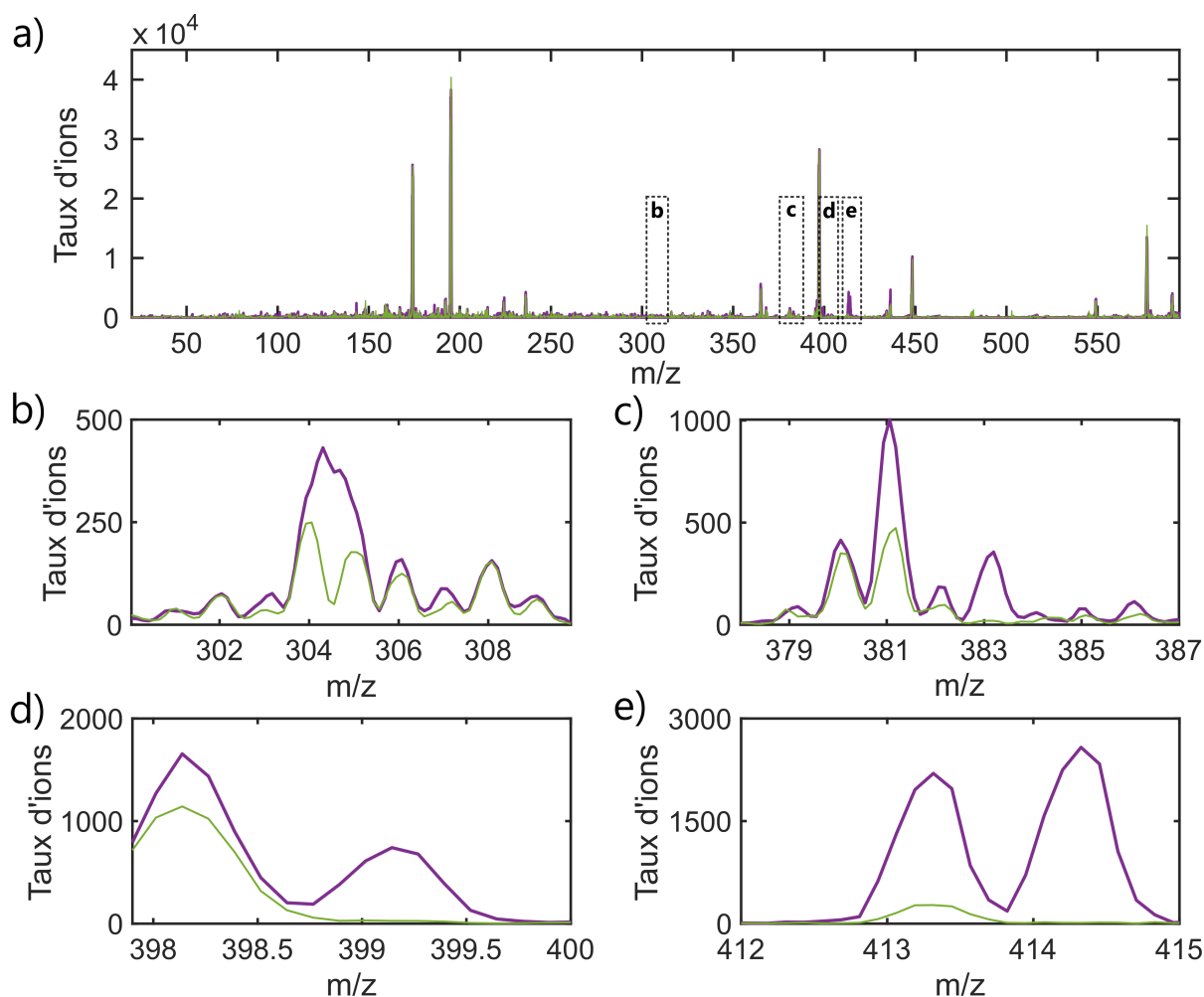


Figure III.4: Spectres de masse obtenus après l'interaction de la Res.H⁺ avec le faisceau XUV (courbes violettes) ou sans interaction laser (courbes vertes). a) Spectre de masse total sans le parent. b) zoom sur l'ionisation [Res.H⁺]⁺. c-e) zoom sur les fragments majoritaires de l'XUV.

indique que l'absorption de l'XUV mène à l'ionisation de l'ion moléculaire et en particulier, à la production d'une espèce doublement chargée stable. La Fig.I.4.e représente la perte du groupe TMB avec ou sans proton. Les Fig.I.4.c-d correspondent à la perte du groupe TMB mais également une perte de CH₃ (m/z = 399) ou une perte de O-CH₃ (m/z = 383). Ainsi, le mécanisme principal de fragmentation de la Res.H⁺ suite à l'absorption de l'XUV est la séparation des groupements TMB et méthoxy indole.

Les spectres présentés correspondent uniquement à l'interaction statique entre XUV et Res.H⁺. Nous allons maintenant voir l'évolution de la quantité de ces ions en fonction du délai XUV-IR. En particulier, nous allons nous intéresser à la variation du pic à m/z = 414, dont la détection est propre à l'absorption d'XUV. Quelques signaux dépendants du temps seront également discutés dans les cas m/z = 399 et m/z = 413. En revanche, les ions m/z = 304.5 et m/z = 381/383 ne seront pas étudiés lors d'expériences pompe-sonde en raison de la faible quantité de signal détecté.

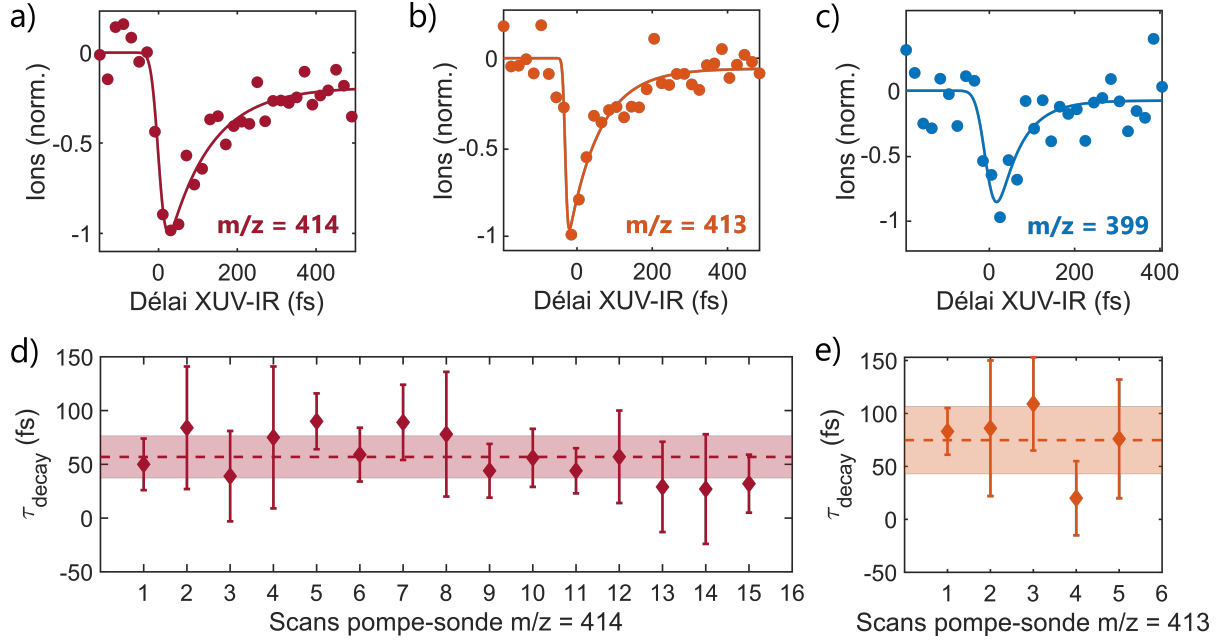


Figure III.5: Signaux dépendant du temps obtenus pour (a) $m/z = 414$, (b) $m/z = 413$ et (c) $m/z = 399$. Les courbes pleines sont le résultat de l'ajustement des points expérimentaux par l'équation I.2.1. d) Constantes de temps extraites des ajustements pour les 15 expériences réalisées sur $m/z = 414$. e) Constantes de temps extraites des ajustements pour les 5 expériences réalisées sur $m/z = 413$. Les valeurs moyennes sont représentées par les traits en pointillés horizontaux. Les barres d'erreur de chaque expérience correspondent à l'erreur donnée par l'ajustement des mesures. Les zones surlignées correspondent à l'écart type des mesures.

2.2 Expérience pompe-sonde

La quantité d'ions $m/z = 414$ détectée est extraite pour chaque délai XUV-IR allant de -200 fs à 500 fs par pas de 10 fs. Les contributions de l'XUV seul, IR seul et de la CID résiduelle sont soustraites afin d'étudier uniquement la variation de signal. Les résultats expérimentaux sont représentés Fig.I.5.a. On remarque une nette diminution du signal au délai zéro (correspondant au recouvrement temporel des deux impulsions), suivie d'une augmentation progressive du signal jusqu'à atteindre un plateau à environ 500 fs. L'évolution temporelle du signal peut être décrite par une exponentielle décroissante convoluée par une gaussienne :

$$S(t) = X_{co}(t, \sigma) \otimes \left[\theta(t - t_0) \left(A_{step} + A \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{decay}}\right) \right) \right], \quad (\text{III.2.1})$$

où A_{step} et A sont les amplitudes de la step (entre signal négatif et positif) et de l'exponentielle décroissante, t est le délai entre les deux impulsions, t_0 correspond au délai zéro, $\theta(t - t_0)$ à la fonction *heaviside*, τ_{decay} est la constante de temps de l'exponentielle et X_{co} la corrélation croisée entre les deux impulsions qui dépend de la durée des impulsions σ . Une procédure d'ajustement permet d'extraire ces paramètres pour chaque résultat expérimental. Les valeurs de τ_{decay} obtenues pour chaque expérience pompe-sonde réalisée sur la variation de $m/z = 414$ sont représentées Fig.I.5.d. En moyenne, on obtient une constante de temps de :

$$\tau_{decay} = 57 \pm 20 \text{ fs},$$

où l'incertitude correspond à l'écart type des mesures. Cette dynamique de quelques dizaines de femtosecondes est donc induite par l'XUV et sondée par l'IR via la production de l'ion $m/z = 414$. Des expériences similaires sont réalisées sur les masses $m/z = 399$ et $m/z = 413$. En raison de la quantité plus faible de signal induit par l'XUV seul et de la présence de ces ions en CID résiduelle, les expériences étaient plus difficiles à réaliser. En effet, lors de l'étude d'ions déjà présents en CID résiduelle, la quantité de ces ions est beaucoup plus sensible aux fluctuations de la source qui peuvent masquer la dynamique induite par l'XUV. Une seule mesure dépendante du temps a pu être exploitée dans le cas de $m/z = 399$, elle est représentée Fig.I.5.c. Dans le cas de $m/z = 413$, cinq mesures ont pu être exploitées, l'une d'entre elle est représentée Fig.I.5.b. En effectuant la même procédure d'ajustement que pour $m/z = 414$, on obtient les valeurs moyennes suivantes :

$$\tau_{decay,399} = 55 \pm 28 \text{ fs} \quad \text{et} \quad \tau_{decay,413} = 75 \pm 32 \text{ fs}$$

Les constantes de temps obtenues dans chaque expérience réalisée sur le fragment $m/z = 413$ sont représentées Fig.I.5.e. En prenant en compte les différentes barres d'erreur, ces valeurs semblent indiquer que la même dynamique est observée dans d'autres fragments reliés à la perte du groupement TMB ($m/z = 399$ et $m/z = 413$).

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, ces fragments ne sont que des observables des dynamiques induites par l'absorption d'XUV. Nous allons maintenant chercher à comprendre l'origine physique de la dynamique observée. Pour cela, il est nécessaire de connaître les structures initiales des ions moléculaires que nous étudions ainsi que les structures des ions moléculaires ionisés. Ces structures ont été calculées par le Prof. Abdul Rahman Allouche, de l'équipe physicochimie théorique de l'iLM. Nous allons à présent discuter des résultats théoriques obtenus.

2.3 Calculs théoriques sur la réserpine protonée

Des calculs de chimie quantique basés sur la DFT ont été réalisés sur la réserpine protonée (Res.H^+) et sur la réserpine protonée ionisée ($[\text{Res.H}^+]^+$). Leur structure dans l'état fondamental a été optimisée en utilisant la méthode CAM-B3LYP avec la base 6-311++G**. Ces calculs permettent entre autre de connaître la localisation du proton au sein de la molécule. Les différents sites de protonation sont représentés sur la Fig.I.6. Que ce soit dans la réserpine protonée ionisée ou non, le proton peut se trouver à trois endroits de la molécule. Il se trouve soit sur un azote (comme représenté en Fig.I.3.a) soit sur un oxygène (1 ou 2), l'oxygène 1 (O1) se trouvant du côté du groupement méthoxy indole et l'oxygène 2 (O2) se trouvant sur le groupement TMB. Dans le cas de la Res.H^+ , la conformation la plus basse en énergie (C1) correspond au proton localisé sur l'azote (N site). Les deux autres conformations, plus hautes en énergies, correspondent au proton localisé sur l'oxygène du groupe méthoxy indole (O1) ou sur un oxygène du TMB (O2). Ces trois conformations sont représentées sur la partie gauche de la Fig.I.6. La conformation C1 étant la plus stable, nous considérerons qu'elle correspond à celle présente dans notre expérience.

Lorsque la molécule est ionisée, deux charges sont présentes dans la molécule, le proton mais également la lacune électronique créée par l'ionisation. Ainsi, en plus de l'interaction entre chaque charge et la molécule, ces deux charges vont interagir entre elles. Les calculs de conformation effectués dans $[\text{Res.H}^+]^+$ montrent que la conformation la plus stable est cette fois-ci celle où le proton est localisé sur l'oxygène du groupement TMB (O2) et indique donc

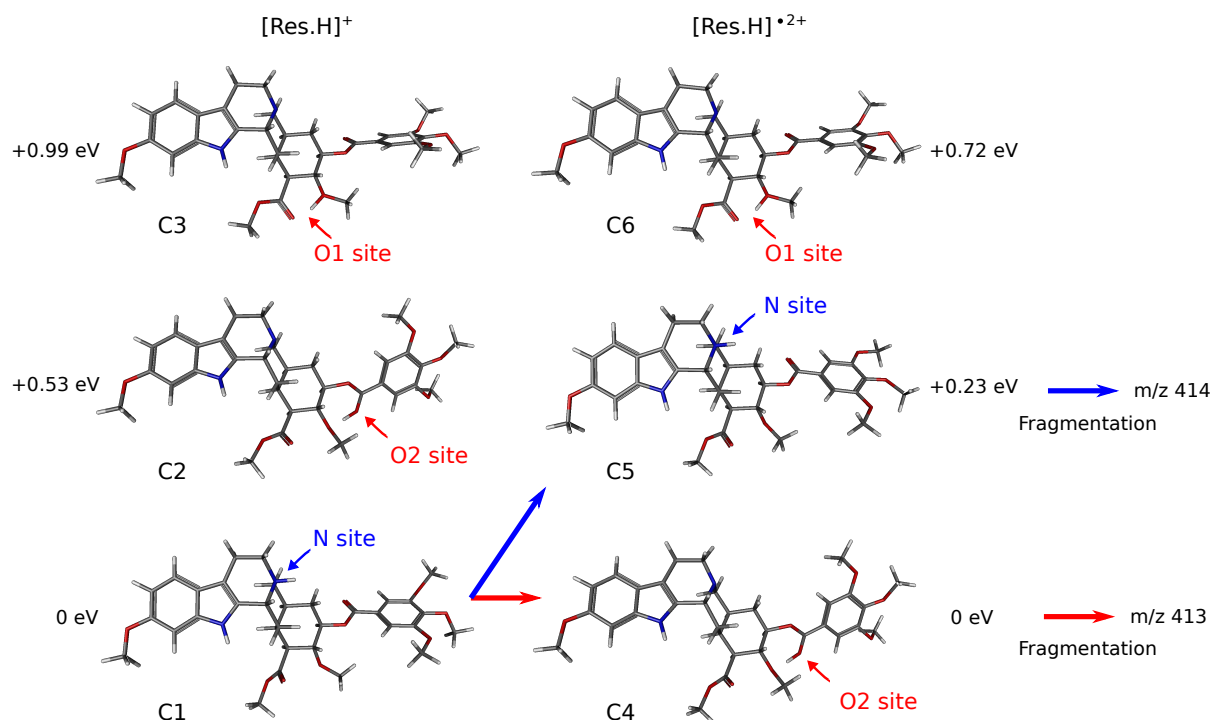


Figure III.6: Conformations les plus stables pour Res.H⁺ (à gauche) et pour [Res.H]^{•2+} (à droite). La position du proton est indiquée par les flèches bleues lorsqu'il est proche de l'azote et rouges lorsqu'il est proche d'un oxygène.

l'existence d'un transfert de proton suite à l'ionisation. La conformation C5, où le proton est localisé sur l'azote, a une énergie légèrement supérieure (de 0.23 eV). La conformation où le proton se trouve sur O1 reste la plus élevée, à 0.72 eV au-dessus de l'état fondamental du doublement chargé.

Nous allons à présent voir comment la détermination de la localisation du proton dans les structures protonées et protonées ionisées nous permet de mieux comprendre les résultats expérimentaux décrits précédemment.

2.4 Interprétation des résultats

Les calculs de conformations mettent en évidence que l'absorption de l'XUV (et donc l'ionisation) va déclencher un transfert de proton au sein de la molécule entre le site N et le site O2 en raison de la différence de conformation la plus stable. En effet, d'après les calculs théoriques, la réserpine protonée possède un proton localisé sur l'azote du groupement méthoxy indole. Dans ce cas, l'absorption d'un photon XUV va tout d'abord mener à une conformation similaire. La molécule va ensuite chercher à minimiser son énergie en adoptant la configuration la plus stable, c'est-à-dire celle où le proton est localisé sur le groupement TMB. La réserpine ayant un potentiel d'ionisation d'environ 8 eV et l'XUV ayant une énergie centrée autour de 23 eV, l'absorption de l'XUV va permettre de laisser suffisamment d'énergie dans la molécule ionisée pour franchir la barrière énergétique entre ces deux conformations et ainsi pouvoir former les deux conformations. Leur existence est confirmée par les spectres de masse que nous avons

obtenu suite à l'interaction avec XUV (Fig.I.4). En effet, la masse $m/z = 414$ correspond à la perte du groupement TMB lorsque le proton est toujours présent sur le groupement méthoxy indole (conformation C5) tandis que l'ion $m/z = 413$ correspond à la perte du groupement TMB plus un proton, indiquant ainsi qu'au moment de la fragmentation le proton se trouvait sur le groupement TMB (conformation C4).

Ces observations permettent de mieux comprendre les résultats statiques d'absorption XUV que nous avons obtenu. Nous noterons également que le raisonnement est le même pour les fragments $m/z = 383$ et $m/z = 399$: ils correspondent à la perte du groupement TMB lorsque le proton est localisé sur le groupement méthoxy indole (conformation C5) ainsi qu'à la perte de chaînes latérales de type CH_3 ou O-CH_3 probablement due à une énergie interne plus élevée qui peut mener à la fragmentation des liaisons les plus faibles.

Il est intéressant de noter que quelle que soit la conformation finale adoptée, l'une nécessitant un transfert de proton et pas l'autre, la même dynamique est observée dans les deux fragments signatures de ces deux conformations. Cela signifie que la dynamique observée dans nos expériences implique probablement des états pour lesquels ni le proton, ni la charge ne sont localisés. Lorsque la réserpine protonée, dont le proton est localisé sur le site N, est ionisée, la lacune électronique créée est délocalisée sur toute la molécule. L'existence d'une charge déjà présente dans la molécule va fortement influencer la dynamique de cette lacune électronique. En effet, les deux charges positives vont se repousser par répulsion Coulombienne. D'après ce que nous venons de voir, deux scénarios sont alors possibles : (1) la lacune électronique va se localiser sur le groupement TMB, au plus loin du proton qui est localisé sur le groupement méthoxy indole ; (2) le proton se localise sur le groupement TMB et la lacune se localise sur le groupement méthoxy indole. La même dynamique étant visible quel que soit le scénario (même constante de temps pour les deux fragments), on peut supposer que cette dynamique est antérieure à la localisation des charges d'un côté ou l'autre de la molécule.

Lors de l'expérience résolue en temps, l'IR absorbé à $t = 0$ va ajouter de l'énergie interne à l'ion $[\text{Res.H}^+]^+$ qui va alors se fragmenter en plus petits fragments qu'avec l'XUV seul. Cela correspond à une diminution nette du signal à $t = 0$ sur les scans dépendants du temps au profit de plus petits fragments. À $t > 0$, le paquet d'onde vibrationnel créé lors de l'ionisation va explorer la surface d'énergie potentielle, se couplant possiblement au mouvement du proton. Afin de minimiser son énergie, les deux charges vont se localiser d'une part et d'autre de la molécule. En supposant que l'action de la sonde IR est de mener à la fragmentation statistique via l'apport d'énergie interne, alors l'absorption d'IR à $t > 0$ va mener à la fragmentation de la liaison la plus faible, c'est-à-dire la liaison C-O entre les deux groupements. Ainsi, à $t > 0$, la quantité de fragments $m/z = 413$ et 414 augmente à nouveau au fur et à mesure que les charges se localisent d'un côté et l'autre de la molécule. Cela correspond à l'augmentation observée sur le signal dépendant du temps. Dans ce contexte, la constante de temps correspond à la dynamique de redistribution des charges de chaque côté de la molécule.

La séparation des charges se fait donc en environ 60 fs. Dans le cas du fragment $m/z = 413$, cette séparation des charges implique un transfert de proton. Cette différence de mécanisme permettant la création du fragment 413 pourrait expliquer la légère augmentation des valeurs mesurées de τ_{decay} dans la variation de $m/z = 413$ en comparaison aux valeurs obtenues pour $m/z = 414$ et $m/z = 399$ (sans transfert de proton). Si cette différence est réelle, nous n'avons pas pu la mettre en évidence expérimentalement. En effet, s'il y a une différence, celle-ci n'est que d'une dizaine de femtosecondes. Pour la mesurer, il faudrait donc réaliser la même expérience

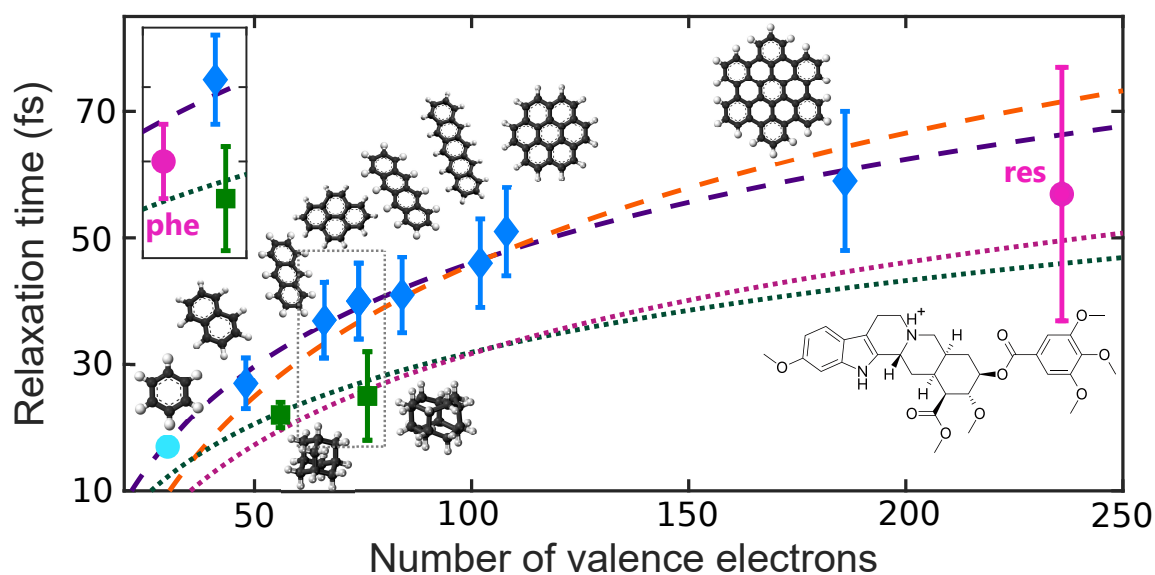


Figure III.7: Loi d'échelle obtenue dans le Chapitre II (partie 3.2) dans le cas de l'étude des dynamiques induites par ionisation XUV dans des structures carbonées neutres. Le point rose a été rajouté et correspond au temps de relaxation mesuré dans la réserpine protonée.

en utilisant des impulsions plus courtes ou tout du moins en déterminant plus précisément le recouvrement temporel des impulsions afin de connaître parfaitement notre résolution temporelle et la valeur du délai zéro.

L'interprétation de ces résultats étant toujours en cours, nous avons également cherché à comprendre si une autre interprétation permettrait de comprendre la dynamique observée. Ainsi, il est particulièrement intéressant de noter que cette dynamique pourrait tout aussi bien être liée aux dynamiques de bandes de corrélation étudiées dans le chapitre précédent (partie 3.2). En effet, même si l'énergie de double ionisation de la réserpine protonée n'est pas connue, son IP étant de 8 eV on peut s'attendre à ce que l'absorption de photons de 20 à 30 eV permette de peupler les bandes de corrélation situées sous le potentiel de double ionisation. L'étude de la dynamique des bandes de corrélation se fait par la mesure du dication ou de fragments signatures du dication lorsque ce dernier n'est pas stable (cas des diamantoïdes vus dans le chapitre précédent). Dans cette expérience, aucun doublement ionisé stable n'est observé. Cela indique que ce dernier n'est pas stable. Nous avons également vu que le simplement ionisé est détecté en très faible quantité et n'est donc pas stable non plus. En particulier, nous avons pu voir qu'il fragmente principalement via la perte du groupement TMB. On peut donc supposer que la diminution observée dans les signaux dépendant du temps à $t = 0$ est due à la double ionisation par l'IR qui fragmente la molécule en de plus petits morceaux que dans le cas de la simple ionisation. Cela indiquerait que la constante de temps de 57 ± 20 fs mesurée lors de notre expérience correspondrait au temps de relaxation des bandes de corrélation de la réserpine protonée.

La Fig.I.7 représente la loi d'échelle définie dans le chapitre précédent. Le point rose annoté "res" correspond au temps de relaxation mesuré dans la réserpine protonée dont le nombre d'électrons de valence est de 237. On remarque que cette valeur est du même ordre de grandeur que les temps de relaxation des bandes de corrélation prédis pour ce nombre d'électrons de valence. En particulier, on observe que la valeur mesurée dans la réserpine se situe entre la

loi décrivant la relaxation des bandes de corrélation pour les moléculaires planaires (courbes en tirets oranges et violets) et celle définie pour les molécules en trois dimensions (courbes en pointillés verts et roses). La même situation est observée dans le cas de la phénylalanine (noté "phe" [Calegari et al., 2014]). Ces deux molécules ont pour point commun d'être constituées d'une structure majoritairement planaire mais présentant quelques groupements en dehors du plan principal de la molécule. Cette comparaison avec les temps de relaxation des bandes de corrélation suppose que la présence du proton affecte peu la loi d'échelle définie pour les neutres. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse en procédant à la même expérience sur des PAHs ou des diamantoïdes protonés. En effet, dans le cas d'une molécule protonée, on pourrait s'attendre à ce que la relaxation des bandes de corrélation soit facilitée par la présence du proton qui impose une localisation des charges plus rapide en raison de la répulsion des deux charges positives, en particulier dans le cas d'une structure comme la réserpine qui présente deux groupements principaux.

3 Processus non stationnaires ultrarapides dans une chaîne peptidique : étude de la substance P

Nous allons à présent nous intéresser aux dynamiques ultrarapides induites par l'absorption de lumière dans le cas de la protéine de substance P (SubP), un neurotransmetteur associé principalement à la transmission de la douleur [Harrison and Geppetti, 2001]. Il s'agit d'un polypeptide composé de 11 acides aminés dont la séquence s'écrit : Arg-Pro-Lys-Pro-Gln-Gln-Phe-Phe-Gly-Leu-Met-NH₂. Sa structure moléculaire est représentée Fig.I.8.a. Deux types d'expériences vont être réalisées, une aux temps "longs" (picoseconde) et une aux temps "courts" (femtoseconde). Nous montrerons que trois dynamiques différentes peuvent être mesurées dans ce système, allant de l'ordre de la picoseconde jusqu'à une dizaine de femtosecondes seulement.

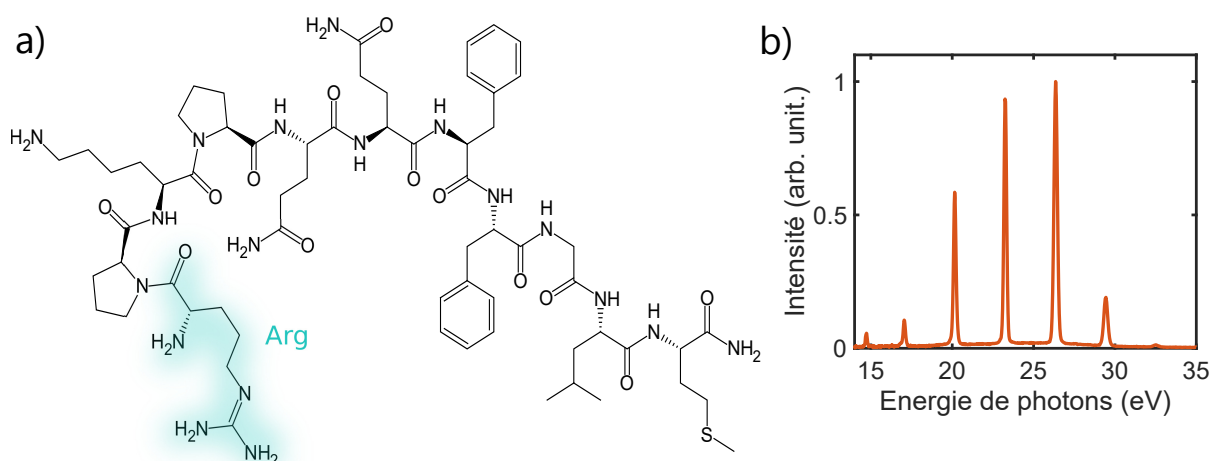


Figure III.8: a) Structure de la molécule de substance P. Le groupement arginine (Arg), porteur du proton dans la forme protonée de la molécule, est surligné en bleu. b) Spectre HHG généré dans le xénon et filtré par un filtre en aluminium.

3.1 Interaction XUV - substance P

L'expérience est réalisée en utilisant une solution de substance P dont la concentration est de 40 μM . La solution de SubP est injectée dans la source ESI et les valeurs des cône et capillaire sont ajustées de sorte à optimiser la production de la molécule protonée une seule fois dont le rapport masse sur charge est alors $m/z = 1348.6$. Cette masse est sélectionnée par MS1 permettant ainsi aux ions moléculaires isolées de SubP.H^+ d'interagir avec les faisceaux XUV et/ou IR. Le produit de l'interaction est ensuite détecté grâce au second quadrupôle MS2 qui permet d'obtenir le spectre de masse résultant de l'interaction. Les spectres de masse correspondant sont représentés Fig.I.9.a. La courbe violette correspond au spectre de masse obtenu suite à l'interaction de la SubP.H^+ avec le faisceau XUV dont le spectre HHG est représenté Fig.I.8.b. La courbe verte correspond à l'interaction de la SubP.H^+ avec le faisceau IR (nous noterons que le même spectre est obtenu sans interaction laser). Si certains fragments sont purement statistiques et proviennent de la CID résiduelle, d'autres fragments sont quant à eux propres à l'interaction avec le faisceau XUV. C'est notamment le cas des zones b, c, d et e entourées sur le spectre de masse. Afin de mieux identifier l'effet de l'XUV, des spectres de masses sont enregistrés sur ces quatre zones. Ils sont représentés Fig.I.9.b-e.

La Fig.I.9.b correspond aux fragments majoritaires produits par l'XUV. Le rapport $m/z = 674$ correspond à la SubP.H^+ ionisée et indique donc que l'absorption de photons XUV par la SubP.H^+ mène à la production de l'ion moléculaire ionisé stable. L'observation de $[\text{SubP.H}^+]^+$ est cohérente vis-à-vis des énergies de photons utilisées dans nos expériences (~ 25 eV) et les valeurs de potentiel d'ionisation de la SubP.H^+ rapportées par [Giuliani et al., 2012] (~ 10.2 eV, VUV) et [Budnik et al., 2002] (~ 11 eV, *Electron Impact*). Les autres fragments représentés Fig.I.9.b, dont l'intensité a été multipliée par 50 pour plus de lisibilité, correspondent à des pertes de neutres suite à l'ionisation du parent. En particulier, le groupe de masses aux alentours de $m/z = 666$ correspond à la perte de CH_3 ou NH_2 , la masse $m/z = 637$ à la perte de $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ sur la méthionine et la masse $m/z = 638.5$ à la perte de $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$ sur l'arginine. Ces identifications sont basées sur celles effectuées par [Canon et al., 2015]. Nous noterons que Canon *et al.* n'observent la perte de $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3$ sur l'arginine que dans le simplement chargé ($m/z = 1277$) tandis que nous l'observons dans le doublement chargé ($m/z = 638.5$). Cela indique que la production de ce fragment nécessite des énergies de photons supérieures à celles utilisées dans l'expérience de Canon *et al.*, c'est à dire supérieur à 18 eV.

Les autres fragments produits suite à l'interaction avec l'XUV, représentés Fig.I.9.c-e, sont produits en quantité bien moins importante. Le rapport $m/z = 501$, représenté Fig.I.9.c correspond au fragment a_8^{2+} . Le rapport $m/z = 609$, représenté Fig.I.9.d correspond au fragment X_{10}^{2+} . Enfin, le rapport $m/z = 707$, représenté Fig.I.9.e correspond au fragment a_6 . Les notations a et X correspondent aux notations classiques de séquençage de peptides. Ces trois ions sont également observés et identifiés par [Canon et al., 2015].

Nous noterons qu'en comparaison aux résultats de [Canon et al., 2015] ou ceux de [Giuliani et al., 2012], le spectre de masse que nous obtenons suite à l'interaction avec l'XUV montre beaucoup moins de fragments. Cette différence peut en partie être liée au flux de photons, moins important dans notre expérience que lors d'une expérience synchrotron. Cependant, la différence principale entre les deux expériences semble être liée à la configuration "on-the-fly" de notre expérience, par opposition aux leurs qui utilisent des pièges à ions. Cela nous permet d'éviter l'irradiation par plusieurs impulsions XUV successives. En particulier, nous n'observons pas de doublement ionisé, et ce, malgré des énergies de photon plus élevées. La détection de double-

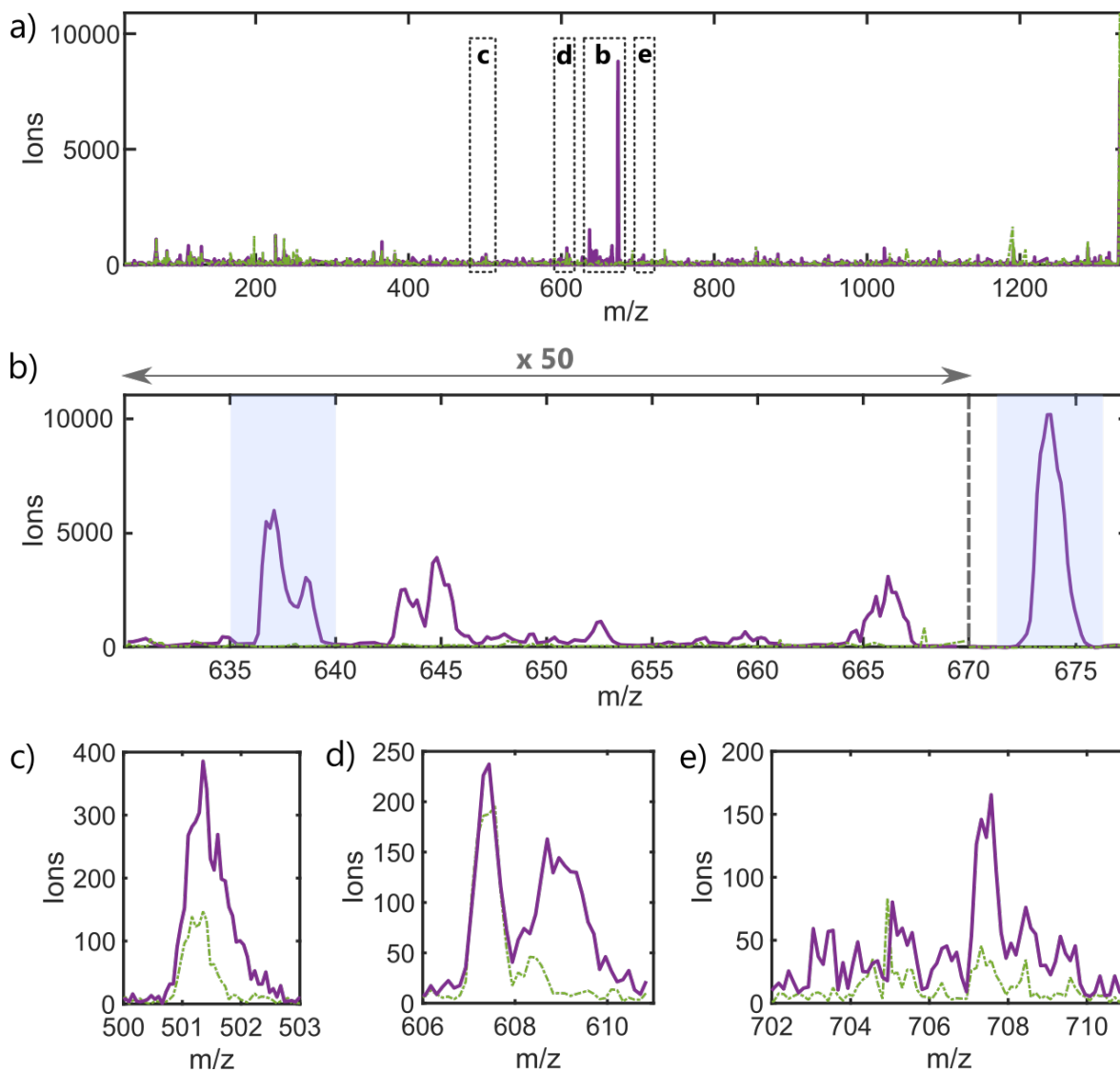


Figure III.9: Spectres de masse de SubP.H⁺ obtenus suite à l'interaction avec le faisceau XUV (violet) ou IR (vert). a) Spectre de masse total. b) Zoom sur les fragments majoritaires produit par l'XUV. L'intensité de la zone [630:670] est multipliée par 50. Les zones bleutées mettent en évidence les ions étudiés lors des expériences pompe-sonde. c) fragment a₈²⁺. d) fragment X₁₀²⁺. e) fragment a₆.

ment ionisé par Canon *et al.* et Giuliani *et al.* a été suggéré comme provenant d'une absorption séquentielle liée à la configuration en piège à ions de leur expérience. Nos résultats semblent le confirmer et indiquer que les énergies de photons utilisées dans nos expériences ne sont pas suffisantes pour doublement ioniser la substance P protonée.

Pour étudier la dynamique induite par l'XUV dans la substance P protonée, nous avons réalisé des expériences pompe-sonde préliminaires sur les différents fragments dont nous venons de discuter. Les signaux étant trop faibles pour la plupart d'entre eux, seuls trois ions ont montré une dépendance temporelle claire. Les expériences que nous allons à présent décrire ont été réalisées en mesurant la variation en fonction du délai de : $m/z = 637$, $m/z = 638.5$ et $m/z = 674$. Ces expériences ont été réalisées pour deux gammes de temps différentes : une gamme "longue" allant d'environ -1 ps à 5 ps par pas de 100 fs et une gamme "courte" allant d'environ -200 fs à 300 fs par pas de 7 fs. En fonction de la gamme de temps utilisée dans l'expérience, nous pouvons accéder à des dynamiques d'échelles de temps différentes. Ainsi, les expériences sont réalisées pour deux gammes de temps différentes et pour les gammes de masses sélectionnées $MS2 = [635:641]$ ou $MS2 = [671:677]$ (zones bleutées sur la Fig.I.9.b).

Trois dynamiques différentes sont mesurées : une dynamique induite par l'XUV d'environ une picoseconde, nous y ferons référence en tant que τ_{XUV}^{long} ; une dynamique induite par l'XUV ultracourte d'une dizaine de femtosecondes, nous y ferons référence en tant que τ_{XUV}^{short} ; une dynamique induite par l'IR de quelques dizaines de femtosecondes, nous y ferons référence en tant que τ_{IR}^{short} . Dans un premier temps, nous allons discuter de la dynamique la plus longue (τ_{XUV}^{long}) avant de détailler les deux dynamiques ultracourtes (τ_{XUV}^{short} et τ_{IR}^{short}).

3.2 Dynamiques aux temps longs

Pour cette première expérience, nous nous focalisons sur la gamme de temps [-1 ps : 5 ps] et sur la mesure du taux d'ions $m/z = 674$ ([SubP.H⁺]⁺) en fonction du délai entre les impulsions XUV et IR. Les résultats expérimentaux sont représentés Fig.I.10.a. Une évolution temporelle nette est observée avec une diminution forte du signal au délai zéro (correspondant au recouvrement temporel des deux impulsions) suivie d'une augmentation progressive du signal jusqu'à atteindre un plateau vers 3 ps. Le signal dépendant du temps ($S_{long}(t)$) peut être décrit par une exponentielle décroissante telle que :

$$S_{long}(t) = \theta(t - t_0) \left[A_{step} + A_{decay} \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{XUV}^{long}}\right) \right], \quad (\text{III.3.1})$$

où $A_{step} < 0$ est l'amplitude de la step, $A_{decay} < 0$ l'amplitude de l'exponentielle, t_0 le délai zéro correspondant au recouvrement temporel des impulsions XUV et IR, $\theta(t - t_0)$ la fonction *heaviside* et τ_{XUV}^{long} la constante de temps de l'exponentielle. Une procédure d'ajustement permet d'extraire les valeurs de tous les paramètres. Suite à cet ajustement, nous obtenons la courbe rouge représentée Fig.I.10.a.

L'expérience pompe-sonde est reproduite six fois. Les valeurs de τ_{XUV}^{long} extraites des différents ajustements sont reportées sur la Fig.I.10.b. Les barres d'erreurs sont les erreurs de la procédure d'ajustement. On observe alors que l'expérience est parfaitement reproductible et permet d'extraire une moyenne pondérée de :

$$\tau_{XUV}^{long} = 880 \pm 90 \text{ fs.}$$

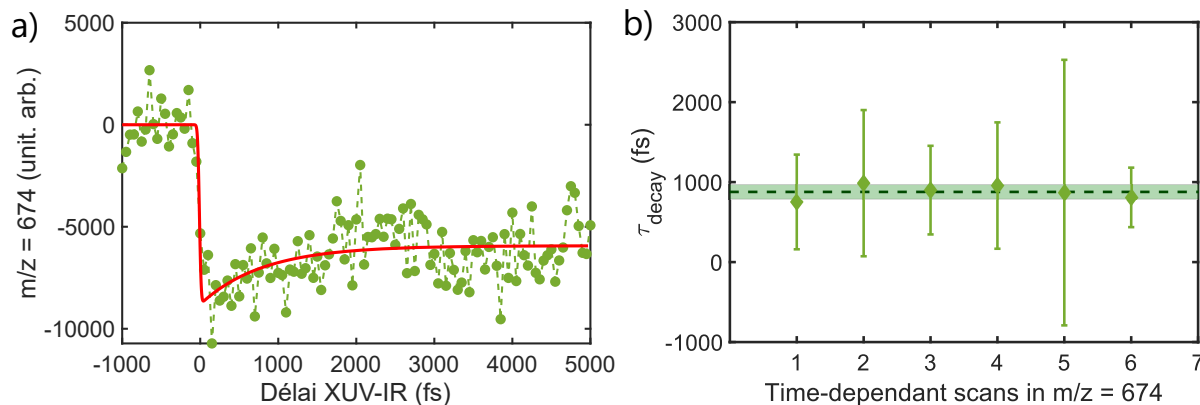


Figure III.10: a) Signal deux couleurs dépendant du temps obtenu dans la SubP.H⁺ ionisée. La courbe représente l'ajustement des points expérimentaux (points verts). b) Constantes de temps extraites de l'ajustement des points expérimentaux pour les différentes mesures effectuées. Les barres d'erreur de chaque point correspondent aux erreurs de l'ajustement, la courbe en pointillés représente la valeur moyenne pondérée et la zone surlignée représente l'écart type.

L'erreur correspond à l'écart type des différentes mesures. Cette dynamique, inférieure à 1 picoseconde, est donc induite par l'absorption de l'XUV et sondée par l'IR. À ces échelles de temps on considère que la diminution au niveau de t_0 est instantanée en comparaison au pas temporel utilisé, c'est-à-dire 100 fs. Pour étudier en détails cette diminution du signal, il est nécessaire de procéder à des expériences pompe-sonde sur une gamme de temps centrée autour du délai zéro et avec un pas temporel plus fin. C'est ce que nous allons voir à présent.

3.3 Dynamiques ultracourtes

Nous nous intéressons à présents aux dynamiques prenant place aux échelles de temps plus courtes. Nous avons pu voir dans l'expérience que nous venons de décrire que le signal diminue fortement au niveau du délai zéro. En raison de la résolution temporelle faible de cette expérience (pas temporels de 100 fs), il nous est impossible de savoir si cette diminution est "instantanée" ou si elle est progressive et est la signature d'une dynamique ultrarapide. Afin de vérifier la présence de dynamiques aux temps courts, l'expérience pompe-sonde est réalisée sur une gamme de temps [-200 fs : 300 fs] avec des pas de 7 fs.

3.3.1 Recouvrement temporel des impulsions

À ces échelles de temps, la connaissance précise du recouvrement temporel des deux impulsions devient primordiale pour mesurer précisément des dynamiques de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. En effet, les impulsions utilisées dans ces expériences ont une durée de 25 fs. Pour pallier à cette difficulté, une mesure de la corrélation croisée entre les deux impulsions pompe et sonde est effectuée avant chaque expérience. Afin de réaliser cette mesure, nous utilisons l'IR de la sonde ainsi que l'IR résiduel de la pompe (aucun gaz HHG n'est injecté et aucun filtre métallique n'est inséré sur le chemin de la pompe). La mesure est réalisée directement au niveau de la zone d'interaction sur la molécule de réserpine protonée. Cette molécule est choisie car un de ses fragments produit par absorption IR, le fragment $m/z = 414$,

ne présente pas de dynamique propre. Cela signifie que la variation de la quantité d'ions $m/z = 414$ mesurée en fonction du délai IR-IR est uniquement due à l'augmentation d'énergie interne liée au recouvrement des impulsions et est donc une signature directe du recouvrement temporel des impulsions. Ces mesures sont représentées en noir sur les Fig.I.11.c-e par l'annotation "IR/IR Xco". Elles peuvent être ajustées par une fonction gaussienne telle que :

$$X_{co}(t) = A \times e^{-4\ln(2) \frac{(t-t_0)^2}{\sigma^2}}, \quad (\text{III.3.2})$$

où σ est la largeur à mi-hauteur du signal, t_0 le recouvrement temporel entre les deux impulsions et A l'amplitude du signal. Ces mesures *in situ* permettent non seulement de prendre en compte les variations légères des durées d'impulsions au jour le jour, mais également l'effet spatial que peut avoir la configuration croisée sur le recouvrement temporel des impulsions. De plus, le recouvrement spatial des faisceaux étant stable au court du temps, une mesure de corrélation croisée effectuée avant une expérience pompe-sonde permet de parfaitement déterminer les valeurs de σ et t_0 , qui sont indépendantes de la molécule étudiée puisque liées aux conditions expérimentales. Ces valeurs seront considérées comme fixes pour l'analyse des données des expériences pompe-sonde réalisées dans la substance P.

3.3.2 Expériences pompe-sonde aux temps courts

Les expériences sont réalisées sur les deux zones du spectre de masses bleutés de la Fig.I.9.c c'est-à-dire $MS2 = [635:641]$ et $MS2 = [671:677]$. L'expérience réalisée sur $MS2 = [635:641]$ permet d'accéder à la variation de deux fragments distincts : $m/z = 637$ et $m/z = 638.5$. Les résultats expérimentaux sont représentés Fig.I.11.d et e respectivement. L'expérience réalisée sur $MS2 = [671:677]$ permet d'accéder à la variation de $m/z = 674$, représentée Fig.I.11.c.

On remarque alors une tendance commune aux trois ions étudiés : la diminution de signal ne semble pas instantanée mais semble être la signature de dynamiques ultrarapides. En particulier, on remarque que le signal dans les temps négatifs ($t < 0$) diminue avant le délai 0. De par le fonctionnement même d'une expérience pompe-sonde, les temps négatifs correspondent à l'inversion des rôles entre la pompe et la sonde. Dans la représentation utilisée ici, le temps $t = 0$ correspond à l'XUV et l'IR arrivant en même temps, les temps $t > 0$ correspondent à l'impulsion XUV arrivant avant l'impulsion IR (pompe XUV - sonde IR) et les temps $t < 0$ correspondent à l'impulsion XUV arrivant après l'impulsion IR (pompe IR - sonde XUV). Si une variation de signal a lieu dans les temps négatifs cela signifie qu'une partie du signal provient d'une dynamique induite par l'IR et sondée par l'XUV.

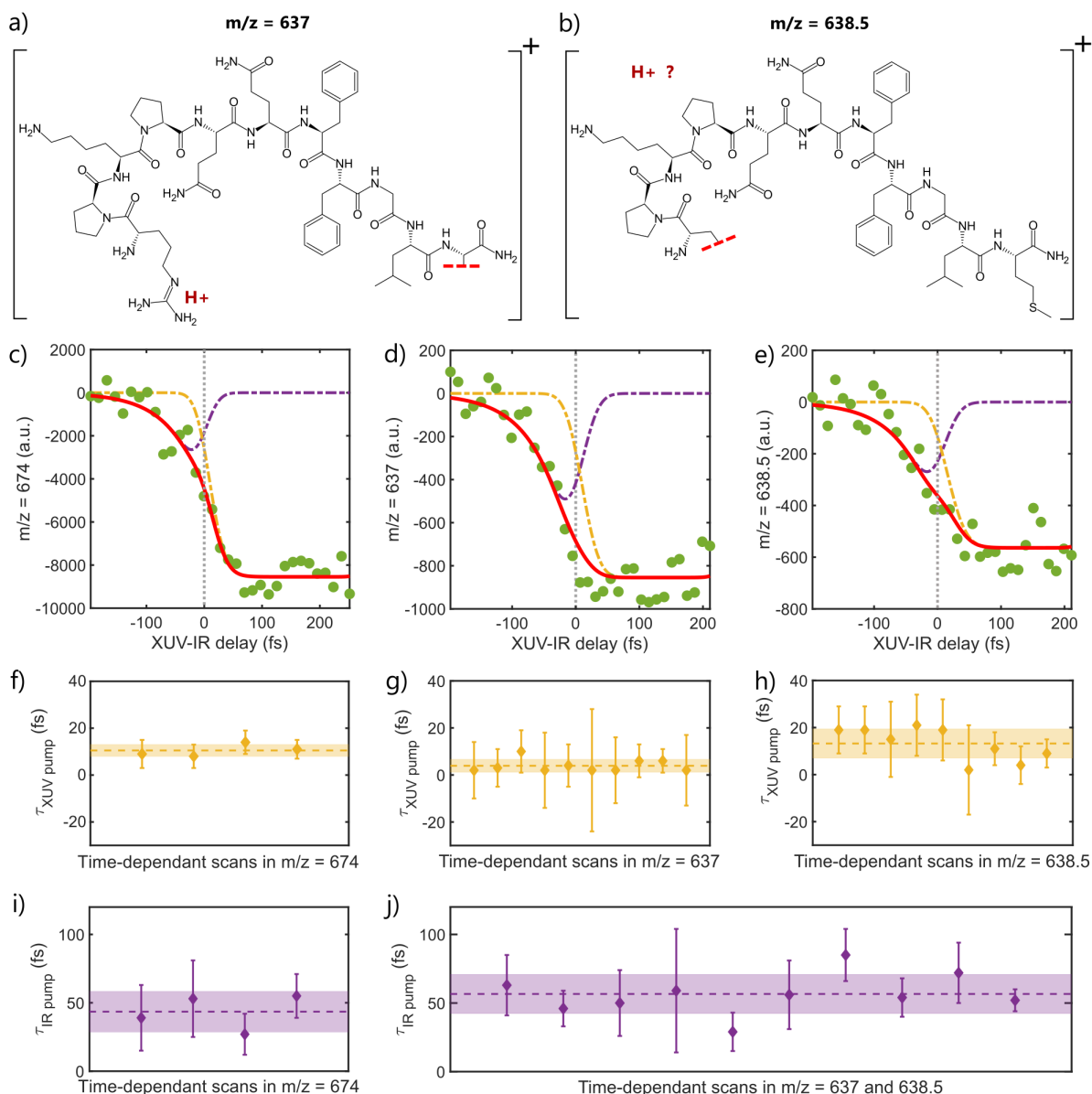


Figure III.11: (a) Identification du fragment $m/z = 637$. (b) Identification du fragment $m/z = 638.5$. (c)-(e) Signaux deux couleurs obtenus en mesurant la variation de $m/z = 674$ (c), $m/z = 637$ (d) et $m/z = 638.5$ (e). Les points verts correspondent aux résultats expérimentaux, la courbe rouge à l'ajustement du signal et les courbes en pointillées correspondent à la décomposition de l'ajustement en dynamique induite par l'XUV (jaune) et induite par l'IR (violet). Les convolutions des deux impulsions mesurées dans la réserpine sont représentées au-dessus de chaque courbe. (f)-(h) Constantes de temps de la dynamique induite par l'XUV mesurée dans les signaux deux couleurs obtenus dans $m/z = 674$ (f), $m/z = 637$ (g) et $m/z = 638.5$ (h). (i) Constantes de temps correspondant à la dynamique induite par l'IR mesurée dans $m/z = 674$. (j) Constantes de temps communes aux ions $m/z = 637$ et $m/z = 638.5$ représentant la dynamique induite par l'IR.

Pour décrire ce signal, nous utilisons une exponentielle croissante dans les temps positifs (dont la constante de temps sera nulle s'il s'agit d'une marche) ainsi qu'une exponentielle décroissante dans les temps négatifs (dynamique induite par l'IR). Le signal d'ajustement total s'écrit :

$$S_{short}(t) = X_{co}(t, t_0, \sigma) \otimes \left(\underbrace{\theta(t_0 - t) \times A_{IR} \times \exp\left(+\frac{t - t_0}{\tau_{IR}^{short}}\right)}_{\text{pompe IR - sonde XUV}} + \underbrace{\theta(t - t_0) \times A_{XUV} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_{XUV}^{short}}\right)\right)}_{\text{pompe XUV - sonde IR}} \right), \quad (\text{III.3.3})$$

où A_{IR} et A_{XUV} sont les amplitudes des signaux induits par l'IR ou l'XUV respectivement, τ_{IR}^{short} et τ_{XUV}^{short} leurs constantes de temps associées, X_{co} correspond au recouvrement des impulsions et θ à la fonction *heaviside*. Les valeurs de t_0 et de σ sont fixées grâce à l'ajustement de la corrélation croisée IR/IR et sont donc propres à chaque expérience. Les autres paramètres peuvent être ajustés grâce à la formule I.3.3. Les amplitudes sont propres à chaque ion étudié. Les constantes de temps peuvent quant à elles être ajustées de manière indépendante pour chaque ion ou imposées communes.

Dans un premier temps, les ajustements sont réalisés en considérant τ_{IR}^{short} et τ_{XUV}^{short} indépendants pour chaque ion. Si les valeurs de τ_{XUV}^{short} semblent être différentes en fonction de l'ion étudié, les valeurs de τ_{IR}^{short} semblent quant à elles communes à tous les ions. Considérant cela, une nouvelle procédure d'ajustement est réalisée en considérant τ_{XUV}^{short} dépendant de l'ion mais en imposant à τ_{IR}^{short} d'être commun aux fragments $m/z = 637$ et $m/z = 638.5$. Cela permet d'améliorer la qualité de l'analyse sur les expériences MS2 = [635:641]. Les ajustements sont représentés en rouge sur les Fig.I.11.c-e avec en jaune la composante "pompe XUV" et en violet la composante "pompe IR".

Ces ajustements sont réalisés pour une dizaine d'expériences sur MS2 = [635:641] et pour 4 expériences sur MS2 = [671:677]. Les valeurs des constantes de temps extraites de ces ajustements sont représentées Fig.I.11.f-h pour τ_{XUV}^{short} et Fig.I.11.i-j pour τ_{IR}^{short} . Les valeurs moyennes obtenues sont résumées dans le tableau suivant :

m/z	674	637	638.5
τ_{XUV}^{short}	10 ± 3 fs	4 ± 3 fs	13 ± 6 fs
τ_{IR}^{short}	44 ± 15 fs	57 ± 14 fs	

Tableau III.2: Constantes de temps des dynamiques ultrarapides induites par XUV ou IR en fonction de l'ion mesuré. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type des différentes mesures expérimentales.

On remarque alors que la valeur de τ_{IR}^{short} semble effectivement commune à tous les ions étudiés. En revanche, τ_{XUV}^{short} semble nulle pour la variation de $m/z = 637$ et vaut environ 10 fs pour la SubP.H⁺ ionisée ($m/z = 674$) et pour $m/z = 638.5$. Il est important de noter que les mesures réalisées pour $m/z = 637$ et $m/z = 638.5$ sont effectuées lors d'une même expérience (MS2 = [635:641]). Cela renforce donc l'existence d'une constante de temps non nulle dans le cas de $m/z = 638.5$. De plus, l'obtention d'une valeur nulle pour $m/z = 637$ de manière aussi reproductible confirme que nous avons la résolution temporelle suffisante pour affirmer qu'une dynamique

d'une dizaine de femtosecondes est mesurable dans la variation de $m/z = 638.5$. Cette résolution temporelle de nos analyses provient de la mesure précise du recouvrement temporel entre les impulsions ainsi que du bon rapport signal sur bruit de nos mesures.

Les expériences résolues en temps que nous avons effectué permettent donc d'extraire les constantes de temps de trois dynamiques : $\tau_{IR}^{short} \approx 50 \text{ fs}$, $\tau_{XUV}^{short} \approx 10 \text{ fs}$ et $\tau_{XUV}^{long} \approx 900 \text{ fs}$. Nous allons à présent chercher à comprendre leurs origines physiques. En particulier, nous allons voir en quoi la mesure d'une valeur de τ_{XUV}^{short} différente en fonction du fragment mesuré est particulièrement intéressante.

3.4 Interprétation des résultats

Lors de l'étude de molécules protonées, il est souvent difficile de déterminer la position exacte du proton en particulier dans le cas de longues chaînes d'acides aminés. En effet, le proton peut facilement se déplacer d'un acide aminé à l'autre notamment grâce aux nombreuses liaisons hydrogènes de ces molécules [Kearley et al., 1994]. Ainsi, il peut parcourir des distances de plusieurs angströms et se déplacer d'un bout à l'autre d'une protéine [Frank et al., 2004]. Il existe cependant certains sites qui acceptent plus facilement la présence d'un proton. En particulier, l'arginine est l'acide aminé ayant la plus forte affinité protonique [Wu and Fenselau, 1992]. Dans le cas de la Substance P protonée, le proton est donc fortement localisé sur la seule arginine de la molécule. L'étude d'un ion moléculaire dont la localisation du proton est fixe et connue permet de mieux identifier les dynamiques mises en jeu lors de nos expériences. C'est ce que nous allons voir à présent.

3.4.1 Dynamique ultracourte induite par absorption XUV

Une dynamique de transfert de proton ?

Lors de l'expérience pompe-sonde réalisée aux temps courts, nous avons mesuré une constante de temps τ_{XUV}^{short} nulle pour $m/z = 637$ et d'une dizaine de femtosecondes pour $m/z = 638.5$ et $m/z = 674$. Il est important de noter que le fragment $m/z = 637$ a été identifié comme la perte de C_3H_6S neutre sur la méthionine. La création de ce fragment ne nécessite pas de processus physique particulier en dehors de la fragmentation en elle-même. En revanche, le fragment $m/z = 638.5$ est identifié comme la perte de $C_2H_6N_3$ neutre sur l'arginine. Or nous venons de mentionner que le proton est localisé sur l'arginine de la molécule. La détection de ce fragment implique donc qu'un transfert de proton ait eu lieu en amont de la fragmentation. En ce qui concerne l'ion $m/z = 674$, correspondant à l'ionisation stable de la Substance P protonée, nous ne pouvons pas connaître la localisation du proton et la masse $m/z = 674$ peut donc parfaitement inclure la molécule ayant subi un transfert de proton ou non. Cela signifie que, lors de nos expériences, nous avons accès à deux types d'observables qui sont signatures ou non du transfert de proton.

Revenons à présent à la dynamique observée. Cette dynamique ultracourte induite par l'XUV est décrite par une exponentiel croissante. Contrairement à une exponentiel décroissante, qui décrit le temps de relaxation des états initialement excités, une exponentielle croissante indique

un temps de population des états accessibles par la sonde. Le principe est similaire à celui de la constante de temps observée dans les fragments des PAHs dans le chapitre précédent. Cela indique que suite à l'absorption de l'XUV, il faut un temps τ_{XUV}^{short} pour que la sonde puisse perturber le système. Dans notre cas, la différence de temps τ_{XUV}^{short} mesurée entre un fragment nécessitant un transfert de proton ($m/z = 638.5$) et un fragment pour lequel le proton n'a pas bougé ($m/z = 637$) est particulièrement intéressante. En effet, la mesure de ces deux fragments dans le spectre de masse XUV seul montre que suite à l'excitation XUV, les deux configurations sont possibles. Or la sonde ne va pas agir de la même manière sur les états dont la relaxation mènera à une localisation de proton différente. Les états menant à la création du fragment $m/z = 637$ (sans transfert de proton) peuvent directement être sondé par l'IR ($\tau_{XUV}^{short} \approx 0$). En revanche, il faudra une dizaine de femtosecondes avant que l'IR puisse être absorbé par les états menant à la création du fragments $m/z = 638.5$ (avec transfert de proton). Cette dynamique est donc probablement liée au transfert de proton initié par l'absorption d'XUV.

Le transfert de proton est particulièrement courant dans les molécules d'intérêt biologique. Des études expérimentales en temps réel ont notamment permis de montrer qu'il peut avoir lieu en quelques dizaines de femtosecondes dans le cas de petites molécules de la taille d'acides aminés isolés excités par UV [Lochbrunner et al., 2001; Arzhantsev et al., 2000]. Les distances de transfert considérées sont alors de quelques angströms seulement. Lorsque la distance parcourue par le proton augmente, on s'attend à une augmentation du temps associé au transfert de proton. À première vue, notre dynamique de quelques femtosecondes ne semble donc pas pouvoir correspondre à un transfert de proton le long de la substance P. Elle ne semble également pas correspondre au transfert de proton entre deux acides aminés voisins puisque nous venons de mentionner que le transfert de proton au sein d'un même acide aminé est estimé à plusieurs dizaines de femtosecondes dans le cas de l'excitation des premiers états excités de la molécule [Lochbrunner et al., 2001; Arzhantsev et al., 2000], c'est-à-dire supérieur à la constante de temps mesurée dans nos expériences.

Parmi les différents mécanismes menant au transfert de proton, il existe le *proton-coupled electron transfert* (PCET) qui joue un rôle essentiel en biologie. Cela permet par exemple d'éviter la création d'acides forts qui seraient produits en cas de transfert d'électron sans transfert de proton. Nos expériences sont similaires à cette situation. En effet, même si dans notre cas l'absorption d'XUV mène à l'éjection de l'électron, cela cause également un transfert de proton. Principalement étudié d'un point de vue thermodynamique, il est souvent considéré instantané. Cependant, des calculs théoriques récents ont permis de mettre en évidence les étapes du PCET aux échelles de temps femtosecondes [Goings and Hammes-Schiffer, 2020]. Cette étude montre que le transfert de proton via une liaison hydrogène a lieu en 58 fs dans le benzimidazole-phenol. En particulier, ils ont mis en évidence les trois modes de vibration responsables de ce transfert de proton : (1) la courbure de la molécule dans le plan (de période ~ 450 fs) ; (2) la distance entre donneur et accepteur (de période ~ 95 fs) ; (3) la distance entre donneur et proton (de période ~ 14 fs). La dynamique de transfert de proton peut donc impliquer des dynamiques de l'ordre de quelques femtosecondes dans le cas d'un transfert direct entre donneur et accepteur. Afin d'identifier si ce type de mécanisme est possible dans le cas de la substance P, une molécule bien plus grande, nous avons collaboré avec des théoriciens pour mieux comprendre les premiers instants de l'interaction entre l'XUV et la substance P.

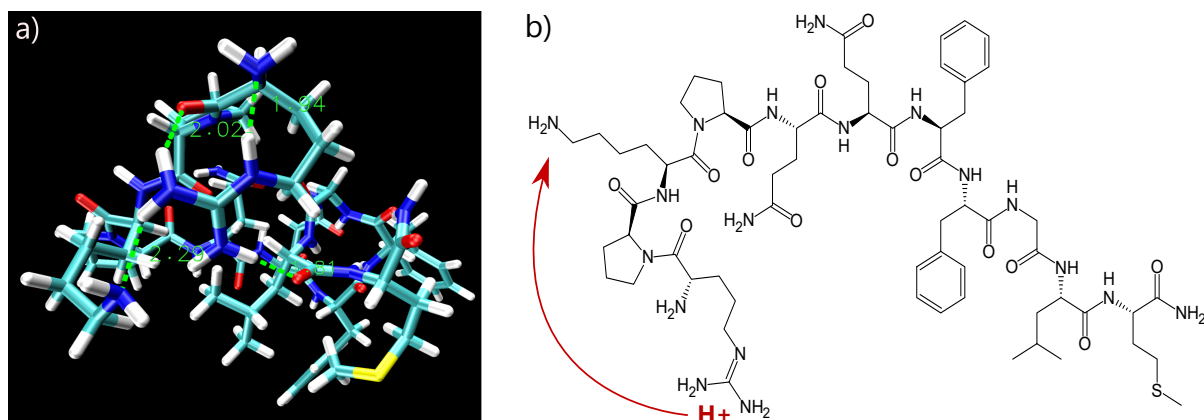


Figure III.12: a) Conformation stable de la substance P protonée. b) Représentation du transfert du proton entre l'arginine et la lysine.

Calculs théoriques sur la substance P

Les molécules de taille aussi importantes que les protéines sont particulièrement difficiles à traiter théoriquement en dynamique ultrarapide. Afin d'étudier la protéine dans son ensemble, nous avons collaboré avec l'équipe d'Aurélien de la Lande, de l'Institut Chimie Physique (ICP) d'Orsay dont les méthodes de calculs peuvent être appliquées à des protéines entières et permettent d'étudier, à noyaux fixes, les dynamiques électroniques qui font suite à l'ionisation par une impulsion laser.

Les calculs théoriques ont été effectués par Karwan Omar, doctorant dans l'équipe d'Aurélien de la Lande. Il s'agit de calculs en temps réel de TD-DFT (de l'anglais *Time-Dependant Density Functional Theory*) qui prennent en compte uniquement le mouvement électronique et sont réalisés à noyaux fixes. L'interaction entre électrons de valence et impulsion XUV est explicitement prise en compte dans le calcul. Cette méthode permet de considérer la protéine dans son ensemble et d'étudier comment l'ionisation va affecter la dynamique électronique, avant tout mouvement nucléaire.

Une étape préliminaire de dynamique moléculaire a permis de déterminer les conformations les plus stables de la substance P protonée. Ces conformations correspondent majoritairement à la molécule repliée sur elle-même. L'une des conformations (a_1) est représentée Fig.I.12.a. Cette conformation correspond au proton localisé sur l'arginine dont les hydrogènes forment des liaisons hydrogènes avec l'oxygène de la leucine (2.29 Å), l'azote de la lysine (1.81 Å), l'oxygène et l'azote de la proline 1 (2.02 Å et 1.94 Å). Bien que les liaisons hydrogènes formées varient en fonction de la conformation considérée, la structure de la molécule est le plus généralement repliée sur l'arginine, qui porte le proton. Cela confirme qu'il peut y avoir des liaisons hydrogènes entre donneur de proton (arginine) et accepteur. En particulier, on notera que, tout comme l'arginine, la lysine fait partie des acides aminés ayant les plus grandes affinités protoniques et devrait donc représenter un accepteur idéal pour le transfert de proton.

Les calculs théoriques réalisés permettent également d'étudier l'interaction entre la molécule protonée et l'impulsion XUV en fonction du temps. L'impulsion laser est alors prise explicitement en compte et correspond dans notre cas à une impulsion XUV de durée 15 fs et de fréquence 30 eV. Les calculs sont réalisés sur une gamme de temps de 50 fs pour les trois orientations du champ XUV (x,y,z). Plusieurs paramètres sont accessibles à chaque pas de temps, notamment la

probabilité d'ionisation ainsi que la variation de charge (lacune électronique) pour chaque acide aminé de la molécule. Dans le cadre de ces calculs théoriques, le temps zéro représente le début de l'impulsion. Cette dernière possède une intensité maximale à 20 fs et a terminé d'interagir avec la molécule à partir d'environ 40 fs.

Les résultats théoriques de ces calculs indiquent que c'est l'arginine qui a la plus grande probabilité d'être ionisée lors de l'interaction avec l'XUV et que la probabilité d'ionisation ne semble pas varier avec le temps. Plus généralement, il semblerait que les acides aminés ayant le plus grand nombre d'électrons de valence et situés en périphérie de la molécule soit les parties de la molécules absorbant le mieux l'XUV. En ce qui concerne les résultats obtenus sur la variation de charge en fonction du temps, il semblerait la lacune électronique se localise majoritairement sur l'arginine. Ainsi, la lacune électronique va être localisée principalement sur l'acide aminé porteur du proton. En revanche, alors que l'on pourrait s'attendre à un effet répulsif entre les deux charges positives, aucune variation nette de la répartition de charge n'est observée sur les premières femtosecondes après le passage de l'impulsion. Il est cependant important de noter que ces calculs ne prennent en compte que le mouvement électronique et ne considèrent donc pas le mouvement des noyaux.

Les calculs réalisés sur la protéine entière permettent donc de surligner le caractère local de l'ionisation. En particulier, il semblerait que l'arginine soit le lieu de départ de toute dynamique puisque toutes les charges, proton et lacune, semblent se localiser majoritairement sur cet acide aminé. D'autres calculs théoriques sont actuellement en cours afin de déterminer l'évolution de l'affinité protonique des acides aminés en fonction du temps. Cette étude permettra de comprendre si un transfert de proton peut effectivement avoir lieu au niveau d'une liaison hydrogène et ainsi identifier avec quelle partie de la molécule ce transfert a lieu.

Les calculs théoriques confirment donc la localisation du proton sur l'arginine. Ils montrent également la présence de liaisons hydrogènes entre le proton et de possibles accepteurs. Dans le cas des calculs effectués sur le benzimidazole-phenol [Goings and Hammes-Schiffer, 2020], la molécule étudiée est une molécule planaire. À l'inverse, nous venons de voir que la molécule de substance P que nous étudions possède une structure non planaire. De plus, les accepteurs potentiels de proton sont repliés sur ce dernier. En comparaison aux calculs effectués par [Goings and Hammes-Schiffer, 2020], on peut raisonnablement penser que le mode de vibration principal participant au transfert de proton est le mode rapide correspondant à la distance proton-donneur dont la période n'est que d'une dizaine de femtosecondes dans le cas du benzimidazole-phenol. En effet, les deux autres modes de vibration identifiés (courbure de la molécule dans le plan et distance entre donneur et accepteur) pourraient jouer un rôle moins important dans le cas d'une molécules aussi repliée sur le proton que la substance P.

Dans ce contexte, on peut supposer que la mesure de τ_{XUV}^{short} correspond directement à la mesure de la dynamique de transfert de proton. Cette constante de temps est nulle s'il n'y a pas de transfert de proton et vaut quelques femtosecondes dans le cas contraire. Nos résultats indiquent donc que le transfert de proton induit par l'ionisation de la substance P aurait lieu en une dizaine de femtosecondes à peine.

3.4.2 Dynamique ultracourte induite par l'IR et sondée par l'XUV

Dans le cas de la constante de temps $\tau_{IR}^{short} \approx 50$ fs, le mécanisme est fondamentalement différent. En effet, cette fois-ci la dynamique est induite par l'absorption de l'IR et n'est pas liée à l'ionisation de la molécule. Il s'agit d'une dynamique impliquant les premiers états excités de la Sub.H⁺ (peuplés par l'absorption de photons IR) et qui est sondée par l'XUV. Nous avons pu voir grâce aux calculs théoriques que l'absorption de l'XUV semble localisée sur certains acides aminés. La possibilité de réaliser des expériences de dynamiques sondées par XUV est particulièrement intéressante puisque cela signifie que l'on pourrait sonder des dynamiques locales sur certaines parties de la molécule. Cette perspective est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude de grande molécules comme les protéines.

Dans notre expérience, on peut noter que l'absorption de plusieurs photons IR permet majoritairement de peupler les premiers états excités de la molécule. On remarque alors que la constante de temps mesurée (~ 50 fs) est similaire à celle du transfert de proton observé dans les premiers états excités de petites molécules, de la taille d'un acide aminé [Lochbrunner et al., 2001; Arzhantsev et al., 2000]. L'analyse de ces résultats est encore en cours mais il est envisageable que la sonde XUV permette de sonder de manière locale le transfert de proton entre acides aminés voisins induit par l'excitation des premiers états excités de la molécule.

3.4.3 Dynamique de relaxation aux échelles de temps longues

La dernière dynamique étudiée est celle de τ_{XUV}^{long} obtenue lors des expériences réalisées aux temps longs. Cette dynamique de 880 fs est induite par l'XUV et sondée par l'IR. Afin de mieux comprendre l'origine physique de cette constante de temps, nous avons représenté le schéma de principe associé à cette expérience Fig.I.13. Suite à l'absorption de l'XUV, les états excités D_X de [SubP.H⁺]⁺ sont peuplés. Après l'excitation, l'énergie mise dans la molécule ionisée va relaxer via couplage non-adiabatique vers des niveaux électroniques plus bas en énergie et va, sur des échelles de temps plus longues, mener à la fragmentation de la molécule ou à la production d'un ion [SubP.H⁺]⁺ stable. Ce sont ces ions que l'on détecte par la suite lors de notre expérience. Dans le cadre des mesures réalisées aux temps long, nous allons nous focaliser en particulier que la détection de $m/z = 674$.

L'absorption d'un photon IR à un temps $t \approx 0$ va dépeupler les états initialement peuplés par l'XUV ce qui se traduit par une diminution de la quantité de $m/z = 674$ détectée lors de l'expérience pompe-sonde. En effet, la population qui aurait dû mener à la formation de $m/z = 674$ est promue vers des états plus haut en énergie qui vont produire de plus petits fragments en raison de l'augmentation de l'énergie interne du système. Après un temps $t > 0$, une partie de la population de D_X va pouvoir relaxer vers d'autres états avant que l'IR ne soit absorbé. Cela se traduit par une augmentation progressive de la quantité de $m/z = 674$. Ainsi la constante de temps τ_{XUV}^{long} correspond au temps de relaxation énergétique des premiers états excités de [SubP.H⁺]⁺. Les mécanismes exacts impliqués dans cette relaxation énergétique restent encore à déterminer. Il est cependant important de noter qu'une relaxation énergétique inférieure à une picoseconde semble indiquer le caractère local de cette relaxation énergétique.

Ainsi, il semblerait que l'excitation XUV soit localisée sur quelques acides aminés (calculs théoriques) et il semblerait également que la relaxation énergétique soit localisée sur certains d'entre eux. C'est ce que nous allons essayer de voir à présent en étudiant une protéine de plus grande taille, l'insuline.

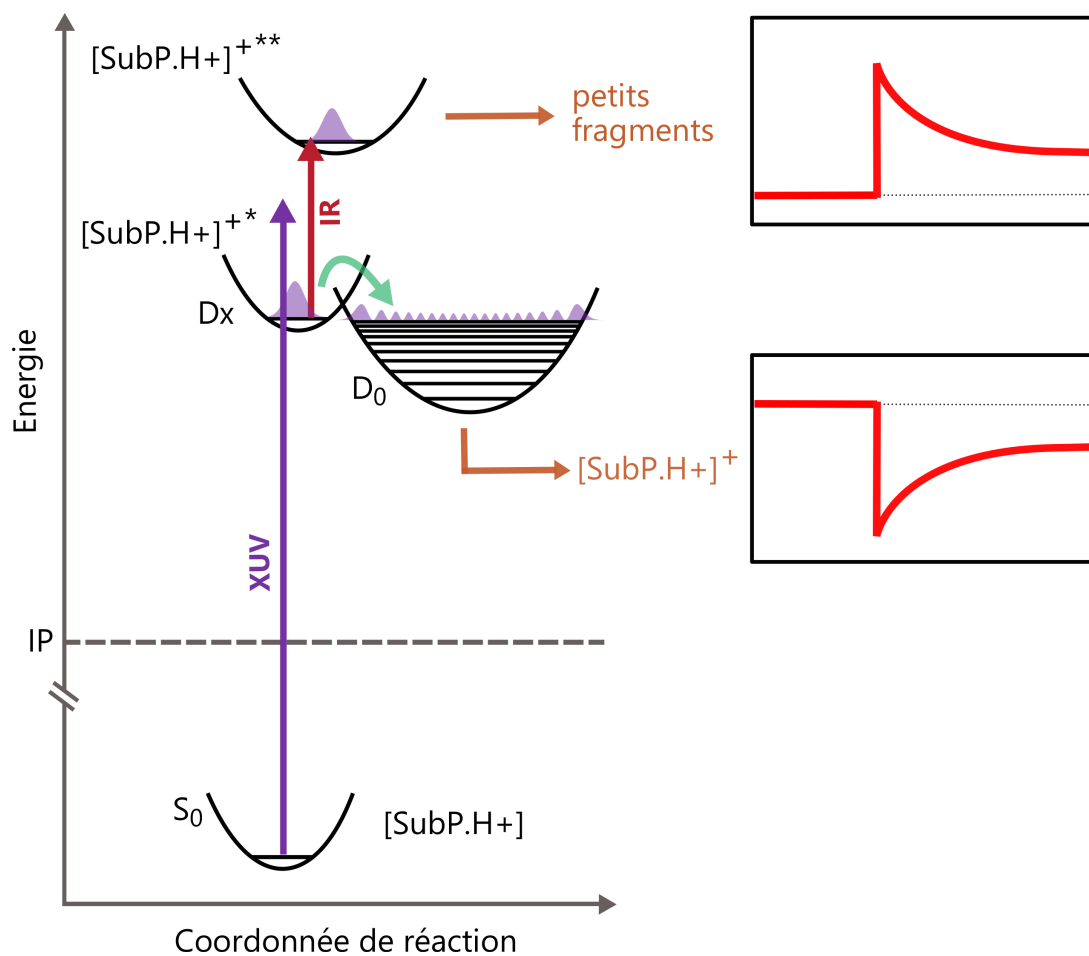


Figure III.13: Schéma de principe de l'expérience pompe sonde XUV-IR dans la substance P. Ce schéma s'applique plus généralement à la description de la relaxation des premiers états excités de n'importe quelle molécule ionisée.

4 Processus non stationnaires ultrarapides induits par rayonnement XUV dans les protéines : étude de l'insuline

Nous allons à présent nous intéresser à l'insuline, une protéine de 51 acides aminés. Elle est constituée de deux chaînes polypeptidiques de 21 (chaîne A) et 30 (chaîne B) acides aminés reliées entre elles par deux ponts disulfures. Un autre pont disulfure est également présent sur la chaîne A seule. La séquence complète est représentée Fig.I.14.

Cette protéine est cinq fois plus grande que la molécule de substance P étudiée précédemment et possède une masse de 5807 Da. En raison de la limitation en masse du spectromètre de masse, nous ne pouvons pas observer la protéine simplement chargée. Nous étudierons ici l'insuline protonée 6 fois, dont le rapport masse sur charge est alors $m/z = 969$.



Figure III.14: Séquence de la protéine d'insuline. Les chaînes A et B sont représentées en orange et violet. Les codes à trois lettres sont pour : alanine (Ala), arginine (Arg), asparagine (Asn), cystéine (Cys), glutamine (Glu), glutamine (Gln), histidine (His), isoleucine (Ile), lysine (Lys), méthionine (Met), phénylalanine (Phe), sérine (Ser), thréonine (Thr), tryptophane (Trp), tyrosine (Tyr), valine (Val).

4.1 Expérience pompe-sonde

L'expérience est réalisée sur la protéine d'insuline protonée 6 fois. Pour cela, une solution d'insuline de concentration $8 \mu\text{M}$ est injectée dans la source ESI. Les valeurs de cône et capillaire sont ajustées de sorte à optimiser la production de l'ion Ins.6H^+ . Le rapport masse sur charge correspondant $m/z = 969$ est sélectionné via MS1. Les ions sélectionnés peuvent ensuite interagir avec les faisceaux XUV et/ou IR et les produits de cette interaction sont détectés par MS2. Les spectres de masse résultant de ces interactions sont représentés Fig.I.15.a. L'interaction XUV/ Ins.6H^+ est représentée en violet et l'interaction IR/ Ins.6H^+ en vert. Le spectre de CID résiduel est similaire à celui obtenu en IR seul. On remarque alors qu'un groupe d'ions semble être spécifique à l'absorption de l'XUV. Afin d'améliorer la résolution de détection, nous réalisons des spectres de masse sur la gamme [819:832] uniquement. Les spectres correspondant à l'interaction avec l'XUV ou l'IR sont représentés Fig.I.15.b. On observe effectivement des fragments spécifiques à l'absorption d'XUV. Le rapport masse sur charge $m/z = 830$ correspond à l'ionisation de Ins.6H^+ . Les autres ions détectés ($m/z = 828, 824, 822$) correspondent à l'ionisation et la perte de petites chaînes latérales neutres. C'est la variation de ces ions que nous allons mesurer lors de l'expérience résolue en temps.

L'expérience pompe sonde est réalisée sur une gamme de temps long allant de -500 fs à 2.5 ps par pas de 100 fs. Elle est réalisée sur la gamme de masse [819:832] de sorte à étudier l'évolution

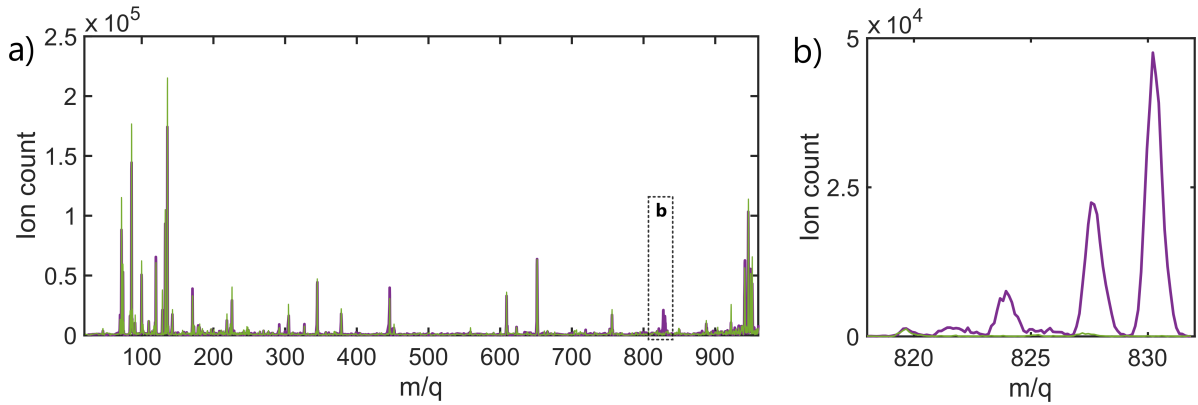


Figure III.15: a) spectre de masse total de l'interaction entre Ins.6H⁺ et XUV (courbe violette) ou IR (courbe verte). b) zoom sur les m/z correspondants à l'ionisation [Ins.6H⁺]⁺.

temporelle des 4 pics observés. Seuls les ions $m/z = 822$ et $m/z = 830$ ont montré une évolution en fonction du délai XUV-IR. Les résultats dépendants du temps sont représentés Fig.I.16.a pour l'ionisation et perte de neutre, et Fig. I.16.b pour l'ionisation. Malgré une différence d'amplitude (positive ou négative) entre les deux ions, les deux signaux semblent correspondre à des dynamiques similaires. Dans les deux ions, le signal mesuré peut être décrit par une exponentielle décroissante telle que :

$$S(t) = \theta(t - t_0) \left[A_{step} + A_{decay} \times \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) \right], \quad (\text{III.4.1})$$

où A_{step} est l'amplitude de la step, A_{decay} l'amplitude de l'exponentielle, t_0 le délai correspondant au maximum de recouvrement temporel des impulsions XUV et IR, $\theta(t - t_0)$ la fonction *heaviside* et τ la constante de temps de l'exponentielle. L'ajustement peut être réalisé sur les deux ions de manière indépendante mais donne des résultats particulièrement imprécis en raison de la qualité des données mesurées. Afin d'améliorer la qualité de l'analyse, un ajustement est effectué sur les deux fragments en imposant une valeur de t_0 commune aux deux fragments (paramètre expérimental) et également une valeur de τ commune. Les amplitudes quant à elles sont laissées libres pour chaque fragment. Cela permet d'obtenir une constante de temps de :

$$\tau = 309 \pm 191 \text{ fs.}$$

Ce résultat, malgré son imprécision, indique que la constante de temps vaut quelques centaines de femtosecondes.

L'interprétation de l'origine physique de cette constante de temps est similaire à celle effectuée dans le cas de la dynamique longue mesurée dans la substance P (voir Fig.I.13). En effet, suite à l'absorption de l'XUV, la molécule est ionisée et des états hauts en énergie D_X sont peuplés. L'absorption de l'IR va alors dépeupler les états qui auraient dû mener à la production de l'espèce ionisée stable au profit de la création de plus petits fragments. Cette interprétation est d'autant plus claire dans le cas de l'insuline puisque l'on mesure une diminution de $m/z = 830$ (ionisé) au profit de l'augmentation de $m/z = 822$, un plus petit ion. À $t > 0$, la population en D_X a le temps de relaxer ce qui se traduit par une augmentation progressive de $m/z = 830$ et une diminution de $m/z = 822$. Ces deux fragments sont images de la même dynamique de relaxation énergétique post-ionisation et cela explique que la constante de temps mesurée soit similaire dans ces deux fragments.

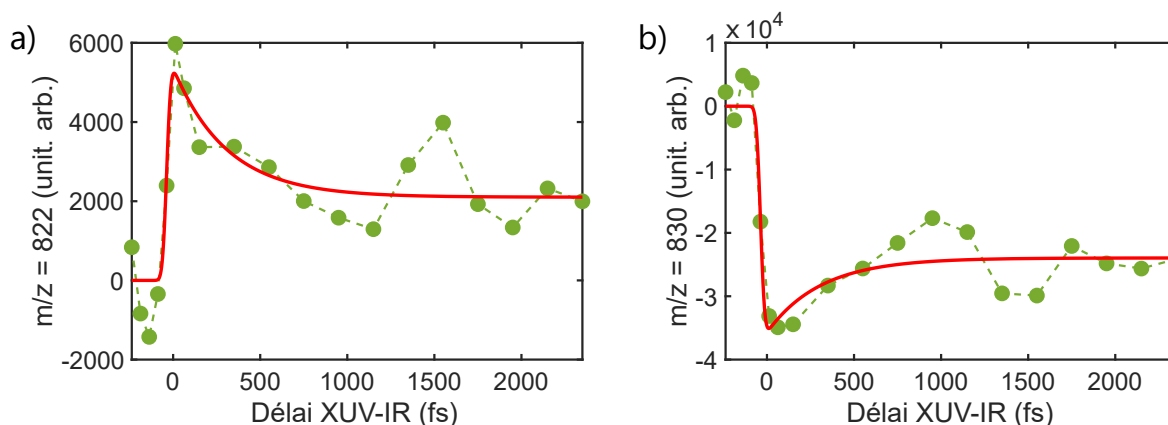


Figure III.16: Signaux dépendants du temps mesurés dans les ions $m/z = 822$ (a) et $m/z = 830$ (b). Les courbes rouges sont le résultat d'un ajustement des résultats expérimentaux par une exponentielle décroissante.

4.2 Dynamique de relaxation énergétique localisée

Des calculs théoriques similaires à ceux effectués sur la substance P ont également été reproduit sur l'insuline. Ils montrent que l'excitation XUV est également localisée sur certains acides aminés, en particulier ceux situés en périphérie de la structure tridimensionnelle. Il semblerait donc que l'excitation soit également locale.

Les résultats des expériences réalisées dans la substance P et l'insuline nous permettent d'obtenir une estimation de la dynamique de relaxation énergétique qui fait suite à cette ionisation locale des deux protéines. Malgré la différence de taille des systèmes considérés, il semblerait que la relaxation énergétique prenne place en quelques centaines de femtosecondes. Ainsi, la dynamique de relaxation ne dépendrait pas de la taille du système considéré. Cela indique que la relaxation énergétique est localisée sur quelques acides aminés seulement.

Le caractère local de la relaxation énergétique est également confirmé par le motif de fragmentation de l'insuline. En effet, on peut voir sur le spectre de masse représenté Fig.I.15. que les fragments majoritaires associés à l'ionisation de l'insuline sont les pertes de groupements neutres de quelques atomes seulement. Cela signifie que suite à l'excitation XUV, l'énergie se répartit sur les liaisons alentours et mène à la fragmentation de quelques liaisons seulement.

Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons présenté un nouveau dispositif expérimental qui couple les technologies XUV avec les sources ESI, permettant ainsi d'étudier les dynamiques ultrarapides dans des ions moléculaires complexes. Nous avons discuté de résultats dépendants du temps mesurés dans trois systèmes différents.

Dans le cas de la réserpine protonée, nous avons pu mesurer une dynamique induite par l'ionisation XUV de quelques dizaines de femtosecondes. Cette dynamique pourrait être la signature de la relaxation des bandes de corrélation discutées dans le chapitre précédent. Cela n'exclue pas l'influence de la charge native de la molécule (proton) sur la dynamique de la lacune électronique créée par l'ionisation. Afin de mieux comprendre l'influence de la présence du proton sur cette dynamique, il serait intéressant de procéder à des expériences résolues en temps sur les mêmes molécules que celles considérées dans le chapitre précédent mais protonées.

Dans le cas de la substance P, plusieurs dynamiques ont pu être observées. L'une d'entre elle, de quelques dizaines de femtosecondes, est induite par l'absorption d'IR et sondée par l'impulsion XUV. L'observation d'une telle dynamique ouvre de nouvelles perspectives quant à l'utilisation d'impulsions XUV comme sonde locale des dynamiques induites dans des molécules complexes. Deux autres dynamiques, induites cette fois-ci par l'absorption d'XUV, sont observées à deux échelles de temps très différentes. La première n'est que de quelques femtosecondes seulement et est identifiée comme la dynamique du transfert de proton par liaison hydrogène induit par ionisation. Il s'agit de la première mesure de dynamique aussi courte pour un système aussi complexe, dix fois plus grand que la phénylalanine, plus grande molécule d'intérêt biologique présentant des dynamiques aussi rapides jusqu'à maintenant [Calegari et al., 2014]. La seconde dynamique mesurée est quant à elle de plusieurs centaines de femtosecondes et correspond à la relaxation énergétique des premiers états excités suite à l'ionisation de la molécule. De manière remarquable, une dynamique similaire est observée dans le cas de l'étude de l'insuline, une protéine cinq fois plus grande. Nos résultats mettent évidence le caractère local de la relaxation énergétique dans les protéines.

L'utilisation des sources électrospray offre la possibilité d'étendre les expériences XUV à l'étude de molécules bien plus complexes que l'état de l'art actuel. En particulier, cela pourrait permettre d'étudier la relaxation énergétique de systèmes tels que le Cytochrome C ou encore des complexes métalliques, ce qui pourrait permettre d'étudier l'effet des ligands sur la relaxation. Les sources électrospray permettent également d'étudier les ions chargés négativement. Récemment, nous avons obtenu notre première preuve d'interaction entre un anion et une impulsion XUV non filtrée. Le résultat est représenté Fig.I.17.a et correspond au photo-détachement du Cytochrome C déprotoné 8 fois.

La diversité des molécules qui peuvent être étudiées implique une grande diversité dans les processus physiques qui peuvent être mesurés. Ce nouveau dispositif expérimental, dont l'efficacité est démontrée dans cette thèse, ouvre de réelles perspectives de développement de l'attochimie vers les molécules d'intérêt biologique.

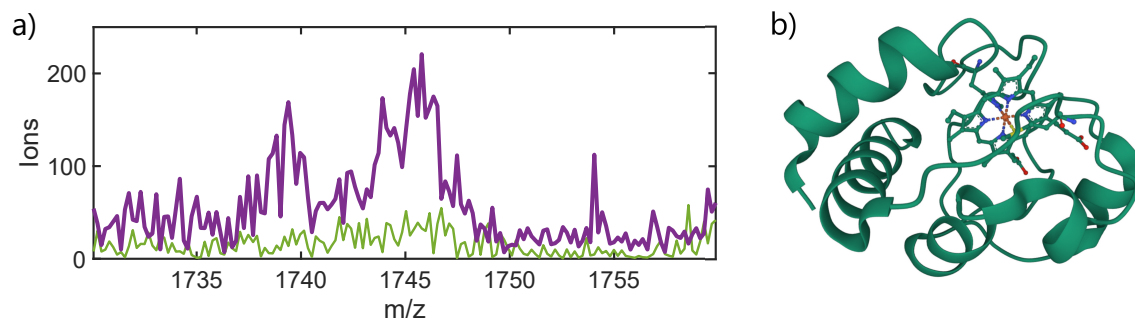


Figure III.17: a) Spectre de masse correspondant au photo-détachement du Cytochrome C déprotoné 8 fois. La courbe violette correspond à l'interaction avec l'XUV non filtré et la courbe verte à la CID résiduelle. b) Représentation de la structure du Cytochrome C.

RÉFÉRENCES

- Alfaro, J. A., Bohländer, P., Dai, M., Filius, M., Howard, C. J., van Kooten, X. F., Ohayon, S., Pomorski, A., Schmid, S., Aksimentiev, A., Anslyn, E. V., Bedran, G., Cao, C., Chinappi, M., Coysaud, E., Dekker, C., Dittmar, G., Drachman, N., Eelkema, R., Goodlett, D., Hentz, S., Kalathiya, U., Kelleher, N. L., Kelly, R. T., Kelman, Z., Kim, S. H., Kuster, B., Rodriguez-Larrea, D., Lindsay, S., Maglia, G., Marcotte, E. M., Marino, J. P., Masselon, C., Mayer, M., Samaras, P., Sarthak, K., Sepiashvili, L., Stein, D., Wanunu, M., Wilhelm, M., Yin, P., Meller, A., and Joo, C. (2021). The emerging landscape of single-molecule protein sequencing technologies. *Nature Methods*, 18(6):604–617.
- Arzhantsev, S. Y., Takeuchi, S., and Tahara, T. (2000). Ultrafast excited-state proton transfer dynamics of 1,8- dihydroxyanthraquinone (chrysazin) studied by femtosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 330:83–90.
- Bari, S., Gonzalez-Magaña, O., Reitsma, G., Werner, J., Schippers, S., Hoekstra, R., and Schlathöler, T. (2011). Photodissociation of protonated leucine-enkephalin in the VUV range of 8–40 eV. *The Journal of Chemical Physics*, 134(2):024314.
- Brédy, R., Hervé, M., Boyer, A., Brown, J. M., Compagnon, I., and Lépine, F. (2022). Non-ergodic fragmentation of protonated reserpine using femtosecond laser activation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 471:116729.
- Budnik, B. A., Tsybin, Y. O., Håkansson, P., and Zubarev, R. A. (2002). Ionization energies of multiply protonated polypeptides obtained by tandem ionization in Fourier transform mass spectrometers: IE of multiply protonated polypeptides. *Journal of Mass Spectrometry*, 37(11):1141–1144.
- Cadet, J., Douki, T., and Ravanat, J.-L. (2010). Oxidatively generated base damage to cellular DNA. *Free Radical Biology and Medicine*, 49(1):9–21.
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martin, F., and Nisoli, M.

- (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207):336–339.
- Calegari, F., Trabattoni, A., Palacios, A., Ayuso, D., Castrovilli, M. C., Greenwood, J. B., Decleva, P., Martín, F., and Nisoli, M. (2016). Charge migration induced by attosecond pulses in bio-relevant molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(14):142001.
- Callahan, N., Tullman, J., Kelman, Z., and Marino, J. (2020). Strategies for Development of a Next-Generation Protein Sequencing Platform. *Trends in Biochemical Sciences*, 45(1):76–89.
- Canon, F., Milosavljević, A. R., Nahon, L., and Giuliani, A. (2015). Action spectroscopy of a protonated peptide in the ultraviolet range. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(39):25725–25733.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., and Whitehouse, C. M. (1989). Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules. *Science*, 246(4926):64–71.
- Frank, R., Titman, C., Venkatesh Pratap, J., Luisi, B., and Perham, R. (2004). A Molecular Switch and Proton Wire Synchronize the Active Sites in Thiamine Enzymes. 306:872–876.
- Giuliani, A., Milosavljević, A. R., Canon, F., and Nahon, L. (2014). Contribution of synchrotron radiation to photoactivation studies of biomolecular ions in the gas phase. *Mass Spectrometry Reviews*, 33(6):424–441.
- Giuliani, A., Milosavljević, A. R., Hinsen, K., Canon, F., Nicolas, C., Réfrégiers, M., and Nahon, L. (2012). Structure and Charge-State Dependence of the Gas-Phase Ionization Energy of Proteins. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(38):9552–9556.
- Goings, J. J. and Hammes-Schiffer, S. (2020). Nonequilibrium Dynamics of Proton-Coupled Electron Transfer in Proton Wires: Concerted but Asynchronous Mechanisms. *ACS Central Science*, 6(9):1594–1601.
- Harrison, S. and Geppetti, P. (2001). Substance p. *The International Journal of Biochemistry and Cell Biology*, 33:555–576.
- Hervé, M. (2020). *Processus ultrarapides fondamentaux dans les molécules hautement excitées: des systèmes modèles neutres aux ions moléculaires complexes*. PhD thesis.
- Hervé, M., Boyer, A., Brédy, R., Compagnon, I., Allouche, A.-R., and Lépine, F. (2021a). Controlled ultrafast $\pi\pi^*-\pi\sigma^*$ dynamics in tryptophan-based peptides with tailored micro-environment. *Communications Chemistry*, 4(1):124.
- Hervé, M., Boyer, A., Brédy, R., Compagnon, I., and Lépine, F. (2022). Ultrafast dynamics in molecular ions following UV and XUV excitation: a perspective. *Advances in Physics: X*, 7(1):2123283.
- Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Loriot, V., Boyer, A., Scognamiglio, A., Karras, G., Brédy, R., Constant, E., Tielens, A. G. G. M., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2021b). Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization. *Nature Physics*, 17(3):327–331.

- Kaur, D., Khaniya, U., Zhang, Y., and Gunner, M. R. (2021). Protein Motifs for Proton Transfers That Build the Transmembrane Proton Gradient. *Frontiers in Chemistry*, 9:660954.
- Kearley, G., Fillaux, F., Baron, M.-H., Bennington, S., and Tomkinson, J. (1994). A New Look at Proton Transfer Dynamics Along the Hydrogen Bonds in Amides and Peptides. 264:1285–1289.
- Klas, R., Kirsche, A., Tschernajew, M., Rothhardt, J., and Limpert, J. (2018). Annular beam driven high harmonic generation for high flux coherent XUV and soft X-ray radiation. *Optics Express*, 26(15):19318.
- Lochbrunner, S., Schultz, T., Schmitt, M., Shaffer, J. P., Zgierski, M. Z., and Stolow, A. (2001). Dynamics of excited-state proton transfer systems via time-resolved photoelectron spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 114(6):2519–2522.
- Lopez-Tarifa, P., Gaigeot, M.-P., Vuilleumier, R., Tavernelli, I., Alcamí, M., Martin, F., Hervé du Penhoat, M.-A., and Politis, M.-F. (2013). Ultrafast damage following radiation-induced oxidation of uracil in aqueous solution. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52(11):3160–3163.
- Lépine, F., Ivanov, M. Y., and Vrakking, M. J. (2014). Attosecond molecular dynamics: fact or fiction? *Nature Photonics*, 8(3):195–204.
- Milosavljević, A. R., Nicolas, C., Gil, J.-F., Canon, F., Réfrégiers, M., Nahon, L., and Giuliani, A. (2012). VUV synchrotron radiation: a new activation technique for tandem mass spectrometry. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(2):174–178.
- Reece, S. Y. and Nocera, D. G. (2009). Proton-Coupled Electron Transfer in Biology: Results from Synergistic Studies in Natural and Model Systems. *Annual Review of Biochemistry*, 78(1):673–699.
- Sanger, F., Thompson, E. O. P., and Kitai, R. (1955). The amide groups of insulin. *Biochemical Journal*, 59(3):509–518.
- Schlathölter, T., Reitsma, G., Egorov, D., Gonzalez-Magaña, O., Bari, S., Boschman, L., Bodewits, E., Schnorr, K., Schmid, G., Schröter, C. D., Moshhammer, R., and Hoekstra, R. (2016). Multiple Ionization of Free Ubiquitin Molecular Ions in Extreme Ultraviolet Free-Electron Laser Pulses. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(36):10741–10745.
- Vos, M. H. and Martin, J.-L. (1999). Femtosecond processes in proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1411(1):1–20.
- Wu, Z. and Fenselau, C. (1992). Proton affinity of arginine measured by the kinetic approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 6(6):403–405.
- Xu, F., Wang, L., Dai, X., Fang, X., and Ding, C.-F. (2014). Resonance Activation and Collision-Induced-Dissociation of Ions Using Rectangular Wave Dipolar Potentials in a Digital Ion Trap Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 25(4):556–562.

CONCLUSION GÉNÉRALE

À travers les résultats présentés dans cette thèse, nous avons pu étudier les dynamiques attoseconde et femtoseconde induites par ionisation XUV dans des molécules complexes. En particulier, nous avons cherché à comprendre comment des effets tels que la corrélation électronique ou la symétrie, particulièrement importants lors d'expériences réalisées sur des molécules, pouvaient impacter ces dynamiques. Pour cela, nous avons poussé la complexité des molécules étudiées vis-à-vis de l'état de l'art des expériences XUV. Cette recherche de complexité moléculaire a été menée pour chacune des échelles de temps considérées : attosecondes pour la mesure des temps de photoémission ; femtosecondes pour les dynamiques de relaxation énergétique post-ionisation.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences interférométriques attosecondes afin de mesurer les temps de photoémission de petites structures carbonées. En particulier, nous nous sommes intéressés à trois molécules : l'acétylène, l'adamantane et le naphthalène.

Lors d'une étude préliminaire menée sur l'acétylène (molécule linéaire) nous avons pu mesurer une diminution d'une vingtaine d'attosecondes des temps de photoémission en comparaison à ceux de l'argon. Nous avons également pu observer une dépendance angulaire plus faible de ces temps de photoémission dans le cas de l'acétylène. En comparant nos résultats expérimentaux avec des calculs théoriques à un photon, nous avons déduit que l'émission de photoélectrons perpendiculaires à la molécule pourrait être responsable à la fois de la diminution globale du temps de photoémission de la molécule mais également de la diminution de la dépendance angulaire. Cette émission perpendiculaire à la molécule étant causée par la linéarité de la molécule, on peut supposer que c'est la dimension 1D (linéaire) de l'acétylène qui est donc responsable de la diminution des temps de photoémission. L'influence de la sonde IR sur la mesure de ces dynamiques reste cependant non négligeable et pourrait expliquer la différence observée entre nos résultats expérimentaux et les calculs théoriques à un photon.

Dans le cas de l'étude de structures carbonées étendues, l'adamantane et le naphthalène, nous avons mis en évidence l'importance de la distribution géométrique des atomes et de la dimension du potentiel dans la mesure des temps de photoémission. En effet, nous avons mesuré une différence de 50 attosecondes entre les temps de photoémission de l'adamantane et du naphthalène. Cette différence est également obtenue par des calculs théoriques effectués à un photon. Nous avons pu comprendre ce résultat grâce à un modèle basé sur la théorie de la diffusion qui permet d'expliquer quantitativement cette différence de 50 attosecondes par la présence d'un terme quadrupolaire dans le potentiel du naphthalène. Ce terme provient de la répartition planaire des atomes en sein de la molécule de naphthalène et est donc nul dans le cas de l'adamantane dont la symétrie est quasi sphérique.

Les résultats obtenus dans le Chapitre I de cette thèse permettent donc de mettre en évidence l'impacte de la symétrie moléculaire sur les temps d'ionisation des molécules. En particulier, le modèle que nous avons développé, basé sur la théorie de la diffusion, permet également d'obtenir un lien explicite entre temps de photoionisation et taille de la lacune électronique. Ce modèle a été développé dans le cas d'une molécule modèle telle que le naphthalène. La réalisation d'expériences sur des systèmes de plus grande taille ou de symétries plus complexes pourrait aider à affiner notre modèle et ainsi obtenir une relation plus générale entre taille de lacune électronique et temps de photoémission. Cela démontre la possibilité d'utiliser la mesure des temps de photoémission comme sonde de taille de la lacune électronique à l'échelle de l'angström.

Après avoir étudié le processus d'ionisation lui-même, nous nous sommes intéressés aux dynamiques post-ionisation qui font suite à la création de la lacune électronique. En particulier, nous avons étendu nos expériences à des structures carbonées de plus grande taille dans le but de mettre en évidence des dynamiques spécifiques au cas où la corrélation électronique joue un rôle important.

Lorsqu'une molécule ayant un grand nombre de degrés de libertés est ionisée, le cation excité créé est alors dans un grand nombre de configurations électroniques provenant de la corrélation électronique. En particulier, nous avons pu voir qu'aux énergies de photon considérées dans nos expériences, l'ionisation de la molécule permet de peupler des bandes d'états électroniques fortement couplés entre eux, nommées bandes de corrélation [Cederbaum et al., 1986]. Expérimentalement, nous avons pu mesurer les temps de relaxation électronique de ces bandes et nous avons pu comprendre leurs mécanismes de relaxation via un modèle basé sur une analogie avec la physique des solides. Ce modèle permet d'assimiler la relaxation non-adiabatique des bandes de corrélation à la relaxation électron-phonon des bandes dans les solides [Hervé et al., 2021] et pourrait ainsi expliquer d'autres résultats de la littérature [Calegari et al., 2014; Marciniak et al., 2018].

Nous avons également pu mesurer la dynamique vibrationnelle qui fait suite à la relaxation des bandes de corrélation [Boyer et al., 2021b,a]. Cette dynamique correspond à la redistribution énergétique par couplage vibronique selon les modes de vibrations de la molécule. Elle représente la première étape de relaxation vibrationnelle avant un processus complet d'IVR (de l'anglais *Intramolecular Vibrational energy Redistribution*). En particulier, nous avons observé que ces deux dynamiques, électronique et vibrationnelle, évoluent de façon opposée en fonction de la taille de la molécule. Le temps associé à la relaxation des bandes de corrélation augmente avec la taille de la molécule tandis que le temps associé à la redistribution d'énergie vibrationnelle diminue. Cette évolution opposée des deux dynamiques pourrait affecter les temps de vie de processus cohérents qui suscitent énormément d'intérêt dans la communauté scientifique et pourrait expliquer les observations récentes de cohérence vibrationnelle mesurée dans de petits PAHs [Marciniak et al., 2019].

Enfin, dans le dernier chapitre de cette thèse, nous avons présenté les tout premiers résultats d'étude de dynamiques induites par ionisation XUV dans des biomolécules protonées complexes. Pour obtenir ces résultats, un nouveau dispositif expérimental a été développé afin de coupler technologies XUV et sources électrospray permettant ainsi d'étendre les sciences XUV ultrarapides à l'étude de systèmes aussi complexes que des protéines. Plusieurs résultats préliminaires importants ont été présentés.

Le premier concerne la réserpine protonée dans laquelle nous mesurons une dynamique de relaxation énergétique d'une soixantaine de femtosecondes. Cette dynamique pourrait indiquer la présence de bandes de corrélation dans des ions moléculaires. En effet, la constante de temps mesurée est similaire à celle de la relaxation des bandes de corrélation pour des structures carbonées neutres de taille similaire. Cela pourrait indiquer que le modèle développé sur le couplage électron-phonon pourrait également s'appliquer à des molécules plus fragiles et portant une charge initiale. Il est également possible que cette dynamique soit fortement perturbée par l'interaction entre les deux charges positives du système : le proton et la lacune électronique.

Le résultat principal présenté dans ce chapitre concerne la substance P protonée, une protéine de 11 acides aminés, soit dix fois plus grande que la plus grande molécule étudiée en dynamique XUV avant cette thèse [Calegari et al., 2014]. Ces résultats préliminaires, obtenus à la toute fin de cette thèse, mettent en évidence plusieurs dynamiques. En particulier, l'une d'entre elles, induite par l'absorption d'XUV, n'est que d'à peine dix femtosecondes. Cette dynamique est associée à celle d'un transfert de proton entre deux acides aminés par liaison hydrogène et initié par l'ionisation de la protéine. Il s'agit de la première mesure de dynamique aussi rapide dans un système si complexe. Nous observons également une dynamique de relaxation énergétique de plusieurs centaines de femtosecondes qui semblent similaire dans la substance P ainsi que dans l'insuline, une protéine encore cinq fois plus grande que la substance P. La mesure d'une même constante de temps de relaxation de quelques centaines de femtosecondes pour des systèmes de taille aussi différente suppose le caractère local de la relaxation énergétique des protéines.

Les résultats présentés dans ce chapitre ouvrent de réelles perspectives quant au développement des sciences XUV ultrarapides vers l'atmosphère des molécules d'intérêts biologiques.

Le couplage entre sources XUV et source *electrospray* offre une infinité de possibilités pour l'étude des dynamiques ultrarapides induites par XUV dans les ions moléculaires. En effet, ces sources permettent de produire en phase gazeuse n'importe quelles molécules sans limitation de taille ou de fragilité. La difficulté principale provient de la capacité de détection de dynamiques via les expériences pompe-sonde. Si cette difficulté est très loin d'être négligeable, les résultats présentés dans cette thèse semblent extrêmement prometteurs pour le développement des sciences XUV ultrarapides vers l'étude de systèmes d'une grande complexité. Nos premières preuves d'interaction entre l'XUV et le Cytochrome C ou des complexes métalliques pourraient aider à comprendre les dynamiques liées à la présence de ligands. D'autres résultats statiques obtenus pour l'interaction entre un faisceau XUV non filtré et des molécules déprotonées pourraient également permettre d'étendre ces études dynamiques au cas des anions et ainsi étudier l'interaction entre lacune électronique et charge négative initiale.

De plus, la configuration *on-the-fly* de notre dispositif expérimental pourrait permettre le développement d'expériences de spectroscopie d'électron, offrant ainsi la possibilité de réaliser un jour des expériences de mesure de temps de photoémission dans des ions moléculaires.

RÉFÉRENCES

- Boyer, A., Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Marciniak, A., Tielens, A., Kuleff, A., and Lépine, F. (2021a). Ultrafast Vibrational Relaxation Dynamics in XUV-Excited Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Physical Review X*, 11(4):041012.
- Boyer, A., Hervé, M., Scognamiglio, A., Lorient, V., and Lépine, F. (2021b). Time-resolved relaxation and cage opening in diamondoids following XUV ultrafast ionization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23:27477—27483.
- Calegari, F., Ayuso, D., Trabattoni, A., Belshaw, L., De Camillis, S., Anumula, S., Frassetto, F., Poletto, L., Palacios, A., Decleva, P., Greenwood, J. B., Martin, F., and Nisoli, M. (2014). Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses. *Science*, 346(6207):336–339.
- Cederbaum, L. S., Domcke, W., Schirmer, J., and Niessen, W. V. (1986). Correlation Effects in the Ionization of Molecules: Breakdown of the Molecular Orbital Picture. In Prigogine, I. and Rice, S. A., editors, *Advances in Chemical Physics*, volume 65, pages 115–159. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Hervé, M., Despré, V., Castellanos Nash, P., Lorient, V., Boyer, A., Scognamiglio, A., Karras, G., Brédy, R., Constant, E., Tielens, A. G. G. M., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2021). Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization. *Nature Physics*, 17(3):327–331.
- Marciniak, A., Despré, V., Lorient, V., Karras, G., Hervé, M., Quintard, L., Catoire, F., Joblin, C., Constant, E., Kuleff, A. I., and Lépine, F. (2019). Electron correlation driven non-adiabatic relaxation in molecules excited by an ultrashort extreme ultraviolet pulse. *Nature Communications*, 10(1):337.
- Marciniak, A., Yamazaki, K., Maeda, S., Reduzzi, M., Despré, V., Hervé, M., Meziane, M., Niehaus, T. A., Lorient, V., Kuleff, A. I., Schindler, B., Compagnon, I., Sansone, G., and Lépine, F. (2018). Ultrafast Nonadiabatic Cascade and Subsequent Photofragmentation of Extreme Ultraviolet Excited Caffeine Molecule. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(24):6927–6933.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ADC	Algebraic Diagrammatic Construction
CB	Correlation Band / Bande de Corrélation
CI	Conical Intersection / Intersection Conique
CID	Collision-Induced Dissociation / Dissociation induite par collision
DFT	Density Functional Theory / Théorie de la fonctionnelle de la densité
DIB	Diffuse Interstellar Band / Bande diffuse interstellaire
DOS	Density Of States / Densité d'états
ESI	ElectroSpray Ionization / Ionisation par électrospray
FEL	Free Electron Laser
HBC	HexaBenzoCoronène
HH	High-order Harmonics / Harmoniques d'ordre élevé
HHG	High-order Harmonic Generation / Génération d'harmoniques d'ordre élevé
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / Orbitale occupée la plus haute
IP	Ionization Potential / Potentiel d'ionisation
IR	InfraRouge
IVR	Intramolecular Vibrational energy Redistribution / Redistribution intramoléculaire de l'énergie vibrationnelle
MB	Main Band / Bande principale
MCP	Micro-Channel Plate / Galette à micro-canaux
MPI	Multi Photon Ionisation / Ionisation multiphotonique

MS	Mass Spectrometry or Mass Spectrum / Spectrométrie de masse ou spectre de masse
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon / Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
PDR	PhotoDissociation Region / Région de photodissociation
PES	Potential Energy Surface / Surface d'énergie potentielle
RABBITT	Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions
SB	Side Band / Bande latérale
SE-DFT	Static-Exchange Density Functional Theory
TDDFT	Time-Dependent Density Functional Theory / Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
TDSE	Time-Dependent Schrödinger Equation / Equation de Schrödinger dépendante du temps
TMB	TriMéthoxyBenzoyl
TOF	Time Of Flight / Temps de vol
UV	UltraViolet
VMI	Velocity Map Imaging / Imagerie de vecteur vitesse
VUV	Vacuum UltraViolet / Ultraviolet du vide
XUV	eXtreme UltraViolet / Ultraviolet extrême

LISTE DES PUBLICATIONS

Articles publiés :

- [1] “Non-ergodic fragmentation of protonated reserpine using femtosecond laser activation”
R. Brédy, M. Hervé, **A. Boyer**, J. M. Brown, I. Compagnon and F. Lépine
Int. J. Mass Spectrom. 471, 116729 (2022)
<https://doi.org/10.1016/j.ijms.2021.116729>
- [2] “Time-resolved relaxation and cage opening in diamondoids following XUV ultrafast ionization”
A. Boyer, M. Hervé, A. Scognamiglio, V. Lorient and F. Lépine
Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 27477 (2021)
<https://doi.org/10.1039/D1CP03502A>
- [3] “Ultrafast Vibrational Relaxation Dynamics in XUV-Excited Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules”
A. Boyer, M. Hervé, V. Despré, P. Castellanos Nash, V. Lorient, A. Marciniak, A.G.G.M. Tielens, A.I. Kuleff and F. Lépine
Phys. Rev. X 11, 041012 (2021)
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.11.041012>
- [4] “Controlled Ultrafast $\pi\pi^*-\pi\sigma^*$ Dynamics in Tryptophan-based Peptides with Tailored Micro-environment”
M. Hervé, **A. Boyer**, R. Brédy, I. Compagnon, A. R. Allouche and F. Lépine
Commun. Chem. 4, 124 (2021)
<https://doi.org/10.1038/s42004-021-00557-4>
- [5] “Ultrafast dynamics of correlation bands following XUV molecular photoionization”
M. Hervé, V. Despré, P. Castellanos Nash, V. Lorient, **A. Boyer**, A. Scognamiglio, G. Karras, R. Brédy, E. Constant, A.G.G.M. Tielens, A.I. Kuleff and F. Lépine
Nature Physics 17, 327-331 (2021)
<https://doi.org/10.1038/s41567-020-01073-3>

[6] "On-the-fly investigation of XUV excited large molecular ions using a high harmonic generation light source"

M. Hervé, **A. Boyer**, R. Brédy, A.R. Allouche, I. Compagnon and F. Lépine

Scientific Reports 12:13191 (2022)

<https://doi.org/10.1038/s41598-022-17416-4>

[7] "Few-femtosecond isotope effect in polyatomic molecules ionized by extreme ultraviolet attosecond pulse train"

M. Vacher, **A. Boyer**, V. Lorient, F. Lépine and S. Nandi

J. Phys. Chem. A 126, 34, 5692–5701 (2022)

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c03487>

[8] "Ultrafast dynamics in molecular ions following UV and XUV excitation: a perspective"

M. Hervé, **A. Boyer**, R. Brédy, I. Compagnon and F. Lépine

Advances in Physics X 7, 1, 2123283 (2022)

<https://doi.org/10.1080/23746149.2022.2123283>

Articles acceptés :

[9] "Attosecond probing of photoionization dynamics from diatomic to polyatomic molecules"

A. Boyer, S. Nandi and V. Lorient

accepté pour publication dans *EPJ-ST*

Articles soumis :

[10] "Attosecond metrology of 2D charge distribution in molecules"

V. Lorient, **A. Boyer**, S. Nandi, E. Plésiat, A. Marciniak, C. L. Garcia, M. Lara-Astiaso, A. Palacios, P. Decleva, F. Martín and F. Lépine

<https://arxiv.org/abs/2209.02445>

[11] "Ultrafast XUV sources to study Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Diamondoids"

A. Boyer, M. Hervé, V. Lorient, R. Brédy, I. Compagnon and F. Lépine

