



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Université Toulouse III Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Physique moléculaire

---

**Présentée et soutenue par :**

Nicolas Thiré

**le :** 17 novembre 2011

**Titre :**

Photodynamiques moléculaires sondées par imagerie de vecteurs vitesses  
et génération d'harmoniques d'ordre élevé

---

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière (SDM)

**Unité de recherche :**

LCAR-IRSAMC UMR5589

**Directeur(s) de Thèse :**

Valérie Blanchet et Yann Mairesse

**Rapporteurs :**

Richard Taiëb

Lionel Poisson

**Membre(s) du jury :**

Christian Bordas

Romuald Poteau (Président)



## Remerciements

Bonjour à toi, ami(e) lecteur(rice), je sais que ces pages de remerciements constitueront peut être ta seule confrontation avec ce manuscrit de thèse alors il me faut les écrire de manière à faire honneur à cette lecture. Cette thèse est une étape dans ma vie, je suis ravi de l'avoir passé avec tous les gens dont je vais parler ci-dessous.

Pour commencer je vais remercier les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'en faire partie. Je remercie tout particulièrement les deux rapporteurs : Richard Taïeb et Lionel Poisson, mais aussi Christian Bordas et le président Romuald Poteau. De par leur attitude et leurs questions, ils m'ont permis de me sentir à l'aise, donc merci à eux. Je remercie également Jean-Yves Bigot, qui n'a malheureusement pas pu être présent le jour de la soutenance.

Cette thèse s'est déroulée sur deux sites distincts : au LCAR à Toulouse principalement, et au CELIA à Bordeaux. J'ai donc eu l'honneur d'avoir deux directeurs de thèse : Valérie et Yann.

Je garderai toujours en mémoire la première fois que j'ai eu Valérie au téléphone et à quel point son enthousiasme m'a convaincu de vouloir travailler avec elle. J'ai beaucoup appris et évolué à ses côtés et je ne la remercierai jamais assez. Merci également de toutes ces discussions qui m'ont permises de mieux appréhender le monde de la recherche. Yann a, quant à lui, la faculté de rendre un phénomène physique complexe d'une grande clarté...tout devient limpide lorsque l'on parle avec lui. En plus de ses qualités de pédagogue, j'apprécie son humour et ses convictions sociales et politiques. Convictions et humour, que j'ai pu partager lors d'agréables moments autour d'un dîner chez lui ou ailleurs. Sur ce point je remercie également Béata et Éphrem de m'avoir accueilli chez eux. Ces trois années m'ont permis d'évoluer grandement scientifiquement mais également humainement, et cela grâce à vous.

Lors des deux premières années de ma thèse, j'ai également eu le plaisir de travailler de manière quotidienne au LCAR avec Raluca. Les moments de travail partagés, les discussions scientifiques où elle parvient à répondre précisément aux questions si mal posées, les repas animés du midi au restaurant du CNRS (lui aussi un acteur important de cette thèse...miam!) ne furent que pur bonheur. Un grand merci à toi Raluca, tu m'as également permis de beaucoup progresser et tu m'as remonté le moral lors de certains passages à vide. Pour tout cela, je te remercie profondément et te souhaite tout le bonheur possible.

A Bordeaux se trouve une autre personne qui a été très importante durant ces trois années, l'autre breton : Baptis(t)e. Quel bonheur de savoir que tu serais toujours là pour répondre à une question, pour discuter, que tu ne juges jamais et... que tu as cet humour que peu de personne partage! Merci pour tout cela. Je tiens à remercier également les Eric(s) qui ont permis également que ces voyages à Bordeaux soient extrêmement agréables et instructifs.

J'ai également eu la chance de travailler avec deux chercheurs invités : Stephen Pratt et Petros Samartzis. Je les remercie beaucoup. Les discussions que j'ai pu avoir (et ai

encore) avec eux ont toujours été extrêmement intéressantes.

J'ai ensuite eu l'honneur de partager beaucoup de bons moments de travail et d'amitié avec Stéphan. Merci d'être capable de réaliser des softs qui peuvent faire fonctionner un avion, mais toujours avec un meilleur résultat que celui que l'on pouvait espérer. Tu écoutes ce que nous voulons, tu comprends la physique et tu fabriques un outil presque parfait. Voilà pour le travail, mais nous avons aussi partagé des moments de Pala assez somptueux et ta frappe restera comme la moins puissante de nous tous (je sais que ça change mais bon..;-). Merci aussi à Sandrine, Matthieu et Estelle de m'avoir accepté chez vous pour te voir perdre au poker!

Avoir de bons softs est une chose, mais avoir un laser qui fonctionne bien en est une autre, merci à toi Elsa de nous avoir toujours donné les meilleures conditions pour travailler. Croiser ton sourire chaque matin permet de commencer la journée de bonne humeur. Merci également merci d'avoir su être une bonne maman pour Soulik lorsque nous étions absents.

Pour compléter la liste, il me faut parler de Laurent, maître vide. C'est agréable de discuter avec toi, de partager tes connaissances et anecdotes. Merci d'avoir permis à notre manip' de rester en vie aussi longtemps et merci de ta patience pour la construction de la nouvelle!

Merci également à Daniel. Je me souviens encore lorsque, nouveau venu, tu m'as permis de pénétrer dans ton antre pour apprendre à me servir de quelques-unes des machines de l'atelier. Merci d'avoir toujours fait ton maximum lorsque nous avions besoin de toi en urgence.

Merci Will, roi de la soudure, toujours disponible lorsque l'on a besoin de toi. Merci également à Gérard, le grand sage au savoir quasi encyclopédique. Prend soin de toi lors de ta retraite méritée.

Merci également à l'équipe de l'atelier d'électronique. Titi, bien sûr avec qui j'ai partagé des moments de bonheur (et d'énerverment) indescriptibles sur la cancha. Merci président! Merci également à Pépé, dont le savoir est précieux et qui a toujours su nous aider à comprendre ce qui ne fonctionnait pas et surtout monter ce qui fonctionnait pour la manip'. Merci à Gilles, j'ai adoré nos discussions à la cafet', mais aussi celles où je découvrais l'électronique. Merci de ta bonne humeur!

Un autre des bonheurs qu'il est possible de trouver au LCAR et à l'IRSAMC est la diversité des recherches qui y ont cours. Donc merci à tous ses membres pour les discussions que j'ai pu avoir - scientifiques ou non d'ailleurs - à la cafet', autour d'un café, ou alors dans un couloir, ou encore quand je venais directement vous voir dans vos bureaux respectifs.

Merci à vous Aziz et Alberto de m'avoir éclairci les idées lorsque j'en avais besoin. Merci à toi Chris de ta gentillesse et aussi de m'avoir trouvé un vidéoprojecteur pour la soutenance! Merci également à Béa, Bruno et Thierry, pas uniquement parce que parler de sciences est agréable avec vous, mais également parce que nous avons en commun d'aimer rendre accessible la science au plus grand nombre. C'est quelque chose de très important pour moi! Merci de m'avoir permis de participer à la « Novela », aux « 50 ans du laser » et à « la fête de la science ». Ces événements furent marquants pour moi et me resteront chers. Merci également à Jean-Marc pour ces discussions matinales en salle café, et merci



d'avoir été mon parrain dans le laboratoire. Merci à Jacques qui maîtrise tellement de sujets scientifiques différents qu'il fait passer le connaisseur (c'est ce qu'il croyait avant de parler avec Jacques) en profane...Merci pour ces discussions stimulantes. Merci également Nadine, Seb, Alexandre, Cécile, Colin, Michel, Benoît... j'en oublie beaucoup et leurs prie de m'en excuser.

Cette thèse a également été pour moi l'occasion de m'exercer à l'enseignement par le biais du monitorat. Je remercie donc en premier lieu tous mes compères du projet RESUS (Aurélie, Jonathan, Benjamin, Nabil, Louison et Christelle) avec qui nous avons pu parler de pédagogie pendant les deux premières années de ma thèse. Je remercie particulièrement Christelle, avec qui préparer et réaliser nos séances de TD fut un plaisir. Je tiens à remercier également Frédéric Marchal qui a mis au point ce projet et s'est battu pour le voir mis en œuvre le plus longtemps possible. Je tiens également à remercier chaleureusement Isabelle Chênerie, présidente du Service Universitaire de Pédagogie (SUP), et qui fait un travail remarquable pour que la pédagogie soit enseignée à l'université (eh oui prof est un métier qui s'apprend, n'en déplaise à certain!). Pour sa gentillesse, ses compétences et sa patience je remercie Pierre Cafarelli, qui m'a permis d'encadrer de sTP de logiques et d'électronique. Lors de ma dernière année, j'ai réalisé des TPs de chimie et j'ai passé d'excellents moments avec Rémi, Renaud, Manu, Isabelle, Thierry, Chiara, Romuald et bien sûr Franck. Merci à vous!

Parlons de mes acolytes « non-permanents » du laboratoire. Les deux premières années de ma thèse m'ont permis de rencontrer et travailler avec Seb, exfiltré de Besançon et tombé amoureux de Toulouse. Merci à toi pour tous ces bons moments passés au labo, au restau du CNRS, mais aussi en dehors; que ce soit sur la cancha ou alors chez nous autour d'un apéro. Je sais que tu continues à t'entraîner à la pala en Angleterre, j'espère qu'en revenant tu auras le niveau pour affronter les sportifs du LCAR (même Titi cours maintenant!). Merci à Aurore et au petit Léon - que j'ai eu l'honneur de voir grandir un peu - de m'avoir toléré chez eux.

Durant la même période, lorsque j'étais à Bordeaux, je passais d'excellents moments avec Julien en salle de manip' ou dans le bureau des thésards du CELIA. Quel bonheur de travailler avec lui : compétent, drôle et toujours d'une extrême gentillesse. Encore une fois merci, ce fut un plaisir! Embrasse pour moi ta famille et amuse toi bien avec tes collégiens!

Durant deux années, j'ai partagé mon bureau avec l'iranien le plus gentil (ça en fait des gens gentils croisés non?) du monde, prêt à ne pas manger pour que je puisse me gaver! Merci Ayhan pour tous ces bons moments où j'ai tenté de t'expliquer les subtilités de notre langue sans vraiment les comprendre moi même. Merci également de la manière dont tu as assimilé l'ironie dont je suis si friand, sans jamais t'offusquer. Et quel plaisir de venir déguster chez toi les plats de Néda! MERCI pour tout cela, j'ai hâte de te retrouver, je l'espère, au Canada.

Depuis un an et demi, je travaille avec David en salle de manip', allemand discret mais toujours prêt à accepter un humour complètement absurde. Merci de me supporter en salle de manip' alors que constamment je parle, parle et fais des blagues (souvent nulles, il faut le dire...). À Bordeaux se trouve un autre allemand que je tiens à remercier; toujours

prêt à déconner et bien sûr efficace en salle de manip' (incapable de faire deux choses en même temps, cela mène à des situations intéressantes parfois...). Merci Mutmut ce fut un plaisir de partager la salle de manip' avec toi durant les deux dernières années de mon doctorat.

Pour faire le pont entre Toulouse et Bordeaux je me dois de parler de Charles que j'ai connu lorsqu'il faisait son stage de M2 au LCAR et qui est parti faire sa thèse au CELIA. Maître VMI, merci pour ces discussions sur les manip's et autres sujets ne concernant pas (ou moins) la science. Merci également à Marie, qui nous a permis d'adopter Soulik, merci pour cela mais surtout pour ton humour. Merci également aux apprentis théoriciens du LCAR : Wesley pour cette initiation au tir à l'arc, Arhun pour le décompte des jours jusqu'à ma soutenance, Ricardo et Sylvain pour le plaisir des discussions que nous avons eues. Je tiens aussi à remercier les stagiaires qui ont su me poser les bonnes questions, me permettant ainsi de prendre du recul sur nos travaux. Le premier d'entre eux, le photographe Julien, à qui l'on doit d'ailleurs la magnifique photo du NOPA. Merci également à Matthew, Aniss et Baptiste.

La pala a été pour moi un excellent moyen de m'échapper, de me défouler, mais surtout de rencontrer des gens merveilleux alors merci à vous : Peyo la grande gueule basque - qui ne sait plus jouer d'ailleurs - grand fournisseur de produits du terroir (hum!). Merci également à Alexia (qui te supporte;-). Merci à toi Fix, gaucher fantastique et virevoltant (on aurait dû le gagner ce tou(r)noi!), amateur de blagues pourries. Merci à Jéjé, déménageur sur-entraîné qui nous fait bien courir sur la cancha. Et bien sur le président Titi qui ne court pas souvent, Chouchou le blessé qui ne joue que quand il fait chaud et pour finir le surfeur coureur de fond sans puissance : j'ai nommé Stéphane! Merci à tous de m'avoir fait découvrir ce sport génial!

Maintenant, je tiens à remercier mes amis, mon frère et ma soeur, mon papa et ma maman toulousains, mes soutiens, mes clowns, mes chieurs, mes bretons de Toulouse : Sylvain et Claire. Je suis venu sur Toulouse, entre autres, pour vivre avec vous. Ce ne fut que du bonheur, tous ces moments sont fantastiques : MERCI! Vous m'avez soutenu, supporté, fait goleris. Merci aussi d'avoir relu le manuscrit en entier pour corriger les innombrables fautes d'orthographe! Je vous aime les amis! Suivent Roméo et Audrey, une des seules vraies toulousaines rencontrées à Toulouse (avec Marie). Merci de ton humour, de supporter les blagues un peu caustiques, et encore plus, Roméo. Roméo, mon poteau, rencontré à La Toulouzen, tu es un ami et je dois dire que sans ta folie, ton humour un peu trash et ton aide dans les moments délicats ça aurait été plus difficile...

D'autres personnes ont rythmé ma vie toulousaine durant ces trois années, les rendant magiques. Merci donc à tous les membres de la Toulouzen de m'avoir permis de découvrir la coloc' à onze (pas toujours facile mais tellement enrichissant) : Gaëlle, Mareen, Suzann, Charline & Nico, Tabéa, Camille, Ann-Ca, Seb et Roméo. Quand j'y repense ce fut une des meilleures expériences de vie possible! Merci également à Mimi & Nico, Chloé & Juan, Marie pour toutes ces bonnes soirées. Merci également à tous les Bisounours de m'avoir apporté leur soutien durant ces trois années, spéciale dédicace à Ju & Greg venus de Boulogne et Amsterdam pour la soutenance. C'était génial de vous avoir durant ces quelques jours! Merci à Caro, Tiben et Yann de m'avoir hébergé sur Paname lorsque j'en

avais besoin (c'était une bonne excuse les confs' non ?). Merci à vous les amis d'être là quand ça va pas, mais aussi et surtout, quand ça va bien !

Pour finir la famille, merci à Soulik qui, sans rien comprendre, m'a bien aidé. Merci à Tata Marité et Tata Nevelyne ainsi que Tonton Jean-Jean d'avoir fait le déplacement depuis notre Bretagne natale pour venir me soutenir le jour de la soutenance, ça m'a beaucoup touché alors (et encore à l'heure où j'écris ces quelques lignes). Je remercie également tous les autres membres de la famille représentés par ces géniaux retraités. Merci également à Claudine d'avoir fait l'aller retour en si peu de temps pour venir assister à la soutenance. Merci à Didier et la famille Jumeau-Lefevre qui m'ont si bien accueilli en leur sein. Enfin merci à ma soeur et mon frère de me permettre de rester moi même (avec mes défauts mais aussi quelques qualités), je sais que je ne vous appelle pas assez mais ça ne veut pas dire que je ne pense pas à vous. Merci à Mômman et Pôpa qui voient par ces mots mes études se terminer enfin. Merci de m'avoir permis de continuer jusque là sans jamais me juger mais en m'accompagnant toujours. MERCI d'être vous, et de m'avoir donné les clefs nécessaires pour que je puisse appréhender, comprendre et m'insérer dans notre monde. Ce doctorat est aussi la vôtre.

Merci à toi ma Poupouille de m'avoir supporté, de me faire rire, pleurer...vivre en fait ! Tu m'as toujours soutenu, tu as toujours été fière de moi, tu m'as relevé, ta douceur m'a changé en mieux, ce doctorat aurait été impossible sans toi. La science m'a permis de te rencontrer, juste pour cela je ne peux rien regretter de ce que j'ai fait jusque là. Tu es un être exceptionnel qui me rend heureux. Je t'aime ma Pouille.



*« Il est plus facile de désintégrer un atome qu'un préjugé. »  
Albert Einstein*



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I Imagerie</b>	<b>7</b>
<b>1 Dispositif expérimental</b>	<b>9</b>
1.1 Chaîne LASER	9
1.2 Mélanges non-linéaires - NOPA	11
1.3 Imageur de vecteurs vitesses	20
1.4 Description du VMI du LCAR et de sa chambre à vide	24
1.4.1 Alignement des faisceaux laser et du jet de gaz	27
1.4.2 Calibration	29
<b>2 CH<sub>3</sub>I, spectroscopie de photoélectron de l'état B</b>	<b>31</b>
2.1 Montage expérimental	35
2.2 Durée de vie de l'état B-6s[2]0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	36
2.3 Photoélectrons : spectre à une couleur	38
2.4 Photoélectrons : spectre à deux couleurs	43
2.4.1 Photoionisation 1+1' autour de 320 nm	43
2.4.2 Photoionisation 1+2' à 403 nm	48
2.4.3 Photoionisation 1+2' à 403 nm dépendante du temps	49
2.5 Conclusions et perspectives	53
<b>3 CH<sub>3</sub>I, spectroscopie de fragments</b>	<b>55</b>
3.1 Signaux d'ions dépendant du temps, parents et fragments	57
3.2 Cartographie de vecteurs vitesses des fragments I <sup>+</sup> et CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	59
3.2.1 Distribution angulaire des photofragments à 8 ps	59
3.2.2 Distribution en énergie des photofragments à 8 ps	63

3.3	Temps de montée des différents fragments . . . . .	69
3.3.1	Fragments d'iode . . . . .	69
3.3.2	Fragment de méthyle - figure 3.11 (d) et (e) . . . . .	72
3.4	Discussion . . . . .	73
3.4.1	Alignement de CH <sub>3</sub> . . . . .	73
3.4.2	Fragment d'iode émis parallèlement aux alentours de 3 eV . . . . .	76
3.5	Conclusions et perspectives . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Dynamique de relaxation du tetrathiafulvalène (TTF)</b>	<b>81</b>
4.1	Montage expérimental . . . . .	85
4.2	Signaux d'ions . . . . .	86
4.2.1	Signal d'ions TTF <sup>+</sup> en fonction du temps et de la longueur d'onde d'excitation . . . . .	87
4.2.2	Signaux d'ions de TTF <sub>2</sub> <sup>+</sup> , TTF <sup>+</sup> et des fragments C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> et S <sup>+</sup> . . . . .	88
4.3	Energie de dissociation de (TTF) <sub>2</sub> . . . . .	91
4.4	Conclusions et perspectives . . . . .	93
<b>II</b>	<b>Harmoniques</b>	<b>95</b>
<b>5</b>	<b>Introduction à la génération d'harmoniques d'ordre élevé</b>	<b>97</b>
5.1	Modélisation et compréhension de la génération d'harmoniques d'ordre élevé . . . . .	99
5.1.1	Modèle semi-classique à trois étapes . . . . .	99
5.1.2	Réponse macroscopique (ou comportement collectif) du milieu générateur . . . . .	107
5.2	Distinctions des familles de trajectoires dans le plan du détecteur . . . . .	108
5.3	Effet de l'augmentation de la longueur d'onde . . . . .	110
5.4	La génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde de la dyna- mique moléculaire . . . . .	113
5.4.1	Source accordable de rayonnements XUV et impulsions attose- condes . . . . .	113
5.4.2	ENLOS (Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy) . . . . .	115



<b>6</b>	<b>Mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'Argon</b>	<b>117</b>
6.1	Dispositif expérimental mis en œuvre au CELIA . . . . .	119
6.1.1	Source laser . . . . .	119
6.1.2	Milieu de génération . . . . .	120
6.1.3	Dispositif de détection . . . . .	121
6.1.4	Spécificités du dispositif pour l'étude du minimum de Cooper dans l'argon . . . . .	122
6.2	Détection et analyse rigoureuse du signal harmonique . . . . .	123
6.2.1	Pré-filtrage physique du spectre harmonique . . . . .	124
6.2.2	Post-traitement numérique du spectre harmonique collecté . . . . .	126
6.3	Influence des différents paramètres expérimentaux . . . . .	128
6.3.1	Variations des paramètres du champ générateur . . . . .	128
6.3.2	Variation des paramètres macroscopiques, influence sur l'accord de phase . . . . .	131
6.3.3	Conclusion des variations dans le processus de génération . . . . .	133
6.4	Modélisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé . . . . .	134
6.4.1	Potentiel, Hamiltonien et choix de la fonction d'onde libre . . . . .	134
6.4.2	Calcul de la section efficace de photoionisation . . . . .	136
6.4.3	Calcul de l'élément de matrice de recombinaison . . . . .	138
6.5	Description théorique complète . . . . .	140
6.6	Conclusions et perspectives . . . . .	143
<b>7</b>	<b>Génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des molécules chirales</b>	<b>145</b>
7.1	Chiralité et détection . . . . .	145
7.2	Dispositif expérimental . . . . .	148
7.2.1	Mesure de l'ellipticité et de l'angle de polarisation . . . . .	150
7.3	Résultats expérimentaux . . . . .	154
7.3.1	Signal harmonique en fonction de l'ellipticité . . . . .	155
7.3.2	Polarisation du signal harmonique en fonction de l'ellipticité . . . . .	157
7.4	Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .	159
7.4.1	Ionisation tunnel . . . . .	162
7.4.2	Propagation dans le continuum . . . . .	163
7.4.3	Recombinaison radiative . . . . .	164

7.5	Conclusions et perspectives . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Étude dynamique de relaxation électronique dans NO<sub>2</sub></b>	<b>167</b>
8.1	Principe du réseau transitoire d'excitation . . . . .	169
8.2	Dispositif expérimental . . . . .	171
8.2.1	Procédure d'alignement . . . . .	173
8.2.2	Alignement dans NO <sub>2</sub> et apparition des ordres $\pm 2$ de diffraction	174
8.3	Dynamique moléculaire sondée par GHOE . . . . .	176
8.3.1	Dynamique picoseconde . . . . .	177
8.3.2	Dynamique femtoseconde . . . . .	183
8.4	Conclusions et perspectives . . . . .	192
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>193</b>
	<b>Annexes</b>	<b>199</b>
A	Généralités sur les impulsions laser femtosecondes	201
B	Transformée inverse d'Abel et algorithme de Hankel	203
C	Distribution angulaire et polynômes de Legendre	207
D	Calcul rotation	209
E	Modele quantique de Lewenstein	211
F	Conditions d'accord de phase	215
G	Trajectoire d'un électron soumis à un champ laser elliptique	219
	Table des figures	221
	Liste des tableaux	227
	Bibliographie	229

# Introduction

Les atomes et les molécules peuvent être considérés comme les composants élémentaires de la matière. La compréhension de leur structure ainsi que l'étude de leurs interactions remontent aux origines de la physique-chimie. Une meilleure connaissance du lien qui unit ces atomes dans les molécules (la liaison chimique) ainsi que tous les mécanismes ayant lieu lors de l'excitation du milieu permettent de mieux appréhender un grand nombre de processus physico-chimiques ou biologiques.

Mise à l'honneur par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1999 [Zewail 00], la femtochimie est une discipline qui traite de la compréhension des mécanismes élémentaires d'une réaction photochimique aux temps ultracourts. En effet les molécules peuvent absorber un rayonnement et ainsi être excitées électroniquement, vibrationnellement et/ou rotationnellement. Les dynamiques des molécules excitées mènent à une réorganisation du système ou à sa dissociation si l'énergie accumulée est plus importante qu'une de ses énergies de liaison. Les échelles de temps de ces mécanismes vont du domaine picoseconde ( $10^{-12}$  s) pour la dissociation par exemple, à celui de l'attoseconde ( $10^{-18}$  s) pour les excitations électroniques, en passant par la femtoseconde ( $10^{-15}$  s). L'étude de ces phénomènes nécessite des outils perfectionnés permettant d'atteindre ces échelles de temps : des lasers délivrant des impulsions de l'ordre de la femtoseconde. Ces derniers ont été mis au point dans les années 80 et ont permis l'essor de cette discipline qu'est la femtochimie.

Le principe de l'étude de photodynamiques moléculaires est le suivant : une première impulsion (pompe) excite le système puis une seconde impulsion sonde la réorganisation de ce dernier à différents délais. La très bonne définition des caractéristiques du laser (énergie de photon, polarisation, énergie par impulsion...), allié à une technique de détection adaptée, permet de dégager des informations sur le système étudié : distribution vibrationnelle, relaxation électronique, énergie de dissociation, couplage électronique, temps de vie d'états, symétrie d'états... La figure 1 représente, par une vue d'artiste à deux dimensions, les différents phénomènes sondés lors de l'étude de dynamiques moléculaires. La spectroscopie résolue en temps permet de suivre l'évolution de la population sur les surfaces de potentiel, les différents chemins quantiques que peut emprunter la fonction d'onde. Grâce à cela on peut donc remonter au film de la dynamique moléculaire depuis un état excité.

Pour réaliser ces études il est possible d'utiliser différentes techniques. Durant mon doctorat j'ai utilisé deux d'entre elles, différentes mais complémentaires : l'une est plus ancienne<sup>1</sup>, il s'agit de l'imagerie de vecteurs vitesses (VMI) [Eppink 97] où l'impulsion

---

1. Elle date de la fin des années 1990.

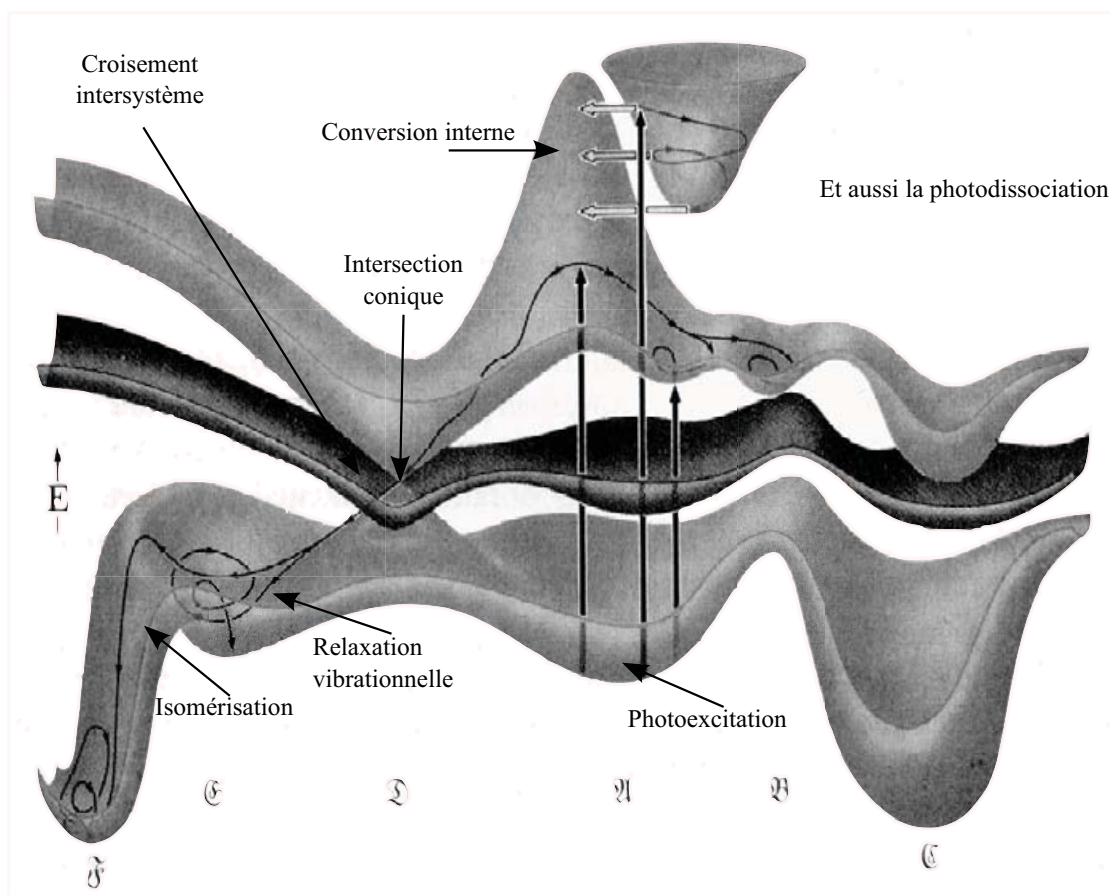


FIGURE 1: Schéma artistique différents mécanismes de relaxation d'une molécule imaginaire après une photoexcitation. Depuis [Michl 90].

sonde ionise le système et où l'on détecte les photoélectrons ou les cations. L'autre est plus récente et toujours en développement, c'est la spectroscopie optique hautement non linéaire (ENLOS) réalisée en utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde de la dynamique moléculaire. Cette thèse s'est donc déroulée dans deux laboratoires distincts. L'expérience d'imagerie de vecteurs vitesses est localisée à Toulouse au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (LCAR) alors que celle utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé est située au Centre des Lasers Intenses et Application (CELIA) à Bordeaux.

Ce manuscrit est donc divisé en deux parties : l'une traitant de travaux réalisés dans l'équipe *dynamique moléculaire* du groupe femto du LCAR à l'aide d'un imageur vecteurs vitesses et l'autre d'expériences sur, et à l'aide de, la génération d'harmoniques d'ordre élevé ayant eu lieu au sein de l'équipe *harmoniques et applications* du CELIA.

### Imagerie de vecteurs vitesses

L'imagerie de vecteurs vitesses est en fait une évolution d'une autre technique de spectroscopie résolue en temps : l'imagerie d'ions, développée par Chandler *et al* [Chandler 87]. Elle consiste à collecter des espèces chargées et à remonter à des renseignements concer-

nant, comme son nom l'indique, leurs distributions de vitesses (donc leurs énergies cinétiques) mais aussi leurs distributions angulaires. Ces informations récupérées à différents délais permettent de comprendre la dynamique du système étudié. Cette technique peut être couplée à un laser nano, pico ou femtoseconde. La durée de l'impulsion limitant la résolution temporelle de l'expérience. Dans notre cas l'imageur de vecteurs vitesses est couplé à un laser délivrant des impulsions d'environ 80 fs ayant une longueur d'onde centrale de 805 nm.

Le premier chapitre (1) de cette thèse décrira les dispositifs expérimentaux mis en œuvre au LCAR. Pour réaliser des expériences de femtochimie sur différents systèmes moléculaires et en fonction de l'étude réalisée, le choix des longueurs d'onde pompe et sonde est déterminant. Ce chapitre présentera donc en premier lieu une partie du dispositif optique du LCAR : un NOPA (amplificateur paramétrique optique non colinéaire) à trois étages permettant de générer des impulsions ayant des longueurs d'onde accordables entre 500 à 700 nm. Des longueurs d'onde plus courtes peuvent être obtenues par différents mélanges de fréquences. Cela nous permet d'obtenir les impulsions sondes nécessaires à l'étude des différents systèmes présentés dans le manuscrit : à savoir l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ )<sup>2</sup> et le tetrathiafulvalène (TTF). La seconde partie de ce chapitre présentera l'imageur de vecteurs vitesses de manière générale et bien entendu celui utilisé pour les travaux discutés dans les chapitres 2 à 4.

Le deuxième (2) et troisième chapitre (3), traitent des expériences réalisées sur l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) lorsque celui-ci est excité dans son premier état de Rydberg (pour une énergie de photon pompe de 6.16 eV :  $\lambda_p = 201.2$  nm), état origine<sup>3</sup> de la bande B. Ce travail est la première étude complète réalisée avec une résolution femtoseconde sur cette bande B<sup>4</sup>, la bande A (absorption comprise entre 220 et 350 nm) étant déjà bien connue [Nalda 07, Nalda 08]. Le but premier de cette expérience est la caractérisation de la distribution vibrationnelle<sup>5</sup> du mode parapluie ( $\nu_2$ ) du fragment méthyle, lors de la prédissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  depuis ce premier état de Rydberg. En effet le système, suite à un couplage électronique avec certains états dissociatifs de la bande A, brise sa liaison C-I. Ces expériences sont en lien direct avec celles réalisées au CELIA, puisque cette caractérisation nous permettra de savoir si la génération d'harmoniques d'ordre élevé est sensible à cette population vibrationnelle du fragment  $\text{CH}_3$ . Durant ces expériences, qui ont occupé une bonne partie de ma thèse, nous avons réalisé que cette molécule est, par sa complexité, très intéressante. En effet des phénomènes comme des empreintes Rydberg, des dynamiques dans les états de l'ions et de l'alignement moléculaire des fragments ont également été détectés. Cette étude est donc divisée en deux parties :

- Le chapitre 2, traitant de la durée de vie de cet état ainsi que de la dynamique du parent par l'étude des spectres de photoélectrons.

---

2. Ces travaux ont été réalisés avec Stephen Pratt (professeur invité pendant un mois de l'Argonne National Laboratory (USA)) et Raluca Cireasa (chercheuse durant les deux premières années de ma thèse au LCAR).

3. Premier état de la bande B.

4. Le groupe de Banares à Madrid à également réalisé une étude sur les fragments [Gitzinger 10].

5. A l'aide de l'ionisation multiphotonique amplifiée par résonance (REMPI).

- Le chapitre 3, portant sur l'étude de la dynamique des fragments et du possible alignement du fragment  $\text{CH}_3$  lors de la détection.

Les différentes capacités expérimentales de l'imageur de vecteurs vitesses sont décrites dans ces deux chapitres.

Le dernier chapitre (chapitre 4) de cette première partie discute de la dynamique initiée dans le tetrathiafulvalène (TTF) par une impulsion pompe comprise entre 303 et 317 nm. Cette étude a pour but premier de mieux comprendre la spectroscopie de cette molécule qui est un des donneurs d'électrons les plus utilisés dans l'industrie et la recherche [Segura 01]. Une partie des résultats de ces expériences vise à déterminer l'origine de la structure à deux composantes majoritaires, à 303 et 317 nm, de son spectre d'absorption [Coffen 71]. En effet, l'identification de ces deux contributions prête toujours à discussion. Lors de cette étude, nous avons également détecté le temps d'apparition de différents fragments. Ces résultats sont une campagne préliminaire en vue de prochaines expériences qui devront être menées sur synchrotron pour connaître les seuils d'ionisation dissociative de cette molécule. Une énergie de liaison du dimère de TTF a également été mesurée durant ces travaux.

## Génération d'harmoniques d'ordre élevé

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est un phénomène se produisant lorsque l'on focalise une impulsion brève et intense (éclairage  $I \approx 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) dans un milieu gazeux [McPherson 87, Ferray 88]. Le rayonnement émis est alors constitué d'harmoniques impaires de la fréquence du fondamental. Les caractéristiques de cette source de lumière sont multiples. Tout d'abord elle montre des propriétés de cohérence [Salières 99], même si elle est émise par une multitude de sources ponctuelles que sont les atomes ou molécules du milieu gazeux. Sa divergence est faible et sa propagation suit la direction du faisceau générateur [Balcou 97]. L'énergie des harmoniques émises peut atteindre le keV [Seres 05] et sa structure en peigne de fréquence peut s'étaler sur plusieurs centaines d'eV. Cela permet la génération d'impulsions uniques, ou train d'impulsions, attosecondes.

À l'aide de cette source de lumière, une nouvelle physique s'est développée, l'« attophysique » permettant d'atteindre une résolution temporelle impressionnante (l'impulsion attoseconde la plus courte a été mesurée comme étant de l'ordre de 80 as [Goulielmakis 08]). Les propriétés liées à cette durée attoseconde ainsi qu'à son utilisation comme source de photon XUV n'ont pas fait l'objet d'expériences durant mon doctorat.

Une autre des propriétés très intéressantes de ce phénomène tient au processus de génération lui-même. On peut décrire la génération d'harmoniques d'ordre élevé à l'aide d'un modèle à trois étapes [Corkum 93] : ionisation tunnel sous l'influence du champ, propagation du paquet d'ondes dans le continuum puis recombinaison radiative. Lors de la recombinaison, le paquet d'ondes électronique peut être utilisé comme sonde de la molécule par l'étude du spectre harmonique. L'expérience la plus marquante à ce sujet est la reconstruction par tomographie de l'orbitale de valence de  $\text{N}_2$  [Itatani 04]. La résolution spatiale de l'ordre de l'ångström de cette expérience a levé un vent d'enthousiasme dans

la communauté scientifique. En effet, liée à la résolution temporelle de l'ordre de l'attoseconde elle serait un formidable outil pour suivre la déformation des orbitales moléculaires lors d'une excitation. Un travail récemment publié améliore cette technique [Haessler 10] mais elle reste toujours limitée à des systèmes moléculaires simples et statiques (cela nécessite également d'aligner les molécules). De plus les limitations théoriques et expérimentales pour la réalisation de ces expériences à des systèmes plus importants en restreignent, pour le moment, la portée. D'autres expériences utilisant le décalage entre le moment d'ionisation et de recombinaison des différents ordres harmoniques ont permis d'étudier la vibration de  $H_2$  [Baker 06]. Récemment la dissociation de  $Br_2$  a également été sondée à l'aide de la technique ENLOS<sup>6</sup> couplée à un réseau transitoire d'excitation [Wörner 10].

La mise au point d'un modèle théorique fiable est essentielle dans l'analyse de ces spectres harmoniques pour suivre des dynamiques en utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde. Au cours des travaux décrits dans ce manuscrit, nous avons pris soin de montrer la sensibilité des harmoniques à la structure atomique et moléculaire, puis nous avons démontré la faisabilité et l'intérêt de ce type d'expériences.

Le premier chapitre de cette seconde partie, le chapitre 5, introduit le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé à partir d'un spectre expérimental. Le modèle à trois étapes y est décrit de manière classique et les effets macroscopiques du champ y sont succinctement traités. Un point fondamental y est discuté : l'utilisation de longueur d'onde de génération dans le domaine infrarouge moyen pour limiter l'ionisation et la fragmentation de systèmes moléculaires ayant un seuil d'ionisation peu élevé. Pour finir ce chapitre, l'utilisation de cette source de rayonnement comme sonde de la dynamique moléculaire par le biais de différentes expériences y est présentée.

Le chapitre suivant, le chapitre 6, montre la sensibilité du processus de génération à la structure électronique d'un système modèle : l'argon. Ces études sont comparées à un minimum dans la section efficace totale de photoionisation [Cooper 62]. Dans ce chapitre, nous modifions plusieurs variables du laser (énergie, longueur d'onde) mais également du milieu générateur (pression, zone et taille du foyer) pour étudier les effets sur le déplacement de ce minimum, dû à une symétrie particulière des orbitales atomiques, dans le spectre harmonique. À l'aide de l'analogie entre le processus de recombinaison et son inverse : la photoionisation, un modèle théorique complet a pu être mis en place par Baptiste Fabre et Bernard Pons. Dans ce chapitre est également décrit le dispositif expérimental du CELIA.

Le chapitre 7 présente une expérience inédite démontrant également la sensibilité des harmoniques à la structure moléculaire. Par analogie avec les expériences de mesure du dichroïsme circulaire de photoélectrons [Powis 00], nous avons réalisé des spectres harmoniques dans des molécules chirales pour différentes ellipticités du champ générateur. L'étude de l'intensité du signal ainsi que de la direction de polarisation des harmoniques pour chacun des énantiomères (+) et (-) de la fenchone ( $C_{10}H_{16}O$ ) y sont décrites en

---

6. Extreme Non Linear Optical Spectroscopy.

fonction de l'ellipticité du champ laser générateur. Pour clôturer ce chapitre, l'étape du processus de génération la plus sensible à la chiralité est discutée, à la lumière des résultats théoriques disponibles pour le moment.

Le dernier chapitre de ce manuscrit (chapitre 8) décrit l'utilisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde d'une dynamique moléculaire dans le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), lorsque celui-ci est photoexcité aux alentours de 400 nm. Pour mieux discriminer le signal provenant des molécules excitées de celles restées dans leur état fondamental, un réseau transitoire d'excitation est utilisé [Mairesse 05]. Ce chapitre est l'aboutissement de ma thèse, puisqu'il démontre que la génération d'harmoniques d'ordre élevé peut être sensible à une dynamique moléculaire. Deux échelles de temps sont présentées : l'une picoseconde décrivant la photodissociation de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO} + \text{O}$ , et l'autre femtoseconde décrivant le transfert de population depuis l'état excité vers le niveau fondamental par le biais d'une intersection conique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont donc très divers mais regroupent un seul et même intérêt : celui de comprendre les phénomènes ayant lieu à des échelles de temps courtes dans des systèmes moléculaires.



# Première partie

## Imagerie



# Chapitre 1

## Dispositif expérimental

Ce premier chapitre introduit différents dispositifs expérimentaux nécessaires pour mener à bien les études de femtochimie réalisées durant ma thèse. Tout d'abord, nous avons besoin d'un outil ayant une résolution temporelle extrêmement fine. Celle-ci peut être atteinte à l'aide d'impulsions laser à impulsions femtosecondes. Ces impulsions, de courtes durées (environ 70-80 fs pour notre laser), permettent également de rentrer dans le domaine de l'optique non linéaire grâce à leurs fortes puissances crêtes ( $10^{11-13}$  W/cm<sup>2</sup>). À l'aide de cela nous pouvons générer des longueurs d'onde comprises entre 200 et 700 nm avec divers outils comme l'amplificateur paramétrique non colinéaire (NOPA), ou plus simplement des mélanges de fréquences non linéaires dans des cristaux biréfringents.

Bien entendu, cette chaîne laser à elle seule ne permet pas de réaliser d'expériences de femtochimie. Il faut la coupler à un imageur de vecteurs vitesses, qui comme son nom l'indique nous donne accès à une distribution cinétique, mais aussi angulaire, des espèces chargées collectées<sup>7</sup>. Grâce au suivi temporel de cette distribution angulaire et énergétique, nous pouvons remonter à des informations dynamiques sur l'état du système étudié.

La description de la chaîne laser du LCAR, une rapide introduction aux phénomènes non linéaires et l'imageur de vecteurs vitesses sont présentés dans les parties suivantes.

### 1.1 Chaîne LASER

La chaîne laser utilisée au laboratoire collisions agrégats réactivité (LCAR) est une chaîne réalisée par l'entreprise Amplitude technologie en collaboration avec Valérie Blanchet et Béatrice Chatel. Elle est maintenue en fonctionnement par Elsa Baynard. Elle se compose d'un oscillateur titane-saphire dont les impulsions centrées à 800 nm, sont étirées, sélectionnées et amplifiées à l'aide de la méthode d'amplification à dérive de fréquence (Chirped Pulse Amplification (CPA) [Strikland 85]). Le schéma 1.1 décrit les différents composants de cette chaîne laser et le tableau 1.1 les caractéristiques de cette dernière. L'oscillateur, pompé par un laser continu millénaire de 3.9 W à 527 nm, génère des impulsions infrarouges de large bande (70 nm) centrées à 800 nm et à haute cadence (76 MHz). Ces impulsions sont d'abord étirées par ajout de phase quadratique positive, puis mises en

---

7. Cations ou électrons selon la polarité des électrodes.

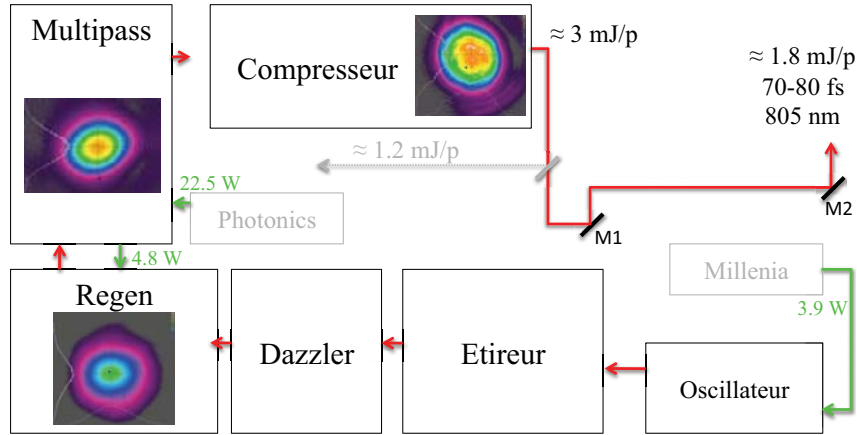


FIGURE 1.1: Schéma de la chaîne laser du LCAR

Propriétés	Oscillateur	Regen	Multi-passage	Sortie
Puissance moyenne	400 mW	520 mW	5 W	3 W
Taux de répétition	76 MHz	1 kHz	1 kHz	1 kHz
Energie par impulsion	5.2 nJ	520 $\mu$ J	5 mJ	3 mJ
Longueur d'onde centrale	800 nm	800 $\pm$ 10 nm	800 $\pm$ 10 nm	800 $\pm$ 10 nm
Largeur spectrale	70 nm	30 nm	30 nm	30 nm

TABLE 1.1: Caractéristiques de la chaîne laser femtoseconde utilisée au LCAR.

forme par un filtre acousto-optique programmable Dazzler de la société FasLite. Cet outil permet de corriger la phase résiduelle de la chaîne<sup>8</sup> et de modifier l'amplitude spectrale des impulsions. Ces dernières sont ensuite amplifiées par un amplificateur à cavités (Regen, 520  $\mu$ J/impulsion), où la fréquence est abaissée à 1KHz, puis par un amplificateur multipassage (Multipass, 5 mJ/impulsion). Avant la sortie de chaîne le compresseur à réseau applique la phase opposée de l'étireur, ce qui permet d'obtenir des impulsions de l'ordre de 70-80 fs avec une énergie de 3 mJ. Des images du faisceau laser réalisées avec une caméra Spiricon SP-980M à différents endroits de la chaîne sont également représentées sur ce schéma 1.1. Deux équipes travaillent à l'aide de cette chaîne laser, l'énergie disponible pour nos expériences est de 1.8 mJ/impulsion, l'autre équipe *Femto Contrôle* travaille avec 1.2 mJ/impulsion. (L'annexe A traite de généralités sur les impulsions laser femtosecondes.)

Pour compenser la dérive lente de pointé du faisceau un système asservi a été développé durant cette thèse, permettant d'actionner des actuateurs fixés à des miroirs judicieusement placés (M1 et M2 sur le schéma 1.1). Ce système a été développé par Elsa Baynard

8. Le dazzler permet de précompenser la dérive de fréquence induite par la chaîne elle même mais aussi par toute l'optique installée avant que le faisceau pénètre dans la chambre à vide du VMI.

et Stéphane Faure sous ma supervision et corrige en temps réel et efficacement la dérive journalière du faisceau<sup>9</sup>. Grâce à ce système le faisceau laser est également dans les mêmes conditions d'alignement chaque matin, ce qui permet un gain de temps considérable.

## 1.2 Sélection, amplification et recompression d'une longueur d'onde sélectionnée

Lors de nos expériences de femtochimie, nous avons besoin de générer des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Pour se faire nous réalisons différents types de mélanges de fréquences et utilisons un NOPA (25  $\mu\text{J}$ /impulsion après le compresseur). Le principe du NOPA (Non colinear Optical Parametric Amplifier) est de pouvoir générer des impulsions femtosecondes de longueurs d'onde accordables (500-700nm), à partir de l'amplification d'un continuum de lumière blanche. J'ai construit au laboratoire un NOPA à trois étages d'amplification avec une énergie de sortie assez élevées :  $\approx 50 \mu\text{J}$  par impulsion, mais une durée relativement longue d'environ 200 fs. Dans cette partie, nous traiterons des mélanges non-linéaires puis nous présenterons le NOPA construit au laboratoire.

### Mélange dans les cristaux non-linéaires

Dans un milieu quelconque, une onde électromagnétique de champ électrique  $\mathbf{E}$  et de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  induit une polarisation qui, développée jusqu'au deuxième ordre s'écrit :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi^{(1)}(\mathbf{E}) + \chi^{(2)}(\mathbf{E})^2] \quad (1.1)$$

Avec  $\mathbf{E}$  défini comme :

$$\mathbf{E}(z, t) = A_1 \cos(\omega_1 t + k_1 z) + A_2 \cos(\omega_2 t + k_2 z)$$

$\chi^{(n)}$  désigne la susceptibilité électrique d'ordre  $n$  du milieu. Si le champ électrique incident est important, le terme  $E^2$  devient prépondérant et la polarisation contient les pulsations  $2\omega_1$ ,  $2\omega_2$ ,  $\omega_1 + \omega_2$  et  $\omega_1 - \omega_2$  (voir équation 1.2). Nous voici donc dans le domaine de l'optique non-linéaire.

$$E^2(t) = \frac{1}{2}(A_1^2 + A_2^2) + \frac{1}{2}A_1^2 \cos(2\omega_1 t) + \frac{1}{2}A_2^2 \cos(2\omega_2 t) + A_1 A_2 \left\{ \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \right\} \quad (1.2)$$

Intéressons nous à une onde de pulsation  $\omega_1$ . Étant donné que l'indice optique  $n$  d'un matériau est une fonction croissante de la pulsation et que la vitesse d'une onde optique dans un matériau vaut  $\frac{c}{n}$  (où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide); on remarque donc qu'une onde de pulsation  $2\omega_1$  se propage moins vite qu'une onde de pulsation  $\omega_1$ . La longueur d'interaction de ces deux ondes dans un cristal isotrope est donc extrêmement

---

9. Une position de référence est définie par la focalisation de fuites du faisceau sur les capteurs de deux caméras, le programme permet d'activer les actuateurs lorsque cette position change.

limitée.

Pour augmenter cette longueur d'interaction, il faut utiliser des cristaux biréfringents qui ont un indice  $n$  différent suivant leur axe ordinaire et extraordinaire, donc suivant la direction de polarisation. En sélectionnant le bon cristal et en jouant sur l'angle de taille  $\theta$ , on peut faire en sorte que ces deux ondes se propagent à la même vitesse et donc augmenter considérablement leur longueur d'interaction. On aura, par exemple, les deux ondes de pulsations  $\omega_1$  se propageant sur l'axe ordinaire et l'onde de pulsation  $2\omega_1$  se propageant sur l'axe extraordinaire perpendiculaire à l'axe ordinaire. Dans ce cas le matériau se comporte comme un doubleur de fréquence. Dans le BBO (Beta Barium Borate - type I) l'angle permettant d'effectuer le doublage de fréquence du 800 nm natif est  $\theta = 29^\circ$ .

Le doublage de fréquence n'est qu'un cas particulier d'un type de mélange ayant lieu dans des cristaux à  $\chi^{(2)}$  élevé. Un autre appelé « mélange à trois ondes » est la base de l'amplificateur paramétrique optique présenté ci-après.

## Amplificateur Paramétrique Optique (OPA)

Dans un cristal correctement sélectionné (ici du BBO - Beta Barium Borate - type I) il est possible de faire cohabiter trois ondes nommées pompe (p), signal (s) et complémentaire (c) (ou iddler en anglais). Pour cela les ondes doivent satisfaire aux conditions de conservation de l'énergie (équation 1.3) et de la quantité de mouvement (équation 1.4) :

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_c \Rightarrow \omega_p = \omega_s + \omega_c \quad (1.3)$$

$$\hbar\mathbf{k}_p = \hbar\mathbf{k}_s + \hbar\mathbf{k}_c \Rightarrow \mathbf{k}_p = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}_c \quad (1.4)$$

La relation 1.4 est plus couramment appelée condition d'accord de phase. Avec l'équation 1.3 on montre qu'il est possible de transférer de l'énergie depuis l'onde pompe vers les ondes signal et complémentaire. C'est le principe de l'amplification paramétrique optique (voir figure 1.2). Comme il s'agit d'effet non-linéaire, son rendement est d'autant meilleur que les puissances mises en jeu sont grandes. Pour cela il nous faut donc une impulsion pompe de grande énergie pour amplifier une impulsion signal faible.

L'amplificateur paramétrique optique (OPA) est le système le plus simple et le plus fiable pour obtenir des impulsions facilement accordables en longueurs d'onde. Un continuum de lumière blanche est créé à partir de la focalisation d'une impulsion laser de faible énergie à 800 nm dans une lame de saphir (automodulation de phase). Cela permet de sélectionner, donc d'avoir une accordabilité, une longueur d'onde signal à amplifier. Au cours du processus d'interaction il y a absorption d'un photon de pulsation  $\omega_p$ , émission stimulée d'un photon de pulsation  $\omega_s$  et création d'un photon de pulsation complémentaire  $\omega_c = \omega_p - \omega_s$  pour satisfaire la conservation de l'énergie (équation 1.3).

Afin d'amplifier des impulsions dans le visible, il faut une impulsion pompe dans le proche UV. Une longueur d'onde de  $\lambda_p = 400$  nm est généralement utilisée du fait de sa grande facilité de production, par un cristal doubleur de KDP (dihydrogénophosphate de potassium), à partir du 800 nm source.

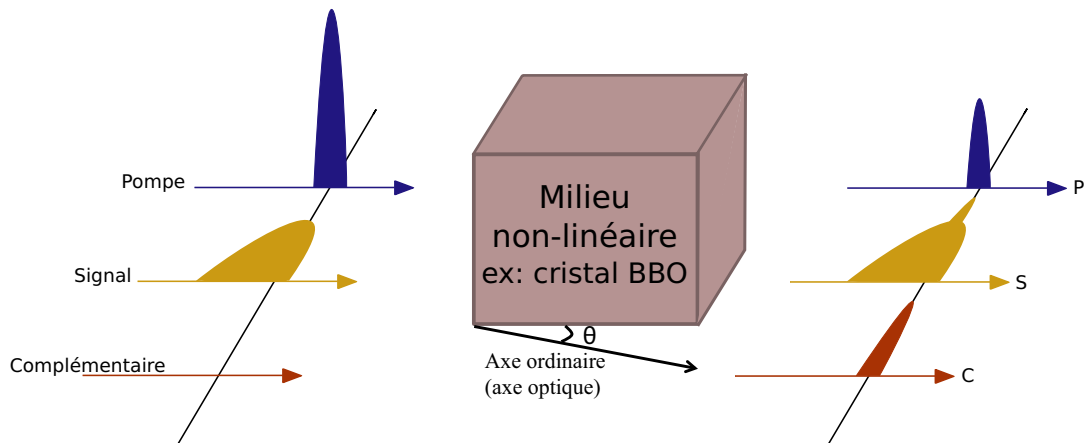


FIGURE 1.2: Amplification paramétrique optique d'un signal faible ( $s$ ), par une pompe de forte intensité ( $p$ ). Un signal complémentaire est créé ( $c$ ).

Le gain de l'amplification est d'autant plus grand que :

- la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  du cristal est élevée.
- l'onde pompe est intense.
- la condition d'accord de phase 1.4 est réalisée.
- la longueur d'interaction (l'épaisseur du cristal) est grande.
- les fréquences du signal et du complémentaire sont proches.

La limitation de ce système d'amplification vient du fait que nous utilisons des impulsions laser courtes femtosecondes. En effet l'épaisseur du cristal doit être limitée à cause de la dispersion importante de ce type d'impulsion dans un matériau. Cette dispersion entraîne deux phénomènes distincts :

- Tout d'abord le désaccord de vitesse de groupe appelé GDM (Group Delay Mismatch). Cela est dû au fait que les impulsions de longueurs d'onde différentes ne se propagent pas à des vitesses de groupes semblables. À partir d'une certaine épaisseur, ces impulsions ne se recouvreront plus temporellement, il n'y aura donc plus d'échange d'énergie.
- Ensuite il y a la dispersion de vitesse de groupe (GDD) qui entraîne un allongement temporel des impulsions. Cela augmente donc la durée de l'impulsion pompe, baissant donc son intensité. Le gain chute donc si le cristal est trop épais.

Pour résoudre les soucis liés à cette dispersion d'impulsion de courte durée il faut changer la géométrie de l'amplificateur paramétrique optique, tel que cela est réalisé dans un NOPA.

## Amplificateur Paramétrique Optique Non-colinéaire (NOPA)

Nous allons ici voir qu'en changeant la géométrie du système, on peut s'affranchir des limitations citées ci-avant.

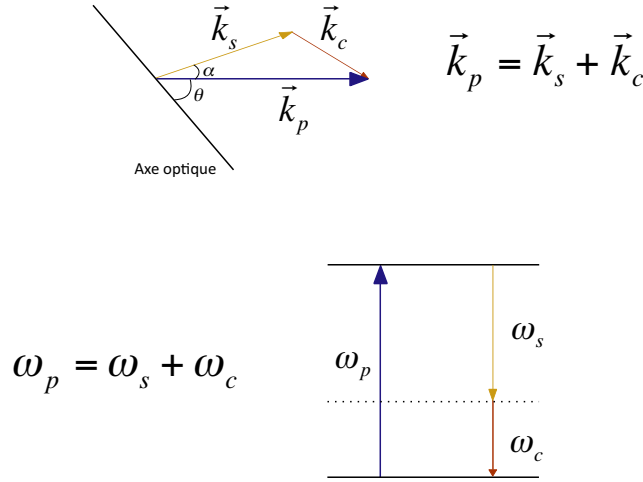


FIGURE 1.3: Accord de phase en géométrie non-colinéaire ( $\theta$  est l'angle entre l'axe optique et le vecteur d'onde de l'impulsion pompe et  $\alpha$  l'angle entre les vecteurs d'onde des impulsions pompe et signal) et conservation de l'énergie pour la génération de fréquence.

Au laboratoire, nous utilisons la seconde harmonique du 800 nm natif de notre source femtoseconde comme impulsion pompe, générée par un cristal de KDP de 5 mm d'épaisseur. Le milieu non linéaire dans lequel a lieu le mélange de fréquences est un cristal de BBO de type I, l'angle de taille  $\theta$  sera discuté dans cette partie. On peut avec cela créer un OPA accordable sur une plage de fréquences s'étalant de 500 à 700 nm. Pour un cristal de BBO I, la pompe est polarisée selon l'axe extraordinaire du cristal de BBO (axe perpendiculaire à l'axe optique ou axe ordinaire), le signal et le complémentaire suivant l'axe ordinaire (voir figure 1.2).

Si on suppose que les trois ondes peuvent se propager dans des directions différentes on doit chercher la géométrie conduisant à une efficacité optimale de l'amplification paramétrique (voir figure 1.3). (La conservation de l'énergie est évidemment également satisfaite). Cette géométrie doit permettre la condition d'accord de phase sur une très large gamme spectrale afin de favoriser l'amplification d'impulsions très brèves, et l'accord des vitesses de groupe. Il nous faut donc chercher l'angle  $\theta$  satisfaisant l'accord de phase 1.4. En élevant l'expression de l'accord de phase au carré on obtient :

$$|\mathbf{k}_c|^2 = |\mathbf{k}_p|^2 + |\mathbf{k}_s|^2 - 2|\mathbf{k}_p||\mathbf{k}_s| \cos \alpha \quad (1.5)$$

avec  $|\mathbf{k}_X| = n_X \omega_X / c$ ,  $X = c, s$  et  $p$  la norme du vecteur d'onde et  $n_X$  l'indice du cristal à la pulsation correspondante et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. À l'aide de cette équation 1.5, on obtient l'équation du second ordre :



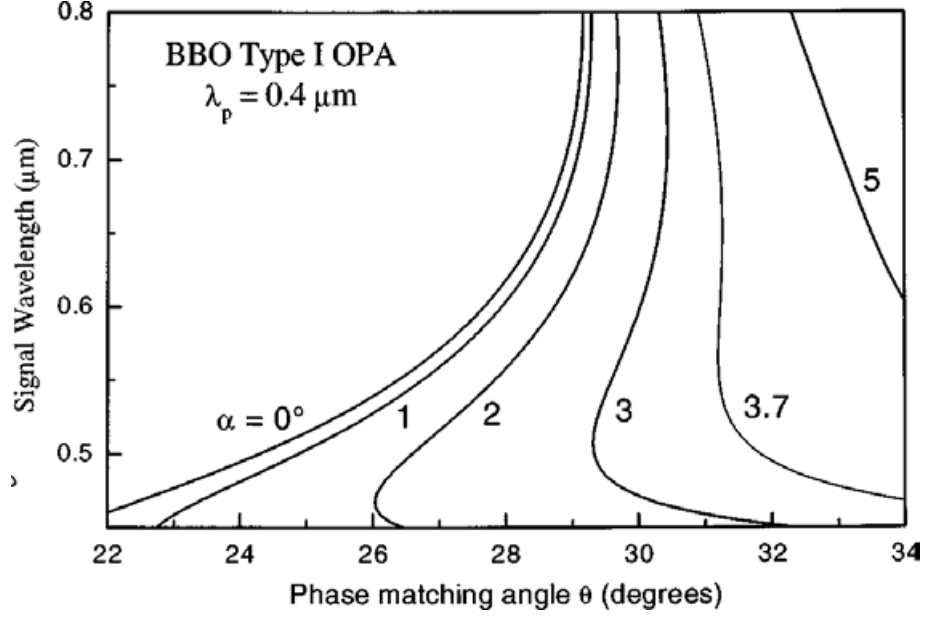


FIGURE 1.4: Courbes d'accord de phase de type I dans le BBO pour différentes géométries. La longueur d'onde de l'onde pompe est  $\lambda_p=400$  nm.  $\theta$  est l'angle entre l'axe optique et le vecteur d'onde de l'impulsion pompe et  $\alpha$  l'angle entre les vecteurs d'onde des impulsions pompe et signal d'après [Cerullo 03].

$$n_p^2 - 2n_p n_s \frac{\omega_s}{\omega_p} \cos \alpha + \frac{(n_s \omega_s)^2 - (n_c \omega_c)^2}{\omega_p^2} = 0 \quad (1.6)$$

En fonction des indices ordinaire  $n_{po}$  et extraordinaire  $n_{pe}$  du cristal et de l'angle de coupe du cristal ( $\theta$ ) on peut exprimer  $n_p(\theta)$  grâce à la formule de l'ellipsoïde des indices :

$$\frac{1}{n_p(\theta)} = \frac{\sin^2 \theta}{n_{pe}^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_{po}^2} \quad (1.7)$$

Les indices ordinaire et extraordinaire sont donnés par les équations de Sellmeier. La figure 1.4 nous donne donc, en fonction de différentes valeurs de l'angle  $\alpha$ , la plage d'accord de phase en fonction de l'angle  $\theta$  (pour une longueur d'onde de pompe de  $\lambda_p=400$  nm). On remarque par exemple que pour un angle  $\alpha=0$  on obtient accord de phase ne permettant d'amplifier que des bandes très étroites quelque soit la valeur de  $\theta$ . Pour  $\alpha=3.7^\circ$  la plage d'accord de phase est d'environ  $\pm 100$  nm, centrée vers 600 nm, pour une valeur de  $\theta$  de  $31.2^\circ$ . On remarque donc que la géométrie choisie joue un rôle fondamental pour réussir à amplifier des impulsions larges bandes.

Le fait d'avoir un angle de  $\alpha = 3.7^\circ$  possède aussi l'avantage de diminuer l'effet de walk-off (« marche en dehors » littéralement) spatial entre la pompe et la sonde dû à l'anisotropie du cristal de BBO (puisque les polarisations de la pompe et de la sonde sont perpendiculaires l'une à l'autre). En effet le vecteur de Poynting  $\mathbf{S}_p$  de l'impulsion pompe se propage avec un angle  $\rho$ , dépendant de  $\theta$  par rapport à son vecteur d'onde  $\mathbf{k}_p$ . Pour le signal et le complémentaire, le vecteur de Poynting est colinéaire à la direction

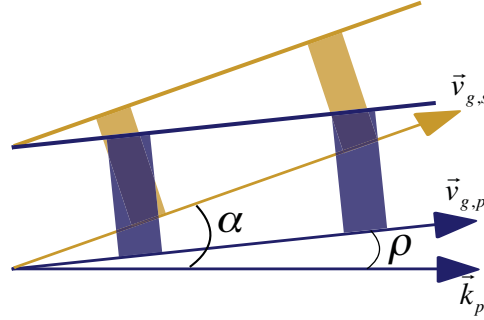


FIGURE 1.5: Géométrie visant à optimiser le recouvrement entre les vitesses de groupe de la pompe et du signal,  $\mathbf{k}_p$ ,  $\mathbf{v}_{g,p}$  et  $\mathbf{v}_{g,s}$  sont respectivement le vecteur d'onde de la pompe, la vitesse de groupe de la pompe et la vitesse de groupe du signal.  $\rho$  est l'angle entre  $\mathbf{k}_p$  et  $\mathbf{v}_{g,p}$  ( $\mathbf{v}_{g,p}$  colinéaire à  $\mathbf{S}_p$ ),  $\alpha$  est l'angle entre  $\mathbf{k}_p$  et  $\mathbf{v}_{g,s}$  ( $\mathbf{v}_{g,s}$  colinéaire à  $\mathbf{k}_s$ ).

de propagation des ondes. On se rend compte que lorsque que l'on se trouve avec un accord de phase linéaire, après une certaine distance les impulsions pompe et sonde ne se recouvreront plus. Le fait d'utiliser une géométrie non colinéaire dans laquelle les vecteurs de Poynting de la pompe et de la sonde se propagent dans une même direction permet d'amplifier l'efficacité paramétrique. On remarque sur la figure 1.5 que la géométrie la plus adaptée est  $\alpha = \rho$ .

Un autre problème reste à résoudre : c'est le désaccord de vitesse de groupe entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde. Une géométrie non colinéaire permet de bien atténuer ce désaccord. Pour l'impulsion pompe se propageant le long de l'axe extraordinaire du cristal de BBO, la vitesse de groupe  $\mathbf{v}_{g,p}$  est colinéaire au vecteur de Poynting (ceci est dû à la double réfraction). Par contre pour l'impulsion signal se propageant le long de l'axe ordinaire du cristal la vitesse de groupe  $\mathbf{v}_{g,s}$  est colinéaire au vecteur d'onde de cette même impulsion (voir figure 1.5). Sur cette figure on voit que si l'on veut optimiser le recouvrement il nous faut résoudre l'équation suivante :

$$\mathbf{v}_{g,s} \cos \alpha = \mathbf{v}_{g,p} \cos \rho \quad (1.8)$$

Cette équation résolue on obtient pour,  $500 \text{ nm} \leq \lambda_s \leq 700 \text{ nm}$ , un angle optimal de  $\alpha \approx 6,4^\circ$ . De fait si l'on veut des impulsions très courtes on se placera à  $\alpha = 3.7^\circ$  mais si l'on veut plus d'énergie on utilisera une géométrie avec  $\alpha \approx 6.4^\circ$ . C'est cette géométrie,  $\alpha = 6.4^\circ$ , qui est utilisée dans notre NOPA.

La figure 1.6 représente le montage réalisé au laboratoire. Ce NOPA est un système à trois niveaux d'amplification. Un continuum de lumière blanche est créé par la focalisation d'une petite partie du faisceau dans une lame de saphir de 2 mm d'épaisseur. (Ce continuum, généré par automodulation de phase, accroît la stabilité du NOPA par rapport à

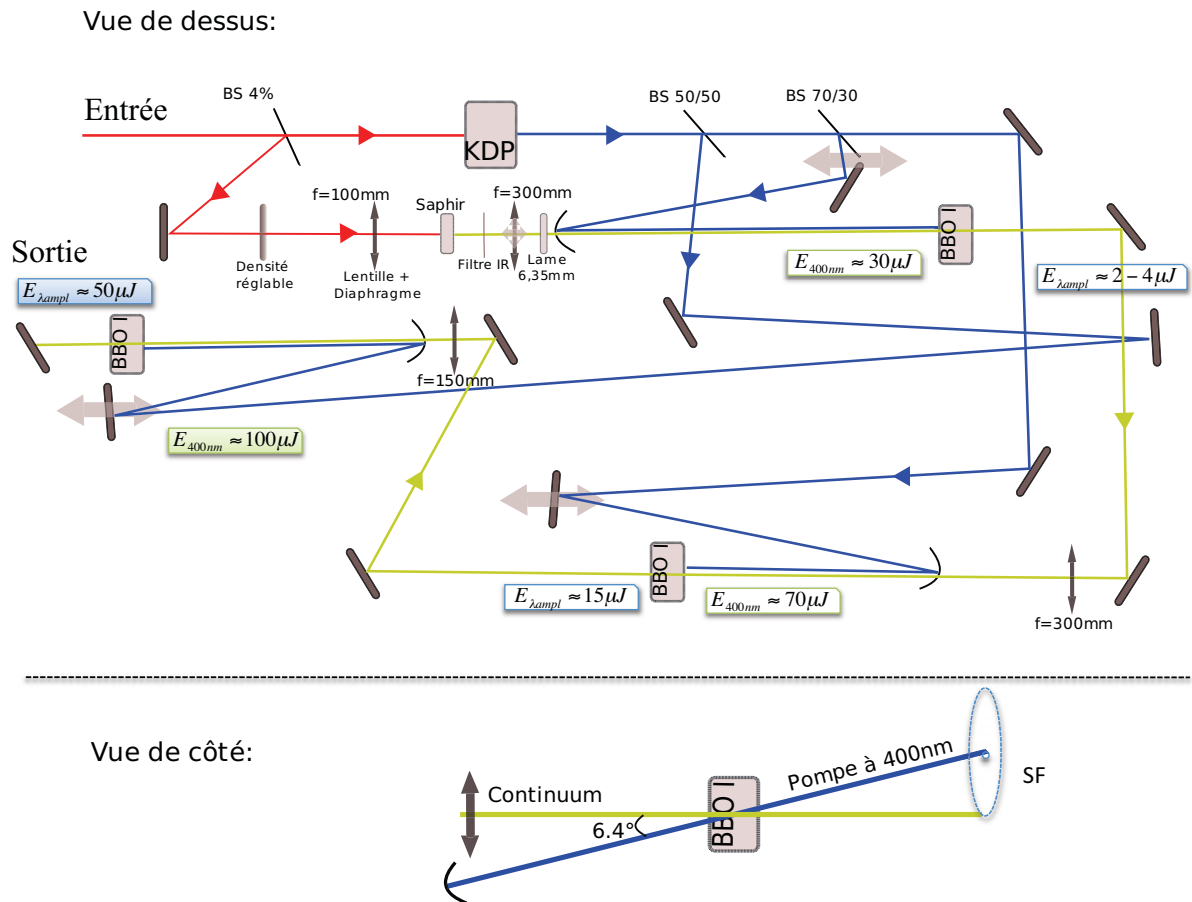


FIGURE 1.6: Schéma récapitulatif du NOPA à trois étages d'amplification du LCAR

la fluorescence paramétrique, qui elle est issue du bruit quantique). L'impulsion est étirée temporellement par la traversée de la lame de saphir ainsi que d'une lame de silice fondue de 6,35 mm, ceci permet d'introduire un délai entre chaque composante spectrale obtenue, et, in fine, d'avoir des impulsions à bande étroite. Cela est par exemple important pour les expériences réalisées dans le chapitre suivant sur  $\text{CH}_3\text{I}$ . On peut donc sélectionner la longueur d'onde à amplifier en jouant sur le délai entre les impulsions pompe et signal (voir figure 1.7). L'amplification n'aura lieu qu'entre la partie du continuum se recouvrant temporellement avec l'impulsion pompe. Sur ce NOPA nous sommes capables d'amplifier des longueurs d'onde accordables entre 500 et 700 nm jusqu'à des énergies de l'ordre de 50  $\mu\text{J}$  avant recompression. La figure 1.8 représente un spectre caractéristique du continuum ainsi qu'un spectre centré à 570 nm après les trois étages d'amplification.

## Compresseur à prismes

Du fait de la traversée de différents milieux (lentilles, cristaux), l'impulsion est étirée temporellement<sup>10</sup>. La dérive de fréquence positive induite par ces milieux peut être com-

10. L'annexe A explique l'origine de cet étirement.

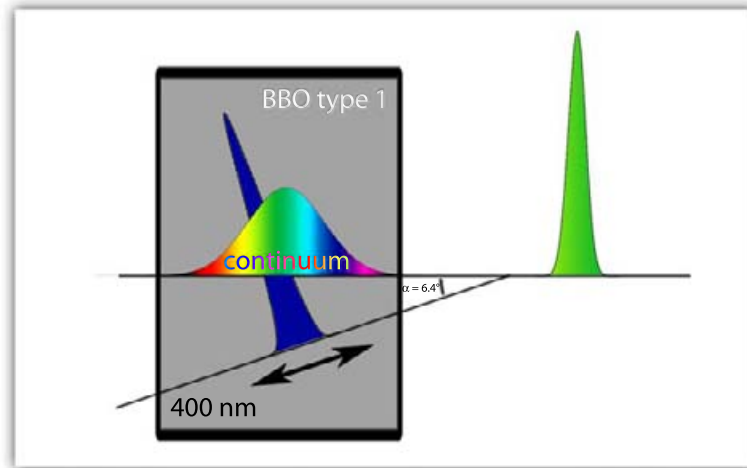


FIGURE 1.7: Schéma expliquant la sélection du signal amplifié grâce au délai ajustable du 400nm

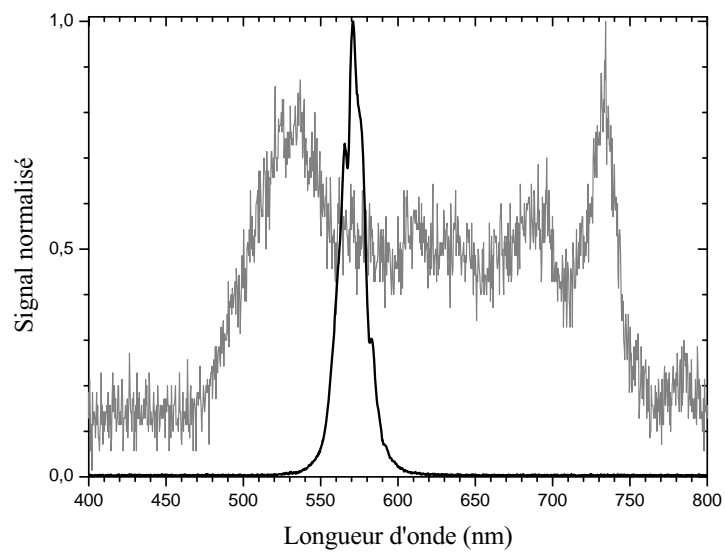


FIGURE 1.8: Spectres issus du NOPA. En gris est représenté le continuum de lumière blanche et en noir un spectre centré à 570 nm obtenu après les 3 étages d'amplification (avant le compresseur).

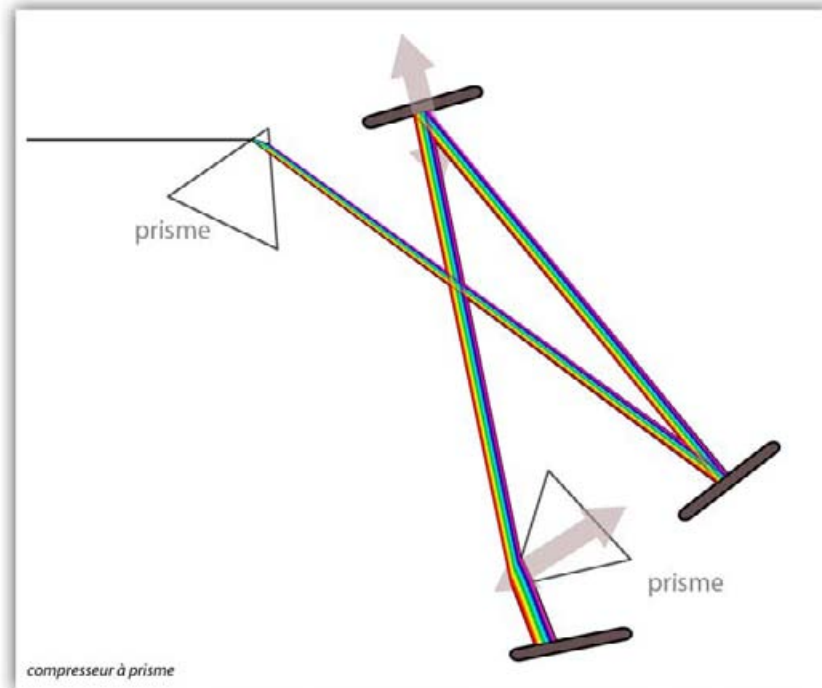


FIGURE 1.9: Schéma du compresseur à prismes

pensée par une dérive de fréquence de signe opposé. Le schéma 1.9 montre le dispositif utilisé à Toulouse. Le faisceau entre dans les prismes d'où le bleu sortira plus rapidement que le rouge, lui permettant de rattraper le retard qu'il a accumulé dans le NOPA. Un miroir de repli est placé derrière le second prisme permettant à l'impulsion de revenir sur elle-même et également de minimiser la dérive de fréquence spatiale. À la sortie, un miroir demi-lune permet de récupérer l'impulsion recompressée juste en dessous de celle entrant dans le compresseur (il y a une différence de hauteur entre l'impulsion entrante et sortante). Pour maximiser la transmission du compresseur, il faut placer les prismes de manière à ce qu'ils soient à leur angle minimal de déviation. La dérive de fréquence introduite par le compresseur est :

$$\phi''_{comp} = \frac{-4l\lambda_s^3}{2\pi c^2} \left( \frac{dn}{d\lambda_s} \right)^2 \quad (1.9)$$

où  $l$  est la distance entre les deux prismes et  $c$  la vitesse de la lumière. On remarque aussi que la recompression dépend de la longueur d'onde du signal ( $\lambda_s$ ) à recompresser. Sur le schéma 1.9, on voit une translation qui permet un déplacement du second prisme permettant ainsi d'introduire une dérive de fréquence positive. Ce dispositif permet de compenser rapidement et sans perte significative du  $\Delta t = 0$  la dérive de fréquence introduite par la distance entre les deux prismes. Autrement dit, on introduit plus ou moins de dérive de fréquence positive grâce à la translation et négative à l'aide de la distance  $l$

entre les prismes.

L'équation régissant la dérive de fréquence accumulée lors de la traversée d'un milieu par une impulsion est :

$$\phi''_{mat} = \frac{e\lambda_s^3}{2\pi c^2} \left( \frac{d^2n}{d\lambda_s^2} \right) \quad (1.10)$$

où  $e$  est l'épaisseur traversée dans le second prisme. On a donc au total une dérive de fréquence due au compresseur à prismes qui vaut :

$$\phi''_{total} = \phi''_{comp} + \phi''_{mat} \quad (1.11)$$

Le spectre représenté sur la figure 1.8 est centré à 570 nm et est collecté avant le compresseur. Cette impulsion, bien qu'ayant une largeur spectrale à mi hauteur importante : 17 nm (soit 30 fs pour une durée limitée par transformée de fourrier<sup>11</sup>), a une durée d'environ 200 fs après le compresseur. Cela est dû à une forte détérioration du profil spatial suite aux mélanges de fréquences successifs du NOPA, ainsi qu'à la propagation dans le compresseur induisant une dérive de fréquence spatiale.

### 1.3 Imageur de vecteurs vitesses

Avant de décrire l'expérience d'imagerie de vecteurs vitesses installée à Toulouse, une introduction plus générale, non exhaustive et succincte, aux techniques d'imageries va être réalisée.

Au début des années 70, avec l'avènement des lasers à colorants nanosecondes, il a été possible d'ioniser des systèmes moléculaires à l'aide de la technique REMPI (Resonant Enhanced Multi Photon Ionisation), technique visant à passer par un état relais pour augmenter le taux d'ionisation. Il est donc possible de collecter un courant et ainsi de mesurer une quantité de signal en fonction de la longueur d'onde [Parker 11]. Ces premières expériences ont permis de mieux comprendre bon nombre de systèmes moléculaires mais leurs informations restaient limitées.

En 1987 [Chandler 87] réalisa la première expérience d'imagerie d'ions. Cette dernière est schématisée sur la figure 1.10. Le montage expérimental est représenté sur la partie gauche de la figure 1.10. Un jet de gaz se propage dans la direction du détecteur (une plaque photo). Perpendiculairement à ce jet de gaz, et entre une plaque métallique à laquelle on applique une tension de 200 V et une paire de grilles dont la plus proche du détecteur est mise à la masse, un laser nanoseconde Nd :YAG à 266 nm excite l'iodure de méthyle CH<sub>3</sub>I et le dissocie. Une impulsion à 330 nm vient ensuite ioniser le fragment CH<sub>3</sub> produit. La sphère dans laquelle les fragments créés lors de l'ionisation sont distribués

---

11. Durée d'une impulsion pour une dérive de fréquence linéaire nulle et un profil gaussien parfait.

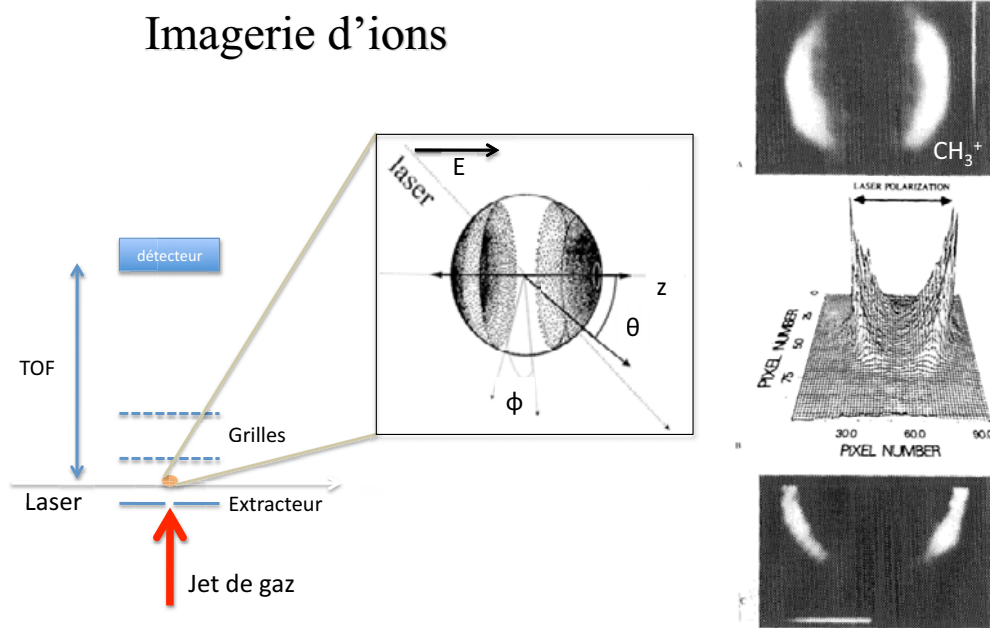


FIGURE 1.10: Première expérience d'imagerie d'ions. La molécule détectée est  $\text{CH}_3$  issue de la dissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 266 nm et ionisée à 330 nm, depuis [Chandler 87].

est appelée sphère de Newton (voir 1.10). Dans celle-ci, la distribution de fragments suit une règle en  $\cos^2(\theta, \phi)$ . Ces fragments ionisés sont guidés vers le détecteur par la tension appliquée sur la seconde grille et l'on obtient les images situées à droite de la figure 1.10. L'information obtenue est double : on a accès à une distribution angulaire des fragments mais aussi à une distribution en énergie. En effet le rayon au carré de la sphère projetée sur le détecteur est directement proportionnel à l'énergie cinétique des fragments. Avec cette technique, la résolution de l'image est assez mauvaise, de plus on voit la trace des grilles sur ces dernières (pas vraiment visible sur les images de la figure 1.10 mais très visible dans cette publication [Eppink 97]) et le signal est relativement faible.

Durant les années 90, André Eppink, alors en doctorat, a l'idée de remplacer les grilles par deux électrodes ayant un simple trou en leurs centres [Eppink 97]. L'imageur d'ions devient l'imageur de vecteurs vitesses.

La figure 1.11 compare les images issues d'un imageur d'ions à celles issues d'un imageur de vecteurs vitesses. Les images (a) et (b) représentent des fragments  $\text{O}^+$ , collectés par un imageur d'ions « à grilles » et un imageur de vecteurs vitesses, issus de la dissociation de  $\text{O}_2$  due à une excitation pompe à 225 nm. La première observation qui saute aux yeux est l'amélioration de la résolution. Puisque la quantité de signal collectée et la résolution sont supérieures, on remarque l'apparition de nouvelles composantes sur les images. L'utilisation de l'imageur de vecteurs vitesses permet une analyse plus aisée des signaux collectés et une meilleure compréhension des mécanismes ayant lieu durant les processus de relaxation moléculaire.

La figure 1.12 permet de mieux comprendre l'origine de ce qui fait la force de l'imageur

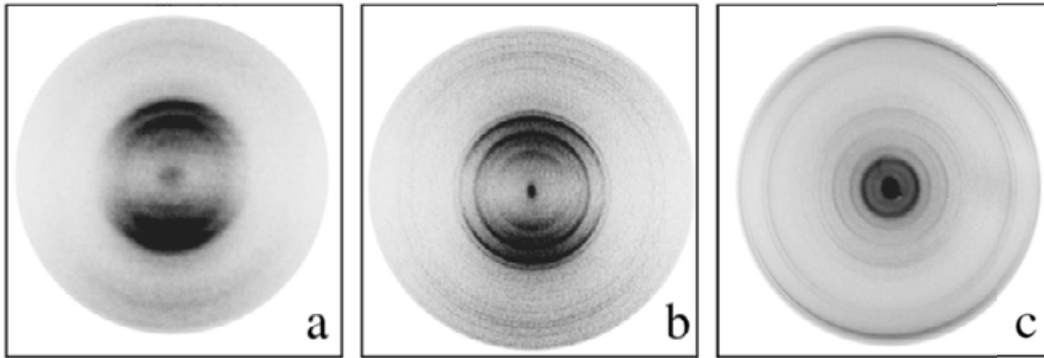


FIGURE 1.11: Première expérience d'imagerie de vecteurs vitesses, depuis [Eppink 97]. La figure a) représente  $O^+$  issu de la dissociation  $O_2$ , avec un imageur d'ions à grilles, les images b) et c) représentent le signal de  $O^+$  et des photoélectrons, respectivement, lorsque l'on remplace les grilles par des lentilles électrostatiques.

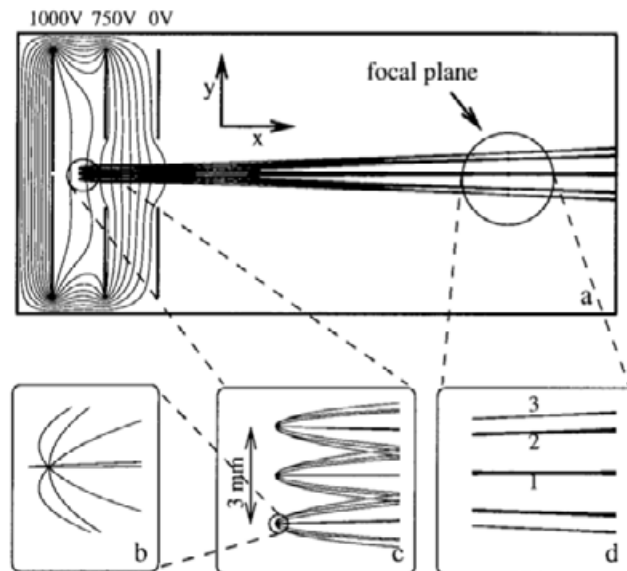


FIGURE 1.12: Effet des lentilles électrostatiques sur la focalisation, depuis [Eppink 97].

de vecteurs vitesses. La première électrode, pleine (appelée répulseur) est conservée. La tension appliquée est plus grande que lors de l'utilisation de grilles : de l'ordre du kV. Sur la deuxième électrode, appelée focus, la tension est de l'ordre de 70% de celle du répulseur, contrairement à une valeur de 50 % pour l'imageur d'ions. Enfin la dernière est à la masse. Pour l'imageur d'ions, l'inconvénient vient du fait que la zone de génération des sphères de Newton n'est pas ponctuelle mais relativement vaste. C'est ce qui explique la faible résolution, ou l'impression de flou sur les images, puisque la position des sphères écrasées sur le détecteur dépend de la position initiale qu'elles avaient dans la zone d'interaction. Avec l'imageur de vecteurs vitesses, l'ajustement du focus permet de focaliser toutes les projections (cartographie) des vecteurs vitesses dans le plan parallèle au détecteur ayant



la même norme dans un même anneau<sup>12</sup>. Toutes les contributions provenant de sphères de Newton identiques arriveront à la même position sur le détecteur. Cela même si la zone d'interaction est grande (sur la figure : 3 mm).

Une fois que ces sphères de Newton sont bien focalisées sur le détecteur, on collecte une représentation bidimensionnelle d'un objet qui à la base est tridimensionnel. Il faut donc reconstruire les sphères. Cela est réalisé à l'aide d'une transformation mathématique appelée « transformée inverse d'Abel ». Pour avoir une description du formalisme mathématique de cette transformée inverse d'Abel ainsi que d'un algorithme permettant de l'appliquer, le lecteur peut se référer à l'annexe B. Pour réaliser cette transformation, il faut néanmoins respecter des conditions de symétrie strictes. La polarisation du laser doit être parallèle au détecteur pour conserver une symétrie cylindrique lors de la collecte de ces sphères par le détecteur. Une fois cette transformation réalisée à l'aide de différents algorithmes (le livre de Benjamin Whithaker décrit parfaitement la majorité d'entre eux [Whitaker 03]) nous prenons une coupe à l'équateur de ces sphères reconstruites. L'énorme force de l'imageur de vecteurs vitesse, en plus de nous donner accès à la distribution angulaire de photofragments et de photoélectrons<sup>13</sup>, est que le rayon de ces anneaux est directement proportionnel à la vitesse de l'espèce chargée détectée. Autrement dit l'énergie cinétique des photofragments ou des photoélectrons est proportionnelle au carré du rayon des anneaux collectés.

Une autre composante extrêmement importante de l'imageur de vecteurs vitesses est le fait que l'on peut discriminer les fragments étudiés par leur masse, puisque ces derniers sont détectés par l'intermédiaire d'un temps de vol. Le temps d'arrivée de ces fragments sera donc différent en fonction de leurs masses :

$$t_{TOF} \propto \frac{d}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (1.12)$$

où  $d$  est la longueur du temps de vol,  $U$  la tension appliquée sur le répulseur,  $m$  la masse de l'espèce détectée et  $q$  sa charge.

En pulsant le détecteur, c'est à dire en variant le gain de manière brève, on peut sélectionner les sphères de Newton que nous collectons en fonction de la masse des fragments chargés la composant.

Pour conclure, la figure 1.13 issue de la revue [Ashfold 06] schématise toutes les étapes ayant lieu lors de la collecte de données par un VMI :

- a) Le champ laser interagit avec le jet de gaz, avec une polarisation parallèle au détecteur et crée des sphères de Newton.
- b) Ces sphères sont projetées sur le détecteur, par l'intermédiaire d'un temps de vol, ceci grâce à un champ électrique.
- c) Le détecteur collecte une représentation bidimensionnelle de ces sphères.
- d) La transformation d'Abel permet de reconstruire ces sphères desquelles on extrait une coupe à l'équateur.

12. On entend par « même anneau » : un anneau dont le rayon est semblable.

13. Toute la discussion faite sur les photofragments ionisés peut être réalisée également sur les photoélectrons, expérimentalement il suffit de changer la polarité des électrodes.

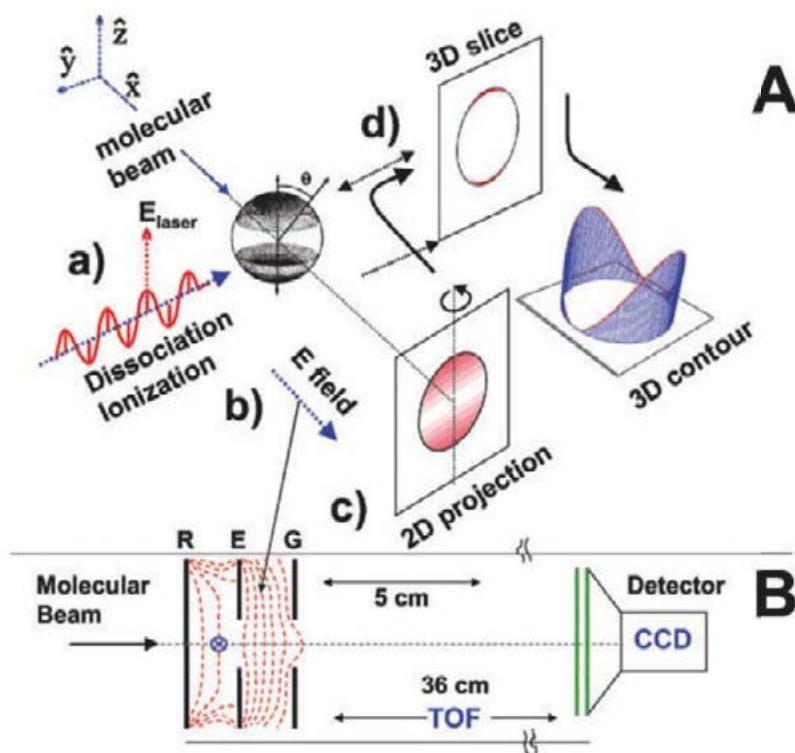


FIGURE 1.13: Schéma récapitulatif des différentes étapes de la prise de données avec un imageur de vecteurs vitesses. Depuis [Ashfold 06].

Cela nous permet de tracer les images que vous trouverez par la suite dans ce manuscrit. En effet, en amorçant une réaction chimique avec une impulsion laser femtoseconde (pompe) puis en venant sonder le système excité avec une impulsion femtoseconde ionisante (sonde), après un délai variable, il est possible de suivre des dynamiques extrêmement rapides.

Après cette brève description du principe de l'imageur de vecteurs vitesses, la partie suivante présente plus en détails les spécificités de l'expérience installée au laboratoire CAR.

## 1.4 Description de l'imageur de vecteurs vitesses du LCAR et de sa chambre à vide

Toutes les expériences décrites dans la première partie de ce manuscrit ont été réalisées au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité à l'aide d'un dispositif décrit ci-après. La figure 1.14 schématise la géométrie de notre imageur de vecteurs vitesses. Le jet de gaz continu s'expand dans une direction perpendiculaire à l'axe du temps de vol. Perpendiculairement à ce jet de gaz et au temps de vol de 40 cm, les faisceaux pompe et sonde sont focalisés (focales comprise entre 20 et 50 cm) dans ce jet continue de gaz. En règle générale la lentille du faisceau pompe à une focale plus grande, ce qui permet d'avoir une zone d'excitation plus importante tout en limitant les effets multiphotoniques. L'impulsion sonde, nécessitant plus d'éclairement (ionisation multiphotonique le plus souvent), a

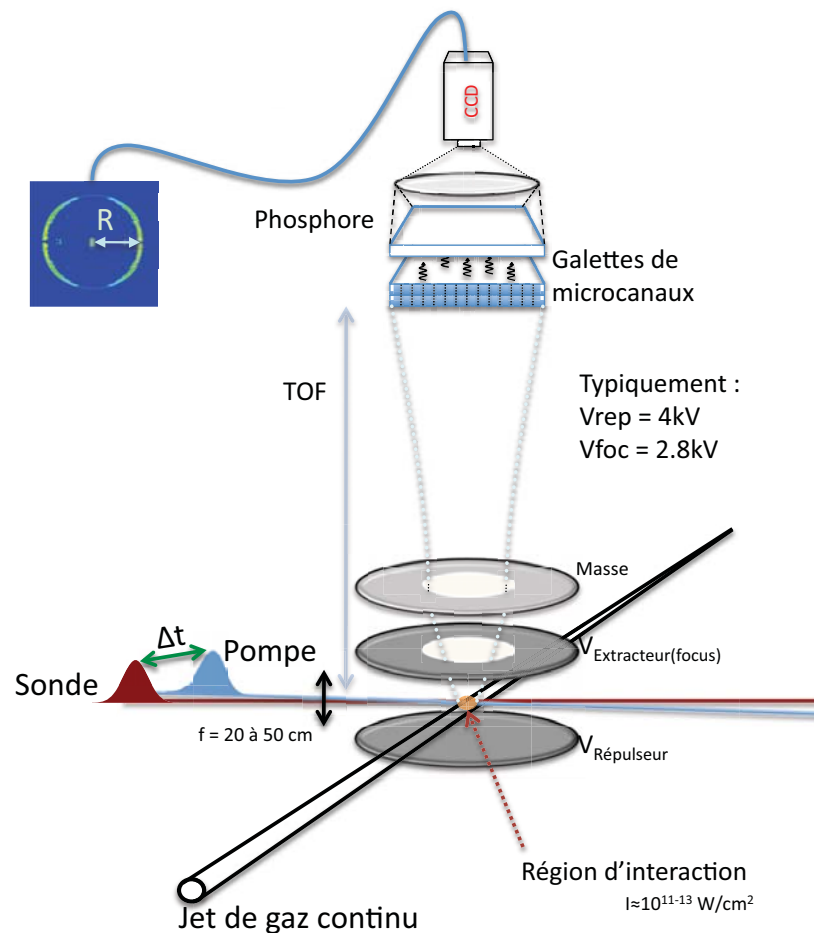


FIGURE 1.14: Schéma de l'imager de vecteurs vitesses utilisé au LCAR.

besoin d'une focale plus petite. L'éclairement résultant est de l'ordre de  $10^{11-13}$  W/cm<sup>2</sup>. Les tensions appliquées au niveau du répulseur et du focus sont classiquement de 4 kV et 2.8 kV (ou 2 kV et 1.4 kV pour une meilleure résolution). La résolution de notre imager est de 100 meV à 2 eV pour une tension de 4 kV sur le répulseur et de 20 meV à 0.5 eV pour une tension sur le répulseur de 2 kV. Les alimentations hautes tensions que nous avons au laboratoire permettent de changer la polarité d'alimentation des électrodes. Des études de photoélectrons et de photofragments sont donc possibles.

Le détecteur se compose quant à lui de deux galettes de microcanaux en chevrons permettant un gain de l'ordre du million, s'en suit un écran de phosphore imagé par une caméra numérique CCD 12 bits Hamamatsu. Les tensions maximales appliquées au détecteur sont les suivantes :  $V_{MCPout} = 1.3$  kV,  $V_{Phosp} = 3$  kV où  $V_{MCPout}$  désigne la tension appliquée aux galettes de microcanaux, et  $V_{Phosp}$  la tension appliquée à l'écran de phosphore.

Toute l'électronique de l'expérience est gérée par des logiciels labview réalisés par Stéphane Faure : la table de translation permettant l'ajustement du délai pompe-sonde, la collecte du signal d'ions depuis l'écran de phosphore et les images issues de la caméra numérique.

La figure 1.15 représente une vue de côté de l'ensemble expérimental (sans la partie optique). Elle est divisée en deux parties, l'une servant à la génération du jet de gaz continu et l'autre à la détection à l'aide des lentilles électrostatique.

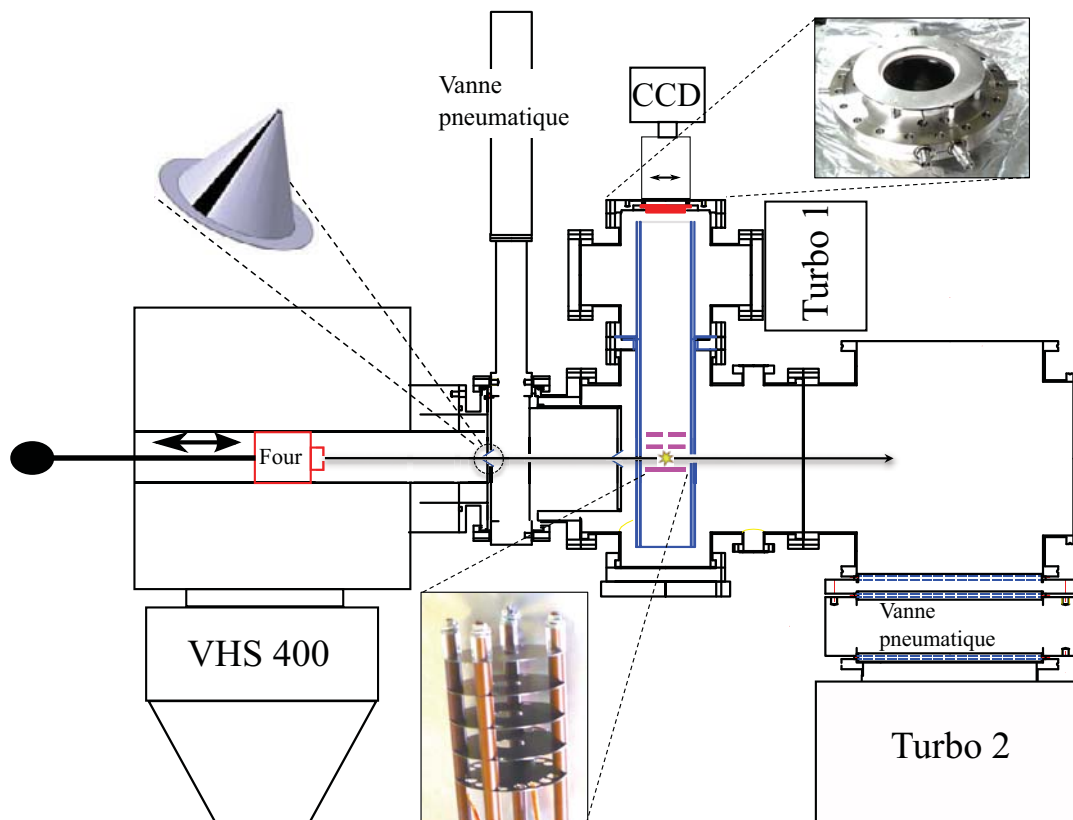


FIGURE 1.15: Schéma de l'expérience du LCAR. Les éléments discutés sont colorisés.

**Chambre de génération** La chambre de gauche permet l'obtention du jet de gaz continu. Dans le four translatable, schématisé en rouge, il est possible de déposer des solides ou liquides qui seront ensuite mis en phase gazeuse par une élévation de la température. C'est sur ce dernier qu'une buse de  $250 \mu\text{m}$  est fixée. Il est alimenté en gaz depuis l'extérieur de la chambre. Cela permet d'introduire le gaz porteur mais aussi les molécules étudiées si ces dernières sont déjà sous forme gazeuse (ou si elles nécessitent d'être refroidie par un cryostat). Dans ce-cas là, le four sert juste de réservoir de gaz. Les pressions typiques avec lesquelles nous travaillons dans ce four sont de l'ordre de la centaine de Torr. La chambre contenant le four est pompée par une pompe à diffusion d'huile VHS 400, elle même reliée à un pompage primaire composé d'une roots ( $160 \text{ m}^3/\text{h}$ ) et d'une pompe primaire à palette Alcatel (chimique) de  $43 \text{ m}^3/\text{h}$ . Le vide est de quelques  $10^{-6}$  Torr lorsque le four n'est pas alimenté en gaz et de quelques  $10^{-3}$  Torr lorsque le jet de gaz continu est formé.

**Jet de gaz** Le jet de gaz continu est formé lorsque l'on translate le four vers la deuxième chambre, ceci grâce à une détente adiabatique par l'intermédiaire d'une buse de 250  $\mu\text{m}$ . En effet puisque la pression de gaz est de l'ordre de quelques centaines de Torr dans le four mais de quelques  $10^{-4}$  Torr dans la chambre, cette énorme différence de pression permet à l'énergie interne des molécules d'être convertie en énergie de translation. Toutes les molécules seront alors dans leur état fondamental lors de l'interaction avec les faisceaux laser. Deux écorceurs (skimmer en anglais) permettent d'éliminer les molécules ayant une composante de vitesse perpendiculaire à la propagation du jet moléculaire et aussi de limiter le diamètre du jet de gaz à 3 mm au niveau de la zone d'interaction avec le laser. Le premier écorceur de 1 mm de diamètre est placé à 1 cm de la buse tandis que le second (de 1 ou 1.5 mm de diamètre) est placé à l'entrée du  $\mu\text{m}\text{étal}$ , à 4 cm de la buse. Toutes les informations concernant la formation de jet de gaz moléculaire se trouve dans ce livre : [Scoles 92].

**Chambre d'interaction** La chambre d'interaction est la chambre contenant l'imageur de vecteurs vitesses. Elle est pompée par deux pompes turbomoléculaires à paliers magnétiques : une petite ayant une capacité de pompage de 300 l/s (Turbo 1 sur la figure 1.15) et une seconde avec un débit de pompage plus important de 3200 l/s (nommée Turbo 2 sur la figure 1.15). Toutes deux sont reliées à un même pompage primaire composé d'une roots (160  $\text{m}^3/\text{h}$ ) et d'une pompe à palette Alcatel de 63  $\text{m}^3/\text{h}$ . Le vide atteint lorsqu'aucun gaz n'est injecté est de quelques  $10^{-8}$  Torr et lorsque le jet de gaz est présent de quelques  $10^{-6,-7}$  Torr. Les trajectoires des photoélectrons sont protégées des champs magnétiques pouvant les perturber par un double tube de  $\mu\text{-m}\text{étal}$  (alliage de nickel, de fer et de molybdène) représenté en bleu sur la figure 1.15. Les électrodes, dont le lecteur peut voir une photographie, font 8 cm de diamètre. Seules deux de ces électrodes sont alimentées, celles du bas : répulseur et focus, toutes les autres sont placées à la masse. Le détecteur, qui est passé de 4 cm de diamètre pour les études sur  $\text{CH}_3\text{I}$  à 8 cm dernièrement (photo), est donc imagé par la caméra située au dessus. La dernière chambre sur la droite n'est pas séparée de la seconde, elle permet de connecter la pompe turbomoléculaire 3200 l/s.

### 1.4.1 Alignement des faisceaux laser et du jet de gaz

Avant de réaliser une quelconque expérience avec cet imageur de vecteurs vitesses il faut aligner les faisceaux. Cela se fait en deux temps. Tout d'abord un recouvrement spatial est nécessaire avant de passer au recouvrement temporel. Toutes ces manipulations sont réalisées en collectant des signaux d'ions. Le temps de vol et la position spatiale sur le détecteur sont utilisés.

En ce qui concerne le recouvrement spatial, il faut qu'il soit réalisé dans les trois directions de l'espace.

- Tout d'abord il faut s'assurer que l'on focalise au centre du jet dans le plan parallèle au détecteur. Ceci est réalisé en optimisant la position des lentilles pour maximiser la quantité de signal reçue par le détecteur. Une fois cette étape réalisée pour les faisceaux

pompe<sup>14</sup> et sonde, un degré de liberté est fixé.

- Pour réaliser le recouvrement spatial dans la direction du temps de vol (vertical), on utilise le signal collecté en fonction du temps par l'oscilloscope du temps de vol. Si les faisceaux pompe et sonde génèrent des ions à différentes hauteurs dans le jet de gaz alors les signaux d'ions résultant de l'interaction avec ces impulsions arriveront avec des délais variables sur le détecteur (voir équation 1.12). Pour obtenir le recouvrement spatial vertical, il faut donc superposer les deux contributions dues à l'ionisation du faisceau pompe et du faisceau sonde, dans le temps de vol. Cela est réalisé en modifiant la hauteur des faisceaux à l'aide de miroirs montés sur des montures de précisions. Une fois cette superposition réalisée, les deux faisceaux focalisent alors dans le même plan parallèle au détecteur et au milieu du jet.

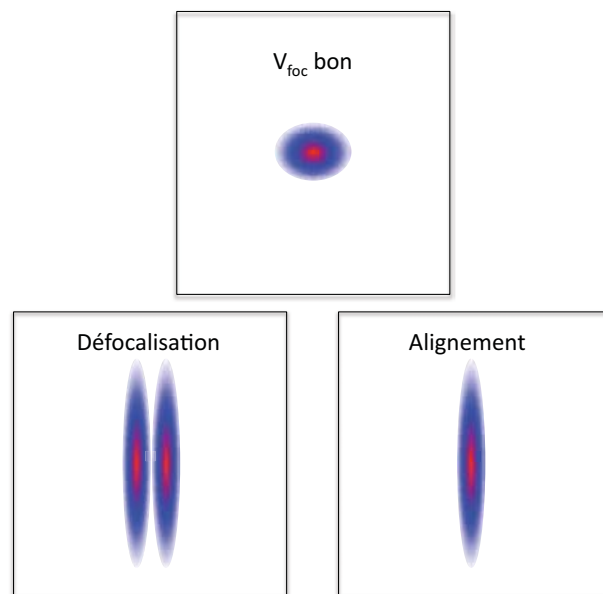


FIGURE 1.16: Schéma des images collectées lorsque l'on défocalise l'imageur de vecteurs vitesses pour l'alignement

- Le recouvrement spatial dans la dernière direction de l'espace parallèle au détecteur se fait en défocalisant l'imageur de vecteurs vitesses. Ce faisant on obtient ce type d'image (voir schéma 1.16) à la place d'une tache centrale (les ions parents collectés n'ayant aucune énergie cinétique, ils arrivent donc tous au centre du détecteur). Ceci correspond à imager la source d'ion et non plus les vecteurs vitesses. Il suffit alors de superposer ces deux signaux d'ions défocalisés et l'on obtient une superposition spatiale dans les trois dimensions du jet.

Pour ce qui est de la superposition temporelle, il faut regarder la quantité de signal reçue sur le détecteur. Lorsque celle-ci augmente brutalement, cela veut dire que nos im-

14. Le rôle du faisceau pompe n'est pas d'ioniser le système mais seulement de l'exciter, alors pour détecter l'ionisation dû à ce faisceau on accroît la sensibilité du détecteur en augmentant ses tensions d'alimentations (sur le phosphore et les galettes de microcanaux).

pulsions sont synchronisées temporellement. L'ionisation multiphotonique est subitement très efficace, donc le délai entre la pompe et la sonde est nul.

### 1.4.2 Calibration

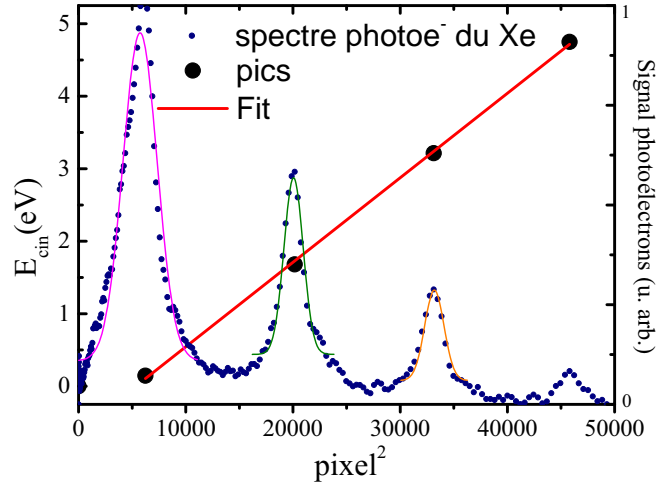


FIGURE 1.17: Courbe de calibration issue d'un spectre de photoélectrons du Xe pour  $V_{Rep} = 2$  kV et  $V_{foc} = 1.43$  V, pour une longueur d'onde laser de 808 nm (1.43 eV par photon). La droite d'ajustement représente l'énergie en fonction des pixels<sup>2</sup> (ici le facteur de calibration vaut  $c = 1.165 \cdot 10^{-4}$  eV/pixel<sup>2</sup>). Les potentiels d'ionisation utilisés sont : 12.13 eV pour  $Xe^+(^2P_{3/2})$  et 13.436 eV pour  $Xe^+(^2P_{1/2})$ .

La calibration est elle aussi une étape essentielle pour l'analyse des images collectées. Pour ce faire on utilise des gaz dont la spectroscopie est bien connue (NO par exemple ou le xenon, les atomes possèdent l'avantage d'avoir des états électroniques très étroits (pas de vibrations ni de rotations)). La figure 1.17 illustre cela en présentant un spectre de photoélectrons de calibration réalisé dans le Xe<sup>15</sup>. On collecte des images, on les analyse (transformée inverse d'Abel) et l'on trace les contributions en fonction du rayon<sup>2</sup>, exprimées en pixels<sup>2</sup>. Les calibrations ne sont valables qu'à des valeurs de focus données de  $\pm 5$  V.

Il est aussi important de préciser que toutes les images analysées dans la suite du manuscrit l'ont été avec l'algorithme utilisant les transformations de Fourier et d'Hankel implémentées dans un logiciel réalisé par Lionel Poisson du CEA Saclay.

15. Dans cette figure le zéro n'est pas utilisé puisqu'il y a un effet pondéromoteur et/ou Starck dû à une trop forte intensité laser qui provoque un décalage des niveaux électroniques.

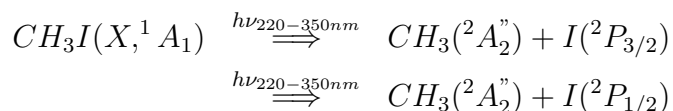




## Chapitre 2

# CH<sub>3</sub>I, dynamique de prédissociation de l'état B-6s[2]. Spectroscopie de photoélectrons résolue en temps

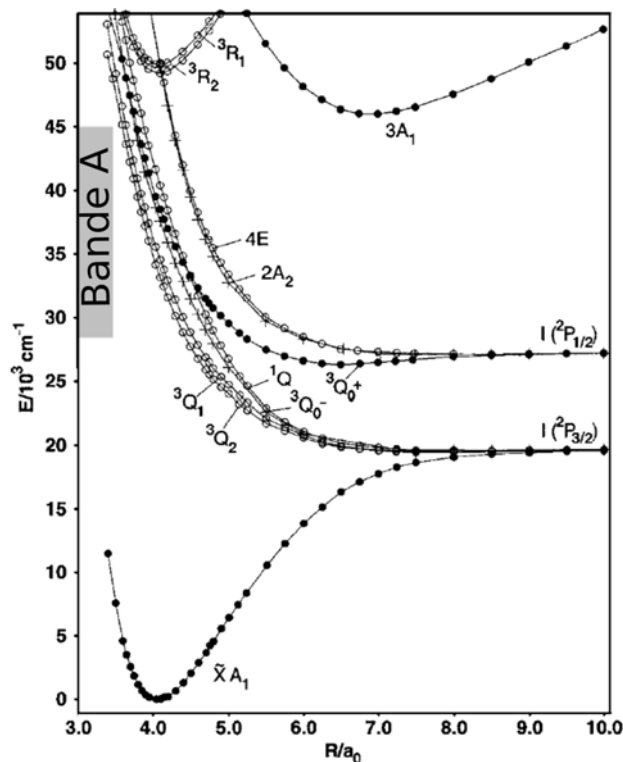
L'iodure de méthyle est une molécule de symétrie  $C_{3v}$  qui a été intensément étudiée. La première expérience d'imagerie d'ions a d'ailleurs été réalisée sur celle-ci [Chandler 87]. L'excitation de CH<sub>3</sub>I dans son premier continuum d'absorption (bande A) sert de référence dans l'étude de la photodissociation. La plupart des travaux antérieurs sur l'iodométhane ont porté sur cette dissociation directe par l'absorption de photons compris entre 220 et 350 nm (28000 - 45000 cm<sup>-1</sup>). L'étude de la dynamique de dissociation la plus récente est celle réalisée par l'équipe de Luis Banares [Nalda 07, Nalda 08]. CH<sub>3</sub>I excité dans sa bande A, vers des états de valence dissociatifs, produit :



Elle amène donc à la formation d'iode dans deux états spin-orbite différents, l'un excité I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) l'autre non I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). Pour la suite I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) sera nommé I\* et I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) I. La figure 2.1 représente les courbes de potentiel calculées par Alekseyev *et al* en 2007 (les notations sont celles du groupe C<sub>3v</sub>) et montre bien les deux types de produits résultant de l'excitation vers ces états dissociatifs.

L'objectif de ce travail est de préparer des expériences sur CH<sub>3</sub>Br, une molécule qu'il est très difficile de se procurer du fait de son interdiction par le protocole de Montréal (1987, Interdiction des chlorofluorocarbures (CFCs)). Le principal défi est la détection des fragments CH<sub>3</sub>, en fonction de son énergie interne, notamment dans le mode vibrationnel  $\nu_2$  (le mode parapluie). Pour ce faire nous avons donc étudié l'iodure de méthyle qui est facile à se procurer. La dynamique étant bien connue depuis la bande A, notre attention s'est donc portée sur son premier état de Rydberg, état origine de la seconde bande d'absorption : la bande B.

La bande B est accessible par une excitation à un photon compris entre 188 et 205 nm (48800 - 53200 cm<sup>-1</sup>) et mène à un mécanisme de dissociation différent de celui de

FIGURE 2.1: Courbe de potentiel de  $\text{CH}_3\text{I}$  depuis [Alekseyev 07] en fonction de la distance C-I.

Transitions	$0_0^0$	$2_1^0$	$3_0^1$	$1_0^1$	$2_0^1$	$2_0^2$	$6_0^1$	$6_0^2$	$2_0^1 6_0^1$
Energie (eV)	6.16	6.01	6.22	6.49	6.30	6.43	6.27	6.36	6.41
$\lambda$ (nm)	201.2	206.3	199.2	191.1	196.7	192.7	197.8	194.8	193.5

TABLE 2.1: Energie des différentes transitions vers l'état de Rydberg B-6s[2].

puis la bande A. En effet les états atteints ne sont pas dissociatifs. Un croisement avec les surfaces de potentiels des états de la bande A a lieu pour dissocier : on parle alors de prédissociation. La figure 2.2 représente le spectre d'absorption de cette bande B, on y voit l'ensemble d'états qui la compose. La photoabsorption et la photoionisation de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans ces gammes d'énergie, mais aussi et surtout à des énergies plus élevées, ont été grandement traitées par Locht *et al* [Locht 09, Locht 10]. Rappelons ici qu'un état de Rydberg est un état électronique dans lequel l'électron excité ne participe pas à une liaison chimique. Ces états possèdent un nombre quantique principal élevé. Cette bande a fait l'objet d'études en utilisant la photoionisation multiphonique résonnante (REMPI : Resonant Enhanced Multi Photons Ionization) associée à la spectroscopie de photoélectrons [Syage 90, Sapers 90, Dagata 86, Parker 80, Vaida V. 90]. Ceci en particulier de la part de [Dobber 93] à l'aide de laser ns et ps. La durée de vie de plusieurs de ces états ainsi que la dynamique d'ionisation depuis ces derniers ont également été sondées. Il faut noter aussi que la prédissociation à partir de ces états de Rydberg est dépendante des modes vibrationnels peuplés [Baronavski 98].

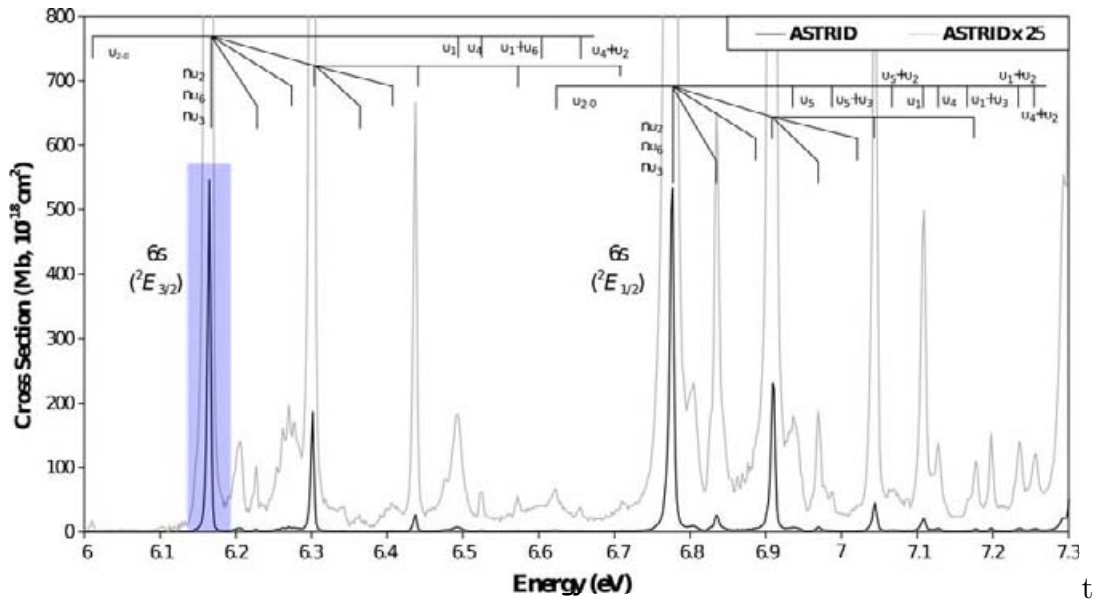


FIGURE 2.2: Spectre d'absorption de  $CH_3I$  depuis [Eden 07]

Dans le groupe de symétrie  $C_{3v}$  les électrons de valence occupent les orbitales moléculaires suivantes pour l'état électronique fondamental  $^1A_1$  :  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(2e)^4$ . L'orbitale  $2e$  correspond à une orbitale de type  $p$  localisée sur l'iode et participant à une liaison  $\pi$  (direction  $x, y$  si  $z$  représente l'axe de la liaison C-I), notée également  $5p\pi$ . On pourrait donc écrire aussi  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(2e)^35p\pi$ .

Les bandes B et C résultent de l'excitation d'un électron d'une paire libre de cette orbitale  $(2e)5p\pi$  vers l'orbitale de Rydberg  $(a_1)6s$  :  $\dots(2e)^3(6s) \leftarrow \dots(2e)^35p\pi$ . Les 3 électrons restant dans cette orbitale  $2e$  sont sujets à un couplage spin-orbite menant à deux configurations de spin :  $^2\Pi_{3/2}(^2E_{3/2})$  et  $^2\Pi_{1/2}(^2E_{1/2})$  comme symétries du noyau ionique dans les groupes  $C_{\infty v}$  (et  $C_{3v}$ ). Le très fort couplage spin-orbite de cet électron de Rydberg avec ces cœurs ioniques mène à 2 paires de doublets. Nous obtenons 4 états, présentés par énergie croissante ci dessous [Scott 78] :

- $[1, ^2E_{3/2}]$ ,  $\Omega = 2$  ayant pour symétrie  $\Delta(E)$ .
- $[2, ^2E_{3/2}]$ ,  $\Omega = 1$  avec  $\Pi(E)$  comme symétrie.
- $[3, ^2E_{1/2}]$ ,  $\Omega = 0^+, 0^-$  de symétrie  $\Sigma^+, \Sigma^-(A_1, A_2)$ .
- $[4, ^2E_{1/2}]$ ,  $\Omega = 1$  de symétrie  $\Pi(E)$ .

où  $\Omega$  est le moment angulaire électronique total. Les deux premiers pour le cœur ionique  $^2\Pi_{3/2}(^2E_{3/2})$  et les deux derniers pour le cœur ionique  $^2\Pi_{1/2}(^2E_{1/2})$ . On obtient donc deux doublets plutôt que la combinaison typique de singulet + triplet dans le cas d'une interaction spin-orbite faible [Scott 78]. Arbitrairement les états résultant de l'interaction avec le cœur ionique  $^2\Pi_{3/2}(^2E_{3/2})$  appartiennent à la bande B alors que les autres forment la bande C. Les règles de symétrie ( $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ ) n'autorisent pas la transition de l'état fondamental  $^1A_1$   $\Omega = 0$  vers l'état  $[1, ^2E_{3/2}]$   $\Omega = 2$ . Le premier état de la bande B est donc l'état nommé B  $[2, ^2E_{3/2}]$ . En réalité, la transition vers  $[1]$  est 1000 fois plus faible que vers  $[2]$  [Eden 07].

La prédissociation depuis ces états  $6s$  est due à un couplage électronique avec les états anti-liants  $\sigma^*$  composants la bande A. C'est le premier état de Rydberg B [ $2, {}^2E_{3/2}$ ] qui a fait l'objet de nos études. Pour être plus précis la notation complète de cet état est celle ci : B- $6s [2, {}^2E_{3/2}] 0_0^0$  : le premier état de Rydberg sans quantum de vibration<sup>16</sup>. Le tableau 2.1 représente l'énergie des transitions depuis l'état électronique fondamental. La figure 2.3 confirme nos résultats expérimentaux montrant que seul le canal de dissociation menant à la production d'iode spin-orbitalement excité  $\text{I}^*$  est accessible depuis les états de la bande B.

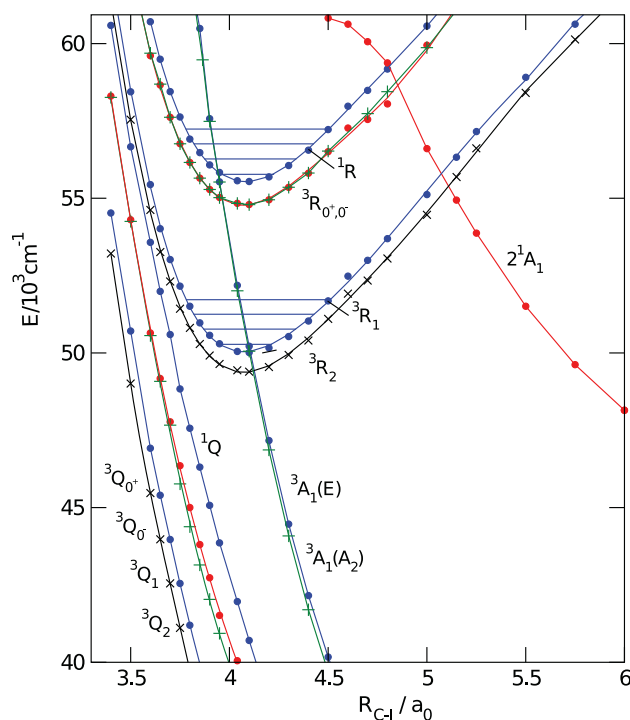


FIGURE 2.3: Courbe de potentiel de la bande B de  $\text{CH}_3\text{I}$  depuis [Alekseyev 11]. Sur ces courbes  ${}^3R_1 \rightarrow \text{B-}6s [2, {}^2E_{3/2}]$ .

Dans les précédents travaux consacrés à l'étude de l'état B  $6s[2]$ , il a été montré que la prédissociation apparaissait dans une gamme de temps de l'ordre de la picoseconde pour les niveaux vibrationnellement moins excités [Owrutsky 94, Wei 07] et un peu plus rapidement pour les états vibrationnellement plus excités [Baronavski 98, Zewail 94, Zhong 96].

Dans ce chapitre consacré à l'étude de l'iodure de méthyle excité dans son premier état de Rydberg, nous commencerons par discuter de la durée de vie de cet état par la collecte d'ions parents en fonction du temps. Ensuite, les spectres de photoélectrons réalisés avec un imageur de cartographie de vecteurs vitesses, à différentes longueurs d'onde, engendrant donc différents schémas d'ionisation seront analysés pour caractériser cet état de la bande B. Dans le chapitre suivant, nous traiterons de l'analyse à proprement parler de la prédissociation par l'étude des photofragments par imagerie de vecteurs vitesses.

16. Transition  $n_a^b$  :  $n$  correspond à  $\nu_n$  où  $\nu$  représente le mode de vibration,  $a$  le nombre de quanta de vibrations dans ce mode dans l'état initial et  $b$  leur nombre dans l'état final de ce même mode.

Avant de présenter l'étude sur la durée de vie de cet état et surtout des photoélectrons, nous allons commencer par décrire le montage optique permettant la génération des impulsions pompe et sonde.

## 2.1 Montage expérimental

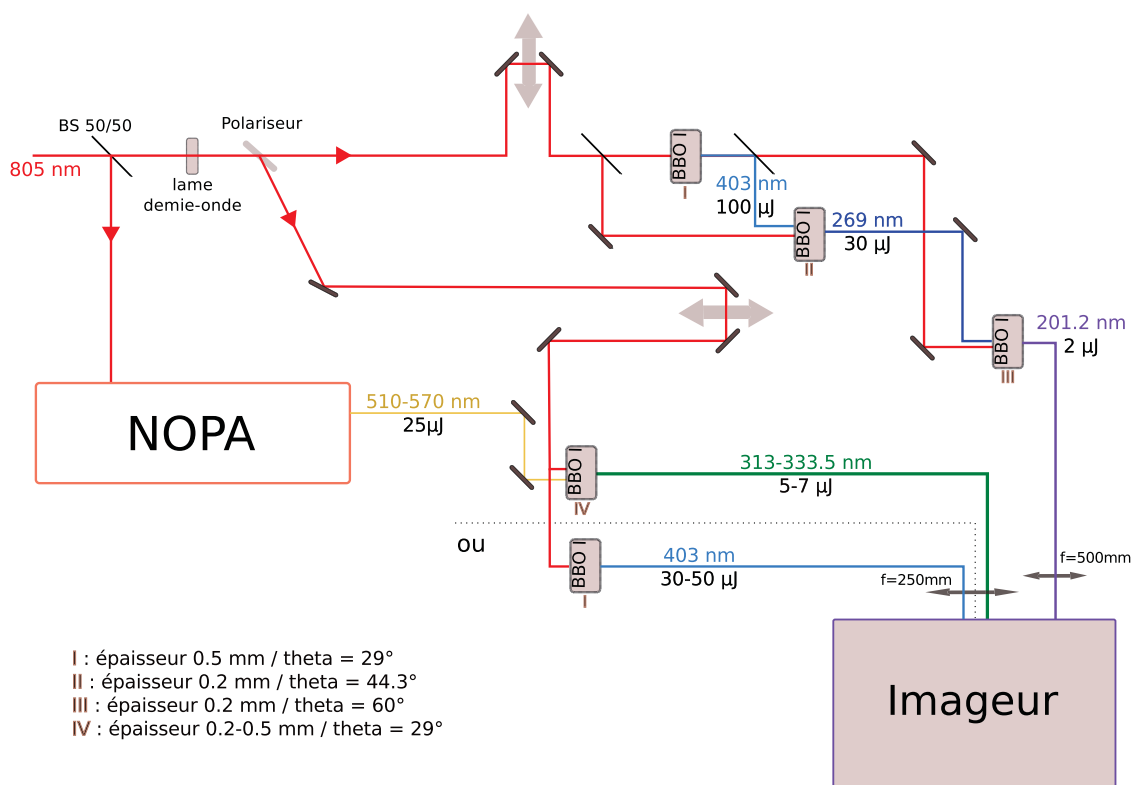


FIGURE 2.4: Schéma du montage optique pour l'étude de la bande B-6s[2]

La figure 2.4 représente le montage optique permettant de générer les longueurs utilisées lors de ces expériences pompes sondes. Les caractéristiques des cristaux de BBO (béta borate de baryum) utilisés sont notées sur cette figure 2.4. Les expériences sont réalisées avec une énergie pompe d'environ  $2 \mu\text{J}$  par impulsion et une énergie variant de 5 à  $50 \mu\text{J}$  par impulsion sonde, suivant la longueur d'onde utilisée. Ces dernières sont focalisées dans l'imageur par des lentilles de 500 et 250 mm respectivement.

La molécule d'iodure de méthyle se présente, à température ambiante, sous forme liquide. Elle est refroidie à  $-40^\circ\text{C}$  (avec un cryostat Buber TC 100E) pour obtenir une pression de vapeur saturante de 10 Torr<sup>17</sup>, ce qui est idéal pour réaliser notre mélange à 10 % avec l'argon. Ce mélange est amené vers le four décrit sur la figure 1.15 et produit donc un jet moléculaire continu à travers l'imageur.

17. À température ambiante la pression de vapeur saturante est de 400 Torr, ce qui est trop important.

## Etude de la molécule parent : $\text{CH}_3\text{I}$

### 2.2 Durée de vie de l'état $\text{B-6s}[2]0_0^0$

La première expérience généralement réalisée dans l'étude de dynamiques moléculaires, à l'aide d'un VMI, est la collecte du signal d'ions parents en fonction du temps. Grâce à ces expériences, la durée de vie de l'état est accessible.

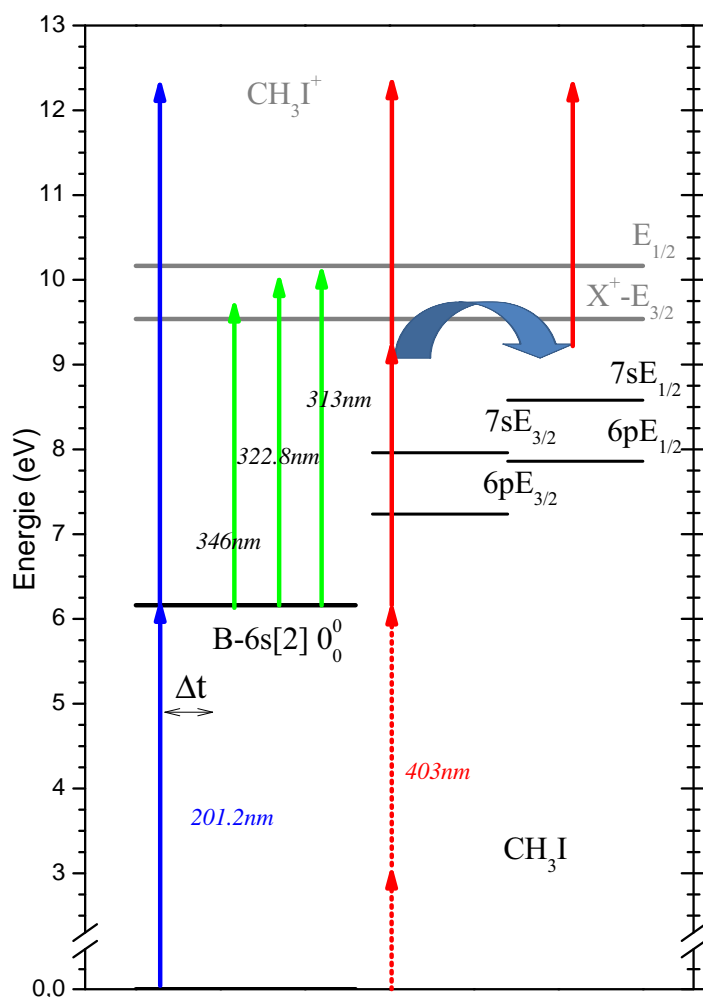


FIGURE 2.5: Schéma des différents états électroniques du neutre et de l'ion rencontrés après l'excitation de  $\text{B-6s}[2]0_0^0$ . Les flèches bleues représentent des photons de 6.16 eV (201.2 nm), les flèches rouges des photons de 3.05 eV (403 nm) et les flèches vertes des photons permettant une ionisation depuis l'état  $\text{B-6s}[2]0_0^0$  avec un photon.

Pour peupler l'état  $\text{B-6s}[2]0_0^0$  une impulsion pompe à 201.2 nm est utilisée, celle-ci est réalisée grâce à la quatrième harmonique (Fourth Harmonic Generation : FHG) du faisceau à 805 nm. Le potentiel d'ionisation de  $\text{CH}_3\text{I}$  est de 9.54 eV ( $76930 \text{ cm}^{-1}$ ). Plusieurs impulsions sondes, certaines schématisées sur la figure 2.5, ont été utilisées pour dépasser ce seuil (313, 323, 326.1, 329.5, 333.5 et 403 nm) et ainsi ioniser le système par différents ordres multiphotoniques<sup>18</sup>. La figure 2.6 montre la dépendance temporelle du signal sonde

18. Ces longueurs d'onde nous servent également à ioniser sélectivement le fragment  $\text{CH}_3$  en fonction de son quantum de vibration dans le mode parapluie, et pour 313 et 403 nm à ioniser l'iode de manière résonnante. Cela est discuté dans le chapitre suivant.

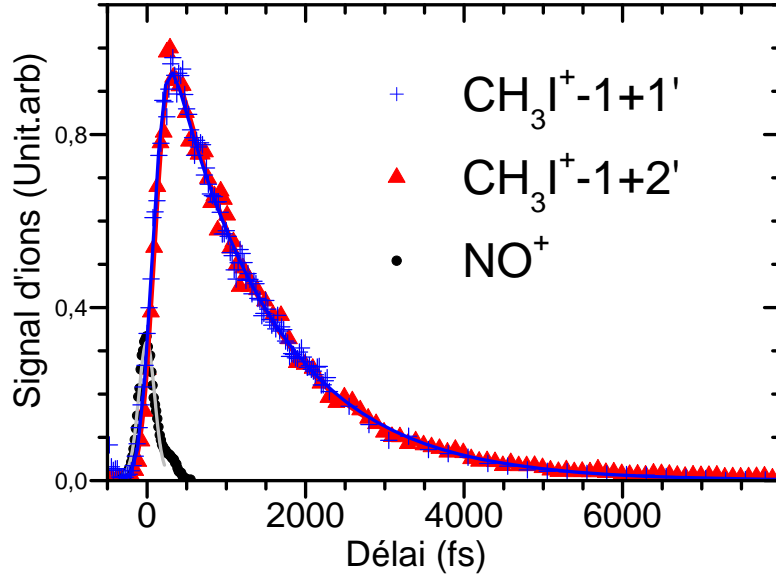


FIGURE 2.6: Signal d'ions de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  et  $\text{NO}^+$  en fonction du délai après l'excitation de l'état B-6s[2] 0<sub>0</sub><sup>0</sup>. La notation  $n+n'$  est issue de la notation REMPI,  $n$  représente le nombre de photons nécessaire pour exciter le système et  $n'$  le nombre de photons nécessaire à l'ionisation de celui-ci ( $1+2'$  photons sondes à 403 nm et  $1+1'$  photon sonde à 333.9 nm).

de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  obtenue après excitation du système avec une impulsion pompe à 201.2 nm et une sonde à 403 et 333.5 nm. Le temps de corrélation-croisée (cross-correlation), visible sur la figure 2.6, mesuré par la photoionisation de NO est de  $T_{cc} = 300 \pm 50$  fs. Cette corrélation-croisée définit également le zéro délai de l'expérience. La largeur spectrale de l'impulsion pompe ( $200 \text{ cm}^{-1}$ , 25 meV) ne permet pas de peupler d'autres états que B-6s[2] 0<sub>0</sub><sup>0</sup> (la contribution grisée sur la figure 2.2) à 1 photon. L'équation utilisée pour ajuster les données de la figure 2.6 est la suivante :

$$S_{ions}(t) = a_0 + (1 + \text{erf}(\phi(\Delta t))) \times \left[ b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} \right] \quad (2.1)$$

avec  $\Delta t = t - t_0$  où  $t_0$  est le décalage par rapport au délai nul défini par la corrélation-croisée. Dans cette équation la fonction erreur  $\phi(\Delta t)$  est définie comme suit :

$$\text{erf}\phi(\Delta t) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{T_{cc}} \left( \Delta t - \frac{T_{cc}^2}{8 \ln 2 \times T_e} \right) \quad (2.2)$$

Sur la figure 2.6 on remarque qu'à 403 nm (2 photons pour ioniser) et 333.5 nm (1 photon pour ioniser) le temps de décroissance est le même :  $T_e = 1.31 \pm 0.07$  ps.

Cette valeur est en bon accord avec les valeurs de précédentes mesures :  $1.38 \pm 0.2$  ps [Owrutsky 94], environ 1.4 ps [Zhong 96] et légèrement inférieure aux valeurs mesurées par [Wang 09] : 1.55 ps, [Wei 07] : 1.57 ps et par [Gitzinger 10] :  $1.5 \pm 0.1$  ps. Notre valeur est moyennée sur environ 30 différents scans d'ions de bonne qualité.

La figure 2.7 montre quelques résultats de la mesure du temps de vie de l'état B-6s[2] en fonction de différentes longueurs d'onde utilisées.

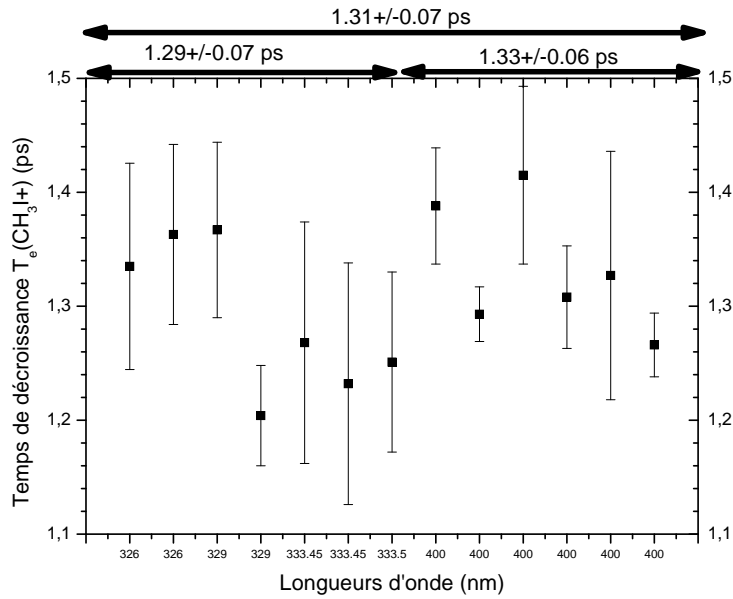


FIGURE 2.7: Statistique du temps de décroissance du premier état de Rydberg en fonction de la longueur d'onde d'ionisation.

La partie suivante traitera des spectres de photoélectrons et des renseignements obtenus lors de leur analyse. Cette dernière permet effectivement de remonter à des informations sur la dynamique de relaxation de la molécule depuis son premier état de Rydberg. Nous verrons que selon le nombre, et l'énergie, des photons mis en jeu dans les schémas d'excitations, des processus différents apparaissent.

## 2.3 Photoélectrons : spectre à une couleur

Tous les spectres de photoélectrons présentés ci-après présentent l'échelle des abscisses graduée en énergie de liaison de l'ion où  $E_{\text{liaison}} = n \times h\nu - E_{\text{cinétique}}(e^-)$  avec  $n \times h\nu$  le nombre de photons mis en jeu dans l'ionisation et  $E_{\text{cinétique}}(e^-)$  l'énergie cinétique de l'électron collecté par l'imageur de cartographie de vecteurs vitesses.

La figure 2.8 représente des spectres de photoélectrons issus de  $\text{CH}_3\text{I}$  enregistrés en utilisant la technique REMPI (ionisation multiphotonique amplifiée par résonance) (1+1) à 201.2 nm (a), et (2+2) à 403 nm (b). Ces deux spectres présentent une composante en commun correspondant à l'état fondamental de l'ion  $\tilde{X}^2E_{3/2}$  à  $76930 \text{ cm}^{-1}$  (9.538 eV). Voir cette composante est tout à fait compréhensible puisque l'état de Rydberg B-6s[2] dans lequel est excité le neutre est un état de cœur ionique  $^2E_{3/2}$ . Le fait de donner l'énergie nécessaire à l'extraction de l'électron se trouvant éloigné du cœur ionique, avec un ou deux photons, préserve la symétrie. Cette conservation du cœur ionique a déjà été observée lors d'une photoionisation 2+2 via les états 6s[4]  $0_0^0$  et  $2_0^1$  et par une photoionisation 2+1 via l'état 6p[1]  $0_0^0$  [Dobber 93]. Aucune vibration n'est visible, cela s'explique puisque



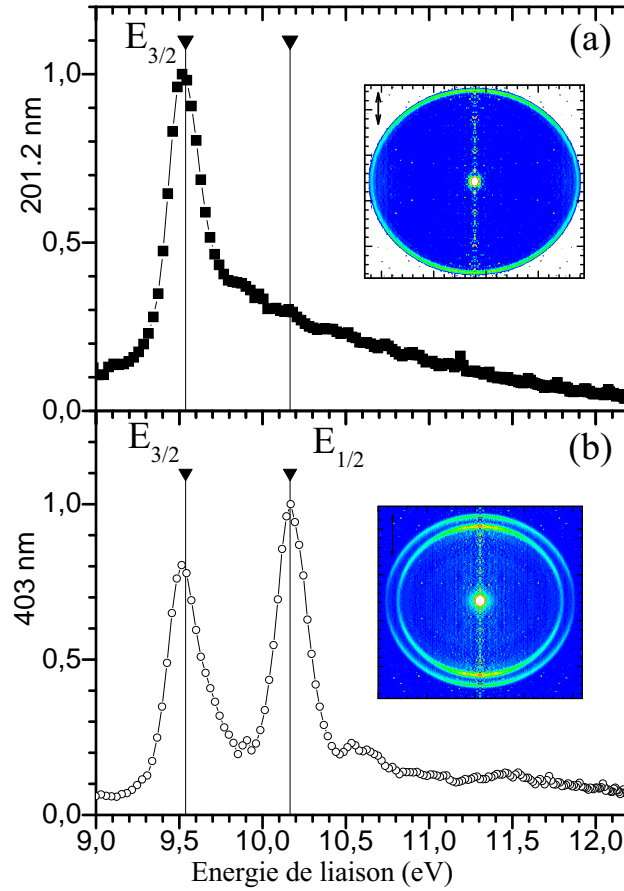


FIGURE 2.8: *Signal de photoélectrons à 1 couleur en fonction de l'énergie de liaison. (a) correspond à une ionisation REMPI (1+1) à 201.2 nm et (b) à une ionisation REMPI (2+2) à 403 nm. Pour chaque spectre l'image dont il est issu prise avec une tension  $V_{Rep} = -4.5$  kV sur  $2.10^5$  tirs laser.*

les courbes de potentiel entre les états de Rydberg du neutre et l'ion sont par définition parallèles, les transitions à  $\Delta v = 0$  sont favorisées [Eden 07].

Les spectres de la figure 2.8 présentent tout de même une différence importante : le spectre à 201.2 nm n'a qu'une seule contribution (à 9.54 eV) alors que celui à 403 en possède deux (à 9.54 et 10.16 eV). De plus le spectre à 201.2 nm montre clairement une « queue » aux énergies plus importantes. Nous allons, par la suite, discuter de l'identification de ces contributions.

Voici une interprétation probable expliquant la queue très visible sur le spectre 2.8 (a). Le système a alors reçu environ 12.3 eV d'énergie (donc 1+1 à 201.2 nm et 2+2 à 403 nm). La résonance avec l'état B-6s[2] assure que l'électron est excité vers une orbitale 6s depuis une orbitale de symétrie 2e ( $5p\pi$ ) on a donc  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(2e)^4 \Rightarrow (1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2(2e)^3(6s)^1$  (si on peut se permettre ce genre de notation peu rigoureuse). À partir de cette configuration électronique, on peut exciter le coeur ionique,

l'électron de Rydberg  $6s$  n'est alors que spectateur :  $(1a_1)^2(2a_1)^2(\mathbf{1e})^3(3a_1)^2(2e)^4(\mathbf{6s})^1$ . Cet état de Rydberg sans vibration est à 11.68 eV, avec l'énergie apportée une série d'états vibrationnels peut donc être peuplée ([Locht 09] figure 8). Ce type de configuration devrait logiquement converger vers un état ionique semblable à celui du neutre soit :  $(1a_1)^2(2a_1)^2(\mathbf{1e})^3(3a_1)^2(2e)^4$ . Le seuil pour une telle ionisation est à environ 14.7 et 15.4 eV [Karlsson 77] soit les états  $\tilde{B}-[{}^2E_{3/2}]$  et  $\tilde{B}-[{}^2E_{1/2}]$  respectivement, composant la bande  $\tilde{B}$  de l'ion. N'ayant pas cette énergie disponible le système s'autoionise (se réorganise) vers l'état de l'ion énergétiquement accessible : son état fondamental spin-orbitalement excité ou non, avec la configuration  $(1a_1)^2(2a_1)^2(\mathbf{1e})^4(3a_1)^2(2e)^3$ . Ce schéma n'explique pas les différences entre les deux spectres de la figure 2.8 mais peut expliquer la « queue » observée sur ces derniers (plus visible sur le (a)) puisque cette autoionisation (désexcitation du neutre vers un état de l'ion) se fait sur un grand nombre d'états vibrationnels de l'ion dans son état fondamental.

Intéressons nous maintenant à la présence de deux contributions sur le spectre à 403 nm (figure 2.8 (b)). Elles proviennent de deux états spin-orbite de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+ : {}^2E_{3/2}$  à 9.538 eV et  ${}^2E_{1/2}$  à 10.165 eV ( $81979 \text{ cm}^{-1}$ ) respectivement. Il faut quatre photons à 403 nm pour ioniser  $\text{CH}_3\text{I}$ , soit 12.3 eV. Cette longueur d'onde permet des résonances, grâce à un processus multiphotonique à deux photons, avec l'état B-6s[2]  $0_0^0$ , mais éventuellement avec des états de Rydberg fortement excités (électroniquement) à trois photons. Etant donné la largeur du laser (environ  $160 \text{ cm}^{-1}$ , 20 meV), on peut aisément penser que des résonances à trois photons sont accessibles et même plus importantes que celles à deux photons. Trois photons de 403 nm amène 9.23 eV d'énergie au système. Énergétiquement c'est une région à très forte densité d'états [Locht 09] (la densité est tellement grande que tous ces états ne sont toujours pas assignés). En prenant en compte les 20 meV de bande de notre laser les différents états accessibles et assignés dans cette région sont les suivants  $10p^2E_{3/2}$  à 9.215 eV et l'état  $9d {}^2E_{3/2}$  à 9.253 eV. On remarque qu'aucun état assigné de Rydberg avec la symétrie  ${}^2E_{1/2}$  n'a été identifié dans cette zone. Cependant le second pic observé sur la figure 2.8 (b) peut être expliqué par un état de Rydberg doublement excité peuplé avec ces trois photons à 403 nm. Sur le schéma 2.5, des états doublement excités ayant une symétrie de cœur ionique  ${}^2E_{1/2}$  sont représentés [Dobber 93]. Le fait de ne pas détecter d'états doublement excités [Eden 07, Locht 09] en VUV peut s'expliquer facilement puisque l'accessibilité de ce type d'état est beaucoup plus favorable avec des processus multiphotoniques, comme effectué dans la présente expérience, plutôt qu'avec un seul photon.

Toutefois, ce spectre 2.8 (b) présente des similitudes avec ceux enregistrés avec des photons VUV à 21.22 eV, figure 2.9. Cela fait donc penser à une ionisation non-résonante à quatre photons directement depuis l'état fondamental du neutre. Après ces discussions et étant donné la ressemblance entre les figures 2.8 (b) et 2.9, on peut affirmer que l'ionisation à 403 nm est sans doute une excitation à quatre photons, semblable donc à une excitation VUV à 21.22 eV. Cela n'implique pas forcément que les phénomènes discutés ci-dessus, excitation 3+1 et états doublement excités, n'aient pas lieu mais au regard du rapport de signal entre les deux composantes,  ${}^2E_{3/2}$  et  ${}^2E_{1/2}$ , de ce spectre elles jouent un rôle moins important.

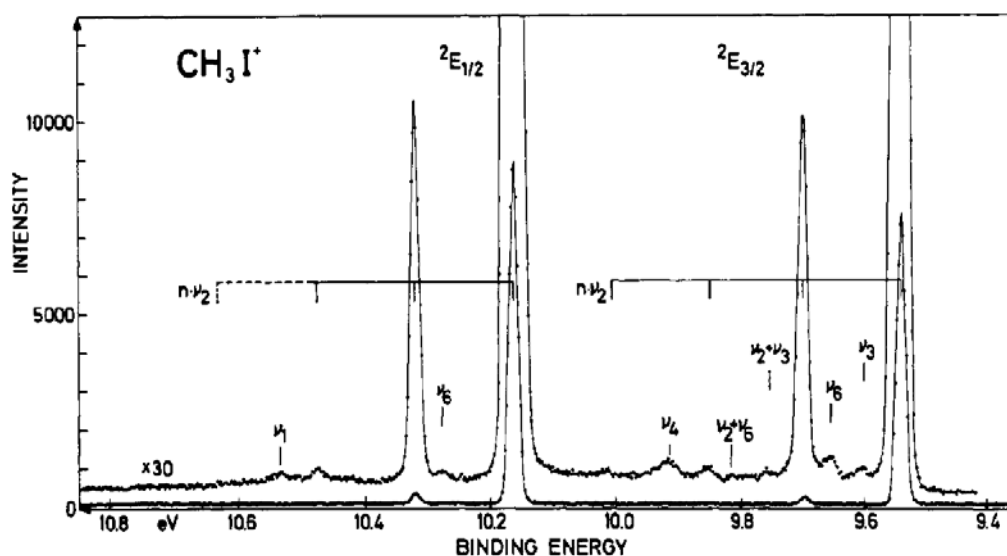


FIGURE 2.9: Spectre de photoélectrons de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  ionisé par un rayonnement VUV à 21.22 eV depuis [Karlsson 77]. Spectre à comparer avec la figure 2.8 (b).

Enfin, nous observons une différence existant entre nos spectres et ceux enregistrés par Dobber et Al avec un laser nanoseconde (figure 2.10). Elle s'explique car ces derniers ont une largeur de bande plus étroite à 401.5 nm, assurant de passer par l'état B-6s[2]  $0_0^0$ . Lors de la résonance, des états vibrationnels sont également peuplés, c'est cela qu'ils observent sur leur spectre de photoélectrons.

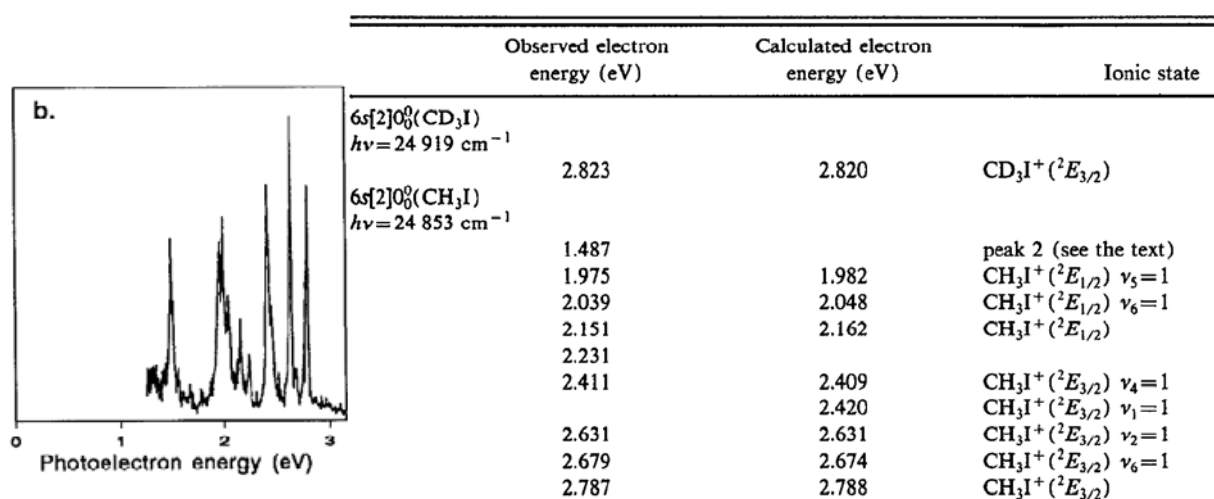


FIGURE 2.10: Ionisation  $\text{CH}_3\text{I}$  à 403 nm depuis [Dobber 93]

Pour conclure, avec des photons à 403 nm l'ionisation est similaire à une ionisation VUV. À 201.2 nm, seul le pic correspondant à l'état de l'ion  $^2E_{3/2}$  est visible mettant en exergue le fait qu'il y ait une résonance avec l'état B de même cœur ionique, suivie d'une

ionisation arrachant l'électron de Rydberg 6s.

### Distribution angulaire de photoélectrons

En plus de distribution en énergie les images de photoélectrons portent aussi une information sur le processus d'ionisation via la distribution angulaire. Ces distributions angulaires réalisées à l'aide d'une lumière polarisée linéairement sont régies par ces polynômes de Legendre :

$$I(\theta) \propto 1 + \sum_n \beta_{2n} P_{2n}(\cos \theta) \quad (2.3)$$

où  $n$  est le nombre de photon mis en jeu dans le schéma d'ionisation,  $\beta_{2n}$  est le paramètre d'anisotropie et  $P_{2n}$  le polynôme de Legendre (voir annexe C). Pour se fixer une idée, lors d'un processus à  $n = 1$  photon si  $\beta_2 = 2$  cela implique que la distribution est parallèle à l'axe de polarisation, si  $\beta_2 = -1$  alors la distribution est perpendiculaire à l'axe de polarisation de l'impulsion laser. Si la valeur de  $\beta_2$  est proche de zéro alors la distribution angulaire est isotrope (voir annexe C).

Pour l'analyse des spectres ci dessous :  $n = 2$  avec une ionisation à 201.2 nm et  $n = 4$  à 403 nm. Le tableau 2.2 liste la valeur des paramètres  $\beta_{2n}$  obtenus en ajustant avec l'équation 2.3 les distributions angulaires de photoélectrons des images de la figure 2.8. On remarque que la valeur de  $\beta_2$  pour les images à 201.2 nm est proche de zéro, synonyme d'une distribution angulaire relativement isotrope. A l'inverse on remarque que la valeur de  $\beta_2$  pour l'image à 403 nm est proche de 2 et donc que la distribution est dans l'axe de polarisation du laser. Ces distributions sont le reflet des géométries des états peuplés lors de l'ionisation (de la géométrie de la fonction d'onde électronique), mais aussi des interférences entre les ondes partielles de photoélectrons de différents moments cinétiques ou géométries. Lors de l'ionisation à 201.2 nm, l'électron est excité dans une orbitale de symétrie  $s$  (cas hydrogénoïde), on s'attendrait donc à obtenir une distribution piquée le long de la polarisation du laser puisque le moment cinétique depuis cet état est  $l=1$ . La distribution presque isotrope obtenue peut donc s'expliquer, par exemple, par la superposition de deux contributions, l'une polarisée et l'autre non. En revanche à 403 nm, ne connaissant pas les états résonnants, il est difficile de conclure. L'interprétation de ces distributions angulaires nécessite des calculs théoriques de photoionisation. Cette revue permet de mieux comprendre les informations contenues dans ces distributions angulaires : [Reid 03].

$\beta_{2n}$	201.2 nm	403 nm	
	${}^2E_{3/2}$	${}^2E_{3/2}$	${}^2E_{1/2}$
$\beta_2$	$0.52 \pm 0.01$	$1.43 \pm 0.02$	$1.47 \pm 0.02$
$\beta_4$	$-0.03 \pm 0.01$	$0.33 \pm 0.02$	$0.47 \pm 0.02$
$\beta_6$	-	$0.23 \pm 0.03$	$0.30 \pm 0.03$
$\beta_8$	-	$0.01 \pm 0.03$	$0.12 \pm 0.03$

TABLE 2.2: Paramètres  $\beta$  des spectres de photoélectrons à 1 couleur

## 2.4 Photoélectrons : spectre à deux couleurs

Les spectres à deux couleurs résultent tous d'une excitation avec un photon à 201.2 nm puis d'une ionisation avec un ou deux photons sondes après un délai ajustable. Leur notation est donc  $1+n'$ . Pour toutes les images présentées ci-après, les fonds pompe et sonde ont été soustraits. Le fonds correspond à environ 3% du signal total à délai nul pour la pompe (201.2 nm), environ 8 % pour la sonde à 403 nm et quelques pourcents pour les signaux à 3xx nm.

### 2.4.1 Photoionisation $1+1'$ autour de 320 nm

La figure 2.11 représente des spectres de photoélectrons issus de  $\text{CH}_3\text{I}$  excité avec un photon pompe à 201.2 nm et ionisé à l'aide d'un photon sonde de longueurs d'onde 313, 322.8 et 346 nm. Ces derniers permettent d'ioniser le système par un processus en  $1+1'$ . Ces spectres ont été réalisés à des délais variables (400 fs à 2 ps) puis normalisés. Ils présentent beaucoup de similitudes du fait d'une énergie totale très proche (i.e 10.12 eV pour (a), 10 eV pour (b) et 9.74 eV pour (c)). On remarque que l'intensité relative des contributions ne varie pas en fonction du délai : elles suivent la même fonction de décroissance que l'ion parent de la figure 2.6. La particularité de ces spectres est la présence de contributions montrant le peuplement d'états vibrationnels de l'ion. La présence de ces états est discutée ci-après.

L'état origine (sans vibration) du fondamental de l'ion  $\text{X-}{}^2E_{3/2}$  domine les spectres. Ceci est cohérent avec la figure 2.8 (a) qui montre que lors d'une résonance avec l'état  $\text{B-6s}[2] 0_0^0$ , cet état est bien prédominant. Toutefois, dans tous les spectres de la figure 2.11 on remarque la présence de nombreuses autres contributions vibrationnelles. Ces autres bandes de plus faibles intensités sont observées et correspondent à un quantum d'énergie dans le mode d'oscillation (rocking) de symétrie e :  $\nu_6$  (106 meV/quantum - 859  $\text{cm}^{-1}$ ), le mode de déformation symétrique  $a_1$  :  $\nu_2$  (155 meV/quantum - 1254  $\text{cm}^{-1}$ ), et le mode de déformation antisymétrique (stretching) du méthyle de symétrie e :  $\nu_4$  (378 meV/quantum - 3053  $\text{cm}^{-1}$ ) [Strobel 94]. La figure 2.12 montre de manière artistique, mais rigoureuse, tous les modes normaux de vibration de  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . Une petite contribution correspondant à la combinaison de  $\nu_2 + \nu_4$  est observée à 313 nm. Les observations des modes explicités ci-dessus sont en parfait accord avec ceux observés par [Dobber 93] en utilisant un laser ns et quatre photons à 401.5 nm pour ioniser (voir figure 2.10). Sur la figure 2.11 l'attribution de la contribution aux environs de 9.9 eV est difficile du fait du manque de résolution de

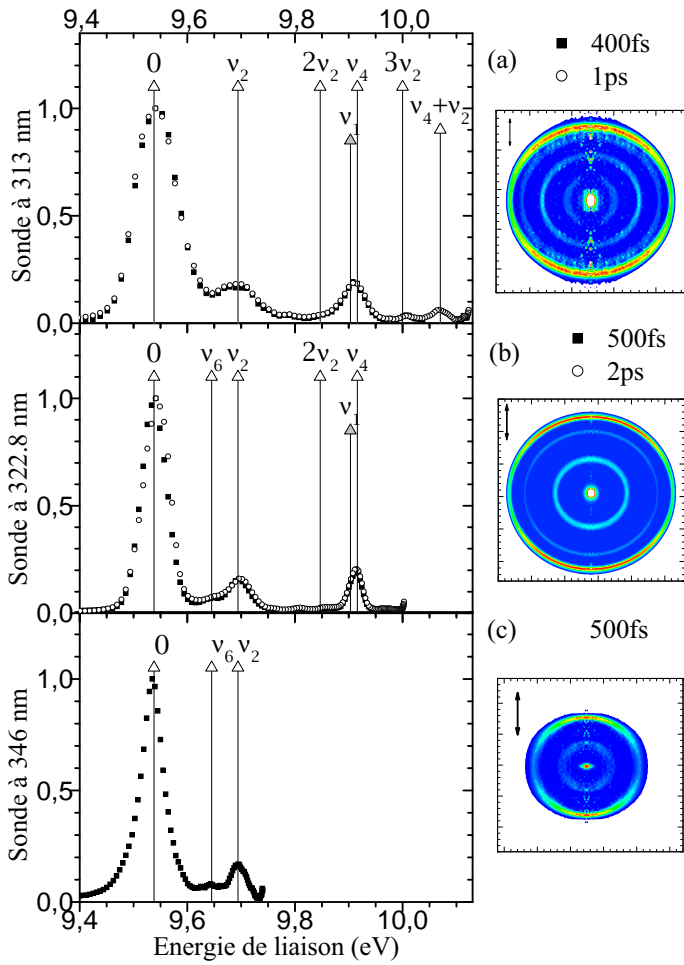


FIGURE 2.11: *Signal de photoélectrons à 2 couleurs en fonction de l'énergie de liaison avec une impulsion sonde centrée autour de (a) 313 nm avec un délai de 400 fs et 1 ps, (b) 322.8 nm avec un délai de 500 fs et 2 ps et (c) à 346 nm avec un délai de 500 fs. Pour chaque spectre l'image dont il est issu prise avec une tension  $V_{Rep} = -2 \text{ kV}$  sur  $2.10^5$  tirs laser.*

notre appareil, les modes  $\nu_1$  et  $\nu_4$  se situent exactement dans la même zone vers  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.37 \text{ eV}$ ) d'énergie de liaison du fondamental. Dobber *et al* ont assigné, avec une bien meilleure résolution, cette contribution comme étant le mode de vibration  $\nu_4$ . Nos spectres étant très ressemblants aux leurs sur plusieurs autres points, notre attribution sera donc celle-ci.

Le mode d'élongation de la liaison C-I, de symétrie  $a_1$ ,  $\nu_3$  ( $60 \text{ meV} - 478 \text{ cm}^{-1}$ ) est faible voir inexistant. Ce mode de vibration est observable sur des spectres REMPI [Samartzis 99, Hu 08] et ZEKE (Zero Electron Kinetic Energy) [Strobel 94] lors d'une photodissociation depuis la bande A. Cela signifie que lors d'une excitation vers cette bande, étant donné que la dissociation est rapide ( $\approx 70 \text{ fs}$  [Nalda 07]), la fuite de la fonction d'onde ayant peuplé cet état anti-liant  $\sigma^*$  est, elle aussi, très rapide. Une partie importante de celle-ci dissocie dans la durée de l'impulsion. Le mode  $\nu_3$  est donc visible puisque c'est le mode prépondérant lors de la brisure de la liaison C-I. À l'inverse lors d'une prédissociation, i.e lors d'une excitation vers la bande B, la portion de la fonction d'onde qui dissocie est très faible puisque ce temps de prédissociation est plus long. Il est donc normal de ne pas peupler ce mode de vibration par photoionisation depuis l'état B-6s[2].



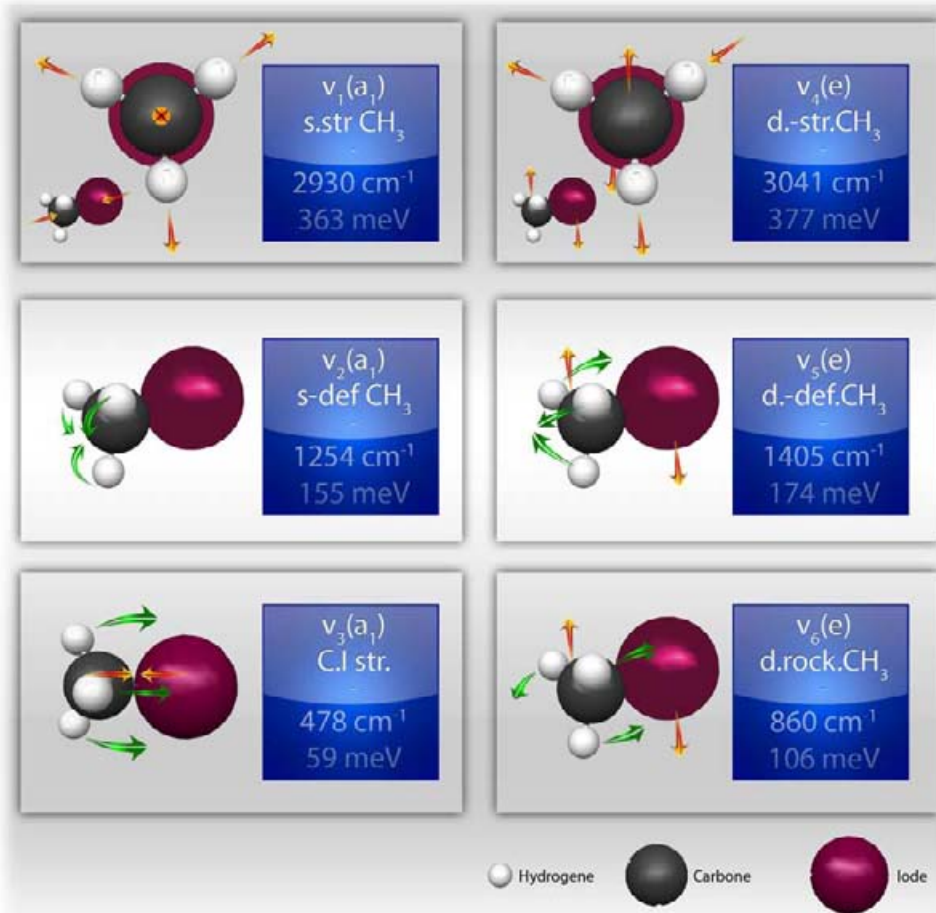


FIGURE 2.12: Modes normaux de  $CH_3I^+$  depuis [Urban 02]. Figure artistique originale réalisée par Julien Delaveaux

Nous avons vu précédemment que l'autoionisation pouvait jouer un rôle dans cette étude (voir figure 2.8 du paragraphe 2.3). L'énergie utilisée pour enregistrer les spectres 1+1' de la figure 2.11 est comprise entre 9.74 et 10.12 eV, soit entre les deux composantes spin-orbite  $^2E_{3/2}$  et  $^2E_{1/2}$  de l'ion  $CH_3I^+$ . Avec une absorption à un photon dans ces gammes d'énergie il est possible de peupler des états de Rydberg du neutre fortement excités des séries  $ns$ ,  $np\sigma$ ,  $np\pi$  et  $nd$  qui convergent toutes vers l'état de l'ion  $^2E_{1/2}$  [Chen 01]. N'ayant pas assez d'énergie pour atteindre cet état de l'ion situé à 10.165 eV, ces états ( $^2E_{1/2}$ ) $nl$  résonnants vont se désexciter par autoionisation spin-orbite et peupler une série d'états vibrationnellement excités de l'état électronique fondamental de l'ion  $X(^2E_{3/2})$ . Dans cette gamme d'énergie il est aussi possible d'atteindre des états de Rydberg vibrationnellement très excités avec un cœur ionique  $^2E_{3/2}$ , qui se désexcitent par autoionisation vibrationnelle vers l'état du fondamental de l'ion. Cependant les spectres de photoélectrons ne changeant pas en fonction de l'énergie du photon de sonde, on peut penser que l'autoionisation, qu'elle soit vibrationnelle ou de spin-orbite, ne joue pas un rôle majeur dans notre étude. Ici la photoinisation directe est le processus dominant.

### Distribution angulaire de photoélectrons 1+1'

La courbe utilisée pour ajuster la dépendance angulaire des images de la figure 2.11 est la même que pour les précédentes images, elle est définie par l'équation 2.3. Le tableau 2.3 donne les paramètres  $\beta_2$  et  $\beta_4$  de ces images aux trois différentes longueurs d'onde utilisées dans ce schéma d'ionisation. La composante correspondant au mode de vibration  $\nu_6$  n'est pas représentée ici, son signal étant trop faible. Pour la plupart des contributions, la distribution angulaire ne change pas drastiquement en fonction de la longueur d'onde. Par exemple, les trois distributions angulaires à  $(^2E_{3/2})$ ,  $\nu = 0$  (transition  $0_0^0$ ) sont proches, maximum le long de l'axe de polarisation et avec des minima à  $90^\circ$  et  $270^\circ$ . Comme prévu pour une vibration totalement symétrique  $\nu_2 = 1$  la distribution angulaire est analogue, bien que moins piquée à celle de l'état origine de la bande B  $(^2E_{3/2})0_0^0$ . La petite variation de  $\beta_2$  en fonction de la longueur d'onde est relativement faible et ne permet pas de dégager de tendance systématique.

L'énergie du photon sonde est suffisante pour peupler l'état  $(^2E_{3/2})$ ,  $\nu_4 = 1$  dans les spectres à 313 et 322.8 nm. Cependant dans ces deux cas, la distribution angulaire de cette contribution est différente de celle de  $\nu = 0$  et  $\nu_2 = 1$ . Il faut aussi noter que  $\nu_4$  n'étant pas un mode symétrique, avoir un  $\beta_2$  non parallèle à l'axe de polarisation du laser peut donc être cohérent. Le fait d'obtenir une valeur de  $\beta_2$  proche de zéro pour cette composante aux longueurs d'onde 322.8 et 313 nm est un indice supplémentaire pour assigner ce pic à  $\nu_4$  plutôt que le mode symétrique  $\nu_1$  qui aurait une distribution angulaire proche de celle de  $\nu = 0$  et  $\nu_2 = 1$ .



$\lambda_{\text{sonde}}(nm)$	bande origine		$\nu_2 = 1$		$\nu_4 = 1$		$\nu_2 = 1, \nu_4 = 1$	
	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_2$	$\beta_4$
346.0	$0.952 \pm 0.012$	$0.004 \pm 0.011$	$0.464 \pm 0.032$	$-0.133 \pm 0.034$	-	-	-	-
322.8	$1.350 \pm 0.008$	$0.249 \pm 0.006$	$0.674 \pm 0.011$	$-0.188 \pm 0.011$	$0.208 \pm 0.005$	$0.026 \pm 0.005$	-	-
313.0	$0.674 \pm 0.006$	$-0.025 \pm 0.008$	$0.325 \pm 0.030$	$-0.080 \pm 0.033$	$-0.025 \pm 0.032$	$-0.072 \pm 0.039$	$-0.350 \pm 0.016$	$-0.0312 \pm 0.020$

TABLE 2.3: Paramètres  $\beta$  des spectres de photoélectrons à 2 couleurs  $1+1'$ 

$\beta_{2n}$	$^2E_{3/2} - 0^0_0$	$^2E_{3/2}, \nu_4 = 1$	$^2E_{1/2} - 0^0_0$	$^2E_{1/2}, \nu_2 = 1$	Rydberg 7s	Rydberg 6p	$I^+ \ ^1D_2$
$\beta_2$	$0.789 \pm 0.006$	$0.677 \pm 0.029$	$0.702 \pm 0.016$	$0.846 \pm 0.025$	$0.457 \pm 0.027$	$0.579 \pm 0.008$	$1.131 \pm 0.015$
$\beta_4$	$0.141 \pm 0.007$	$-0.131 \pm 0.033$	$-0.009 \pm 0.019$	$-0.119 \pm 0.028$	$0.061 \pm 0.033$	$-0.106 \pm 0.008$	$0.325 \pm 0.016$
$\beta_6$	$0.083 \pm 0.007$	$0.007 \pm 0.036$	$0.062 \pm 0.020$	$0.013 \pm 0.030$	$0.008 \pm 0.035$	$0.000 \pm 0.010$	$0.532 \pm 0.019$
$\beta_8$	-	-	-	-	-	-	$0.016 \pm 0.019$

TABLE 2.4: Paramètres  $\beta$  des spectres de photoélectrons à 2 couleurs  $1+2'$

### 2.4.2 Photoionisation 1+2' à 403 nm

La figure 2.13 représente un spectre de photoélectron 1+2' avec  $\lambda_{\text{pompe}} = 201.2 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{sonde}} = 403 \text{ nm}$  à un délai de 300 fs (soit en dehors du temps de corrélation-croisée). A ce délai, et comme pour les délais proches de zéro de la figure 2.11, les photoélectrons récoltés sont issus de la molécule parent  $\text{CH}_3\text{I}$ . Pour des délais plus importants, des composantes issues de photoélectrons émis des fragments apparaissent, ceci fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre consacré aux photoélectrons.

L'énergie totale reçue par le système est la même que pour une excitation à quatre photons de 403 nm ou deux à 201.2 nm (*i.e.* 12.3 eV). Le spectre attendu devrait ressembler au spectre de la figure 2.8 (b). Cependant la structure de ce spectre ressemble aussi au schéma d'excitation à deux couleurs 1+1' de la figure 2.11 avec des composantes  $\nu_2 = 1$  et  $\nu_4 = 1$ , où la résonance avec le premier état de Rydberg joue un rôle prépondérant. (On remarquera que les composantes sont moins bien différenciées, ceci à cause d'une résolution moins bonne sur ces spectres puisque la tension du répulseur est maintenant de -4.5 kV.). Ceci finit de prouver l'hypothèse selon laquelle le spectre de la figure 2.8 (b) est un spectre où les schémas d'ionisation dominants ne sont pas le schémas 2+2 mais plutôt une ionisation VUV. Les figures représentant des spectres de photoélectrons à deux couleurs présentent donc une résonance avec l'état B-6s[2] alors qu'à une couleur cela n'est pas évident.

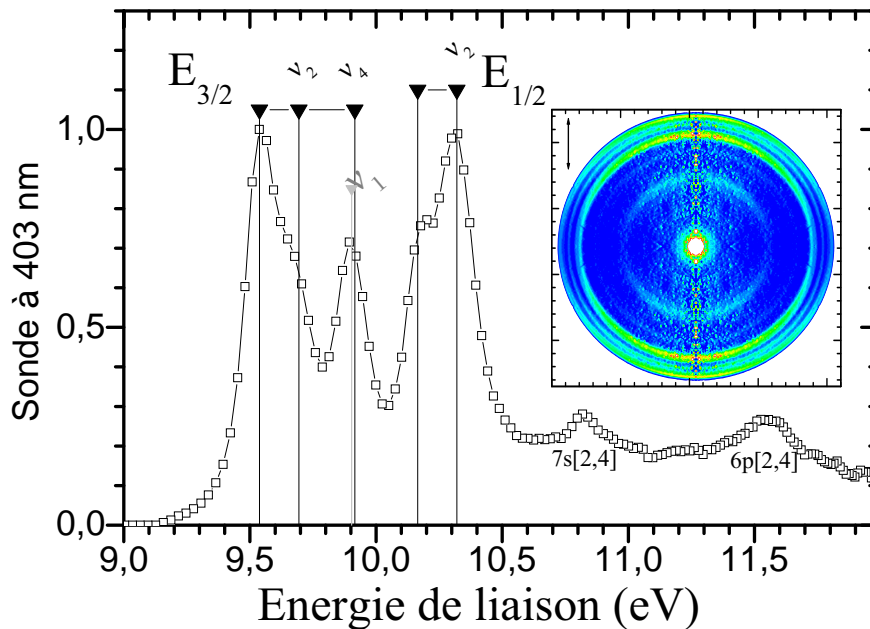


FIGURE 2.13: *Signal de photoélectrons à 2 couleurs en fonction de l'énergie de liaison avec une impulsion sonde centrée autour de 403 nm. L'image dont il est issu est prise avec un tension  $V_{\text{Rep}} = -4.5 \text{ kV}$ ,  $2.10^5$  tirs laser et à un délai de 300 fs.*

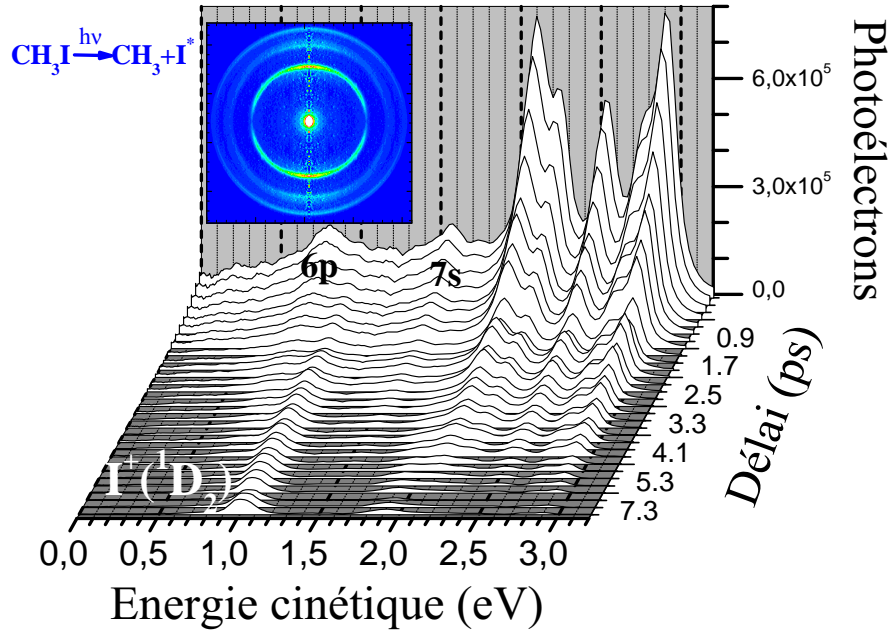


FIGURE 2.14: Signaux de photoélectrons à 2 couleurs en fonction de l'énergie cinétique des électrons collectés, avec une impulsion sonde centrée autour de 403 nm. Les images sont enregistrées pour une tension  $V_{Rep} = -4$  kV, 50000 tirs laser et sur une plage de délais allant de 0 à 8 ps.

### Distribution angulaire de photoélectrons 1+2'

La distribution angulaire de ces images au schéma d'excitation 1+2' est décrite par l'équation 2.3 jusqu'au paramètre  $\beta_6$ . Les paramètres de l'ajustement sont dans le tableau 2.4 et montrent, tout comme le tableau 2.3, des distributions alignées le long de l'axe de polarisation du laser, soit des minima à  $90^\circ$  et  $270^\circ$ .

### 2.4.3 Photoionisation 1+2' à 403 nm dépendante du temps

#### Empreintes Rydberg

La figure 2.14 représente les spectres de photoélectrons à deux couleurs en fonction du délai, avec une impulsion pompe à 201.2 nm et une impulsion sonde à 403 nm. Le schéma est donc du REMPI 1+2' avec une énergie totale de 12.3 eV. La figure 2.13 est le spectre de photoélectrons issu de la même expérience au délai de 300 fs. L'axe des abscisses de la figure 2.14 représente désormais l'énergie cinétique de l'électron où :  $E_{cinétique}(e^-) = nh\nu - E_{liaison}$ . Cet axe des abscisses est préféré puisque certaines des contributions sont issues des fragments.

Les structures visibles sur la figure 2.13 ont toutes été discutées ci-dessus, à l'exception de deux bandes à  $E_{cinétique}(e^-) = 0.78$  et  $1.52$  eV ( $E_{liaison} = 11.53$  et  $10.79$  eV sur la figure 2.13). Ces deux contributions ont déjà été observées par [Dobber 93] dans des expériences REMPI nanosecondes, et assignées comme étant les états de Rydberg hautement excités (à 9.23 eV) relaxant dans la durée de l'impulsion sonde sur les états  $6p[2](^2E_{3/2})$  (7.24

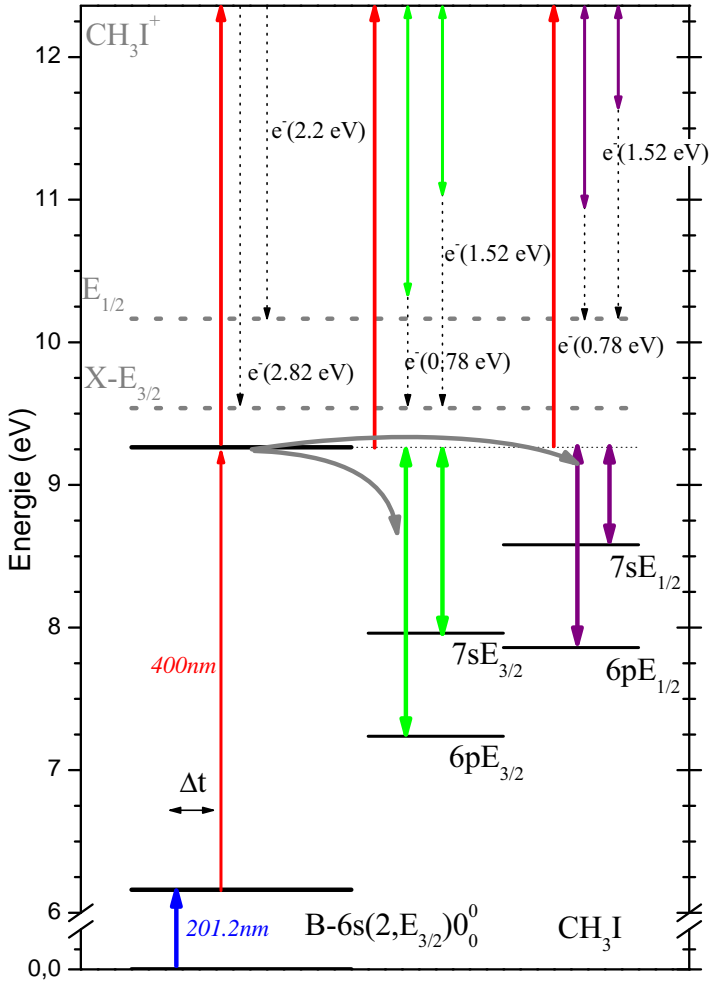


FIGURE 2.15: Schéma des différents états électroniques du neutre et de l'ion mis en jeu dans le processus de double excitation

eV),  $6p[4](^2E_{1/2})$  (7.96 eV) et  $7s[2](^2E_{3/2})$  (7.87 eV),  $7s[4](^2E_{1/2})$  (8.59 eV) suivies par une ionisation à un photon supplémentaire de sonde. Le schéma de cette ionisation indirecte est détaillé sur la figure 2.15. L'énergie interne du système ne change pas durant le processus de relaxation : l'énergie électronique de l'état doublement excité à 9.23 eV est convertie en énergie rovibrationnelle dans les états 6p et 7s.

Ce processus laisse environ 1.99 et 1.27 eV d'énergie rovibrationnelle dans les états  $6p[2]$  et  $7s[2]$  et 1.36 et 0.64 eV dans l'état  $6p[4]$  et  $7s[4]$ . Par définition depuis des états de Rydberg, le facteur de Franck-Condon est maximal pour  $\Delta\nu_i = 0$ , ceci implique que cette énergie vibrationnelle reste inchangée dans l'ion. C'est la raison pour laquelle seulement deux pics relativement larges sont visibles (le schéma 2.15 décrit ce processus). Une formule simple permet de trouver l'énergie de ces contributions :  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = nh\nu - E_{\text{rovibrations}} - E_{\text{IP}}$  où  $nh\nu$  correspond à l'énergie reçue par le système, ici 12.3 eV,  $E_{\text{rovibration}}$  est l'énergie rovibrationnelle des différents états de Rydberg hautement excités et  $E_{\text{IP}}$  est l'énergie des deux seuils d'ionisation (i.e 9.538 et 10.16 eV).

Une question fondamentale est de savoir pourquoi nous ne voyons pas d'autre contributions provenant par exemple des états de Rydberg 7p et 8s. Depuis ces états 7p et 8s, l'énergie de liaison serait de 1.11 et 0.830 eV, par rapport au seuil d'ionisation  $\text{CH}_3\text{I}^+(\text{X})$ ,

$^2E_{3/2}$ ). Ce qui représente une énergie cinétique de photoélectrons de 1.96 et 2.25 eV. Malheureusement ces contributions, si présentes, sont masquées par des photoélectrons produits par ionisation directe. Cependant, une relaxation vers ces états est possible et à déjà été vue dans des expériences de [Wang 09] qui utilisent trois photons à 800 nm pour ioniser depuis l'état B-6s[2]. (Nous proposons donc de réassigner les pics 2 et 3 de leur spectres. CH<sub>3</sub> est excité avec deux photons à 800 nm sur le même état que dans nos travaux à 9.23 eV et relaxe vers ces états  $7p$  et  $8s$ ). Plus d'expériences sur ces états de Rydberg en modifiant la longueur d'onde de l'impulsion sonde par exemple, seraient nécessaires pour complètement caractériser ces processus de relaxation déjà observés dans l'azulène [Blanchet 08].

La figure 2.16 (a) représente la dépendance temporelle des contributions correspondant à la photoionisation depuis l'état de Rydberg  $7s$  avec  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 1.49 \text{ eV}$  et de la composante  $^2E_{3/2}$ ,  $\nu_1 = 1$  avec  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 2.43 \text{ eV}$ . Le temps de décroissance trouvé grâce à l'ajustement de cette courbe avec une exponentielle décroissante est de  $1.106 \pm 0.03 \text{ ps}$  pour  $R_{7s}$  et de  $1.06 \pm 0.03 \text{ ps}$  pour  $\nu_1 = 1$ . Ceci est en accord avec le temps de décroissance de l'ion parent (figure 2.6) de  $1.31 \pm 0.07 \text{ ps}$ . Nous retrouvons donc bien une signature de ce processus en étudiant les spectres de photoélectrons.

### Photoionisation 1+2' à 403 nm dépendante du temps : ionisation du fragment d'iode

La figure 2.14 montre l'apparition de deux signaux à 1.016 et 1.923 eV en fonction de l'augmentation du délai, alors que tous les autres décroissent. Ceux ci sont des photoélectrons issus du fragment d'iode. Une fois que la photodissociation a eu lieu, les fragments peuvent à leur tour être ionisés. En règle générale, l'ionisation des fragments n'est pas chose aisée puisque leur potentiel d'ionisation est élevé et l'énergie restante pour produire cette ionisation n'est que celle des photons sondes. Toutefois, l'impulsion sonde à 403 nm amplifie l'ionisation de l'iode grâce à une résonance à 3 photons, on a donc du REMPI 3+1 sur un atome. C'est ce dont nous allons parler dans la suite de cette partie.

Les états de Rydberg de l'iode ont généralement cette notation :  $(^S L_{J_c})nl[K]_J$ . Ici,  $(^S L_{J_c})$  décrit le coeur ionique avec le spin, le moment angulaire orbital et le moment cinétique total  $S_c$ ,  $L$  et  $J_c$  respectivement.  $l$  est le moment angulaire orbital de l'électron de Rydberg,  $K$  est le moment angulaire total moins le moment le spin de cet électron de Rydberg et  $J$  est le moment cinétique total.

L'état fondamental de l'ion  $I^+$ ,  $\dots 5s^2 5p^4$ , mène à 5 structures fines de l'ion :  $^3P_2$  à  $84295 \text{ cm}^{-1}$  (10.45 eV),  $^3P_0$  à  $90743 \text{ cm}^{-1}$  (11.25 eV),  $^3P_1$  à  $91382 \text{ cm}^{-1}$  (11.33 eV),  $^1D_2$  à  $98022 \text{ cm}^{-1}$  (12.15 eV), et  $^1S_0$  à  $113796.4 \text{ cm}^{-1}$  (14.11 eV) par rapport à l'état fondamental du neutre I ( $^2P_{3/2}$ ). Une excitation à trois photons de 403 nm mène à des états de Rydberg avec  $n$  pairs et à une énergie de  $74400 \text{ cm}^{-1}$  (avec une largeur de bande de  $250 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les transitions :

- $(^3P_1)6d[1]_{1/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$  à  $74425 \text{ cm}^{-1}$
- $(^1D_2)5d[1]_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$  à  $74632 \text{ cm}^{-1}$
- $(^3P_1)5d[1]_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$  à  $74587 \text{ cm}^{-1}$

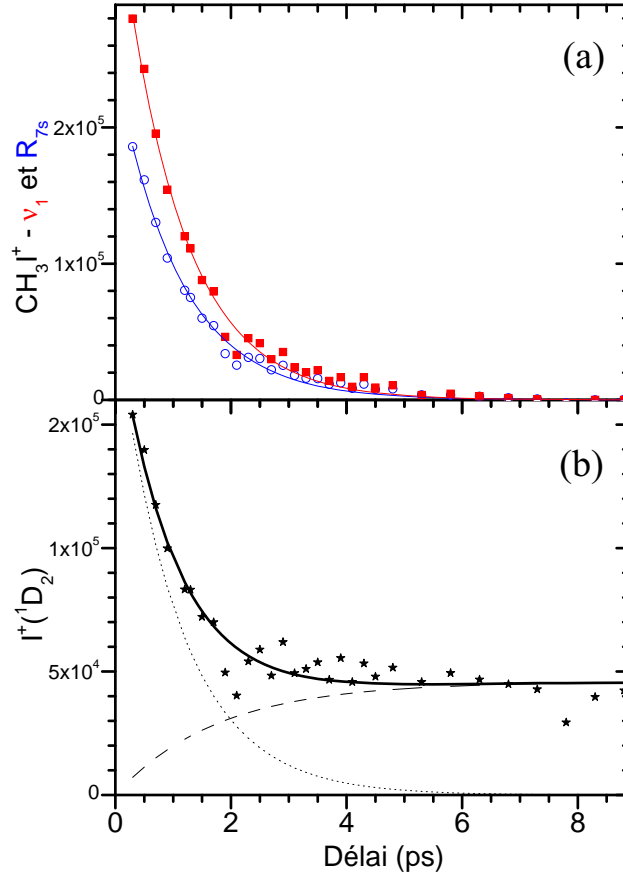


FIGURE 2.16: **(a)** : Signal de photoélectrons à 2 couleurs en fonction du délai. Signaux de la figure 2.13 ajustés par une exponentielle décroissante. Les points bleus correspondent à la photoionisation depuis l'état de Rydberg  $7s$  avec  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 1.49$  eV, les points rouges correspondent au signal de la composante  ${}^2E_{3/2}$ ,  $\nu_1 = 1$  avec  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 2.43$  eV. **(b)** : Dépendance temporelle du signal de la bande  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 1.016$  eV, correspondant à l'ionisation de  $I^* \rightarrow I^+(\text{}^1D_2)$ .

sont accessibles. Les deux contributions apparaissant sur la figure 2.14 sont identifiées comme étant l'ionisation de  $I^*$  excité par REMPI 3+1 produisant  $I^+(\text{}^1D_2)$  à 1.103 eV et  $I^+(\text{}^3P_1)$  à 1.923 eV.

La dépendance temporelle du signal d'iode de la figure 2.16 (b) émis à  $E_{\text{cinétique}}(e^-) = 1.016$  eV, correspondant à l'ionisation de  $I^* \rightarrow I^+(\text{}^1D_2)$  est ajustée par l'équation :

$$S(\Delta t) = b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_c}} + c_0 \left( 1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_{\text{Iode}}}} \right) \quad (2.4)$$

Le temps de montée de l'iode,  $T_{\text{Iode}} = 1.76 \pm 0.3$  ps, est en accord avec le temps de décroissance de l'état B-6s[2] du parent.

Il faut noter qu'aucune contribution provenant de l'ionisation du fragment  $\text{CH}_3$  n'a été observée, cette ionisation nécessiterait 4 photons à 403 nm et produirait des photo-

électrons avec une énergie cinétique d'environ 2.47 eV.

Les paramètres  $\beta_{2n}$  de la distribution angulaire de la composante produisant  $I^+$  ( $^1D_2$ ) sont donnés dans la dernière colonne du tableau 2.4. On remarque que cette contribution est très piquée le long de l'axe de polarisation du laser comme attendue pour une ionisation à 4 photons. Nous notons également qu'il n'y a pas de signature de l'ionisation du fragment d'iode dans son état fondamental ; la prédissociation ne mène qu'à l'iode spin-orbitalement excité. Cela sera confirmé dans le chapitre suivant traitant de la dynamique des fragments issus de cette prédissociation.

## 2.5 Conclusions et perspectives

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la dynamique de photoionisation de l'iodure de méthane lorsqu'il est excité (ou non d'ailleurs) dans l'état  $B-6s[2] 0_0^0$  ainsi que la dynamique de prédissociation via cet l'état.

La collecte du signal d'ions en fonction du temps nous apporte une information fondamentale qui est la durée de vie de cet état :  $1.31 \pm 0.07$  ps. Si cette information était déjà connue avant [Owrutsky 94, Wei 07, Wang 09] notre expérience permet de réduire la barre d'erreur (voir figure 2.7).

La cartographie de vecteurs vitesses de photoélectrons fournit des informations sur l'énergie cinétique de ces derniers ainsi que leurs distributions angulaires. L'étude des spectres de photoélectrons à différentes longueurs d'onde permet de comprendre la dynamique de relaxation de la molécule et facilite l'indentification des spectres à deux couleurs. L'ionisation à un photon, à 201.2 nm, depuis le premier état de Rydberg est assez facile à comprendre puisque la symétrie de cet état de Rydberg,  $^2E_{3/2}$ , est conservée dans l'ion (figure 2.8(a)) ; le schéma REMPI est en 1+1. En revanche, le spectre à 403 nm est plus compliqué et nous montre que le schéma 2+2 qui paraît le plus logique n'est pas celui qui est majoritaire. Des schémas 3+1 et surtout non résonnant (VUV) rendent mieux compte des phénomènes qui se produisent et expliquent la prépondérance de la géométrie  $^2E_{1/2}$  de l'ion ((figure 2.8(b)). La décroissance du signal de photoélectrons collecté en fonction du temps est en bon accord avec le temps de décroissance mesuré sur le signal d'ions. De plus, deux schémas d'excitation REMPI 3+1 sur l'atome d'iode ont été observés, ce qui a permis de remarquer un temps de montée cohérent avec la durée de vie de l'état  $B-6s[2,^2E_{3/2}]0_0^0$  du parent.

Un phénomène tout à fait intéressant se produit lors de cette étude, on observe la présence d'empreintes Rydberg. Ces dernières sont le signe d'une relaxation d'un état doublement excité peuplé en 1+1', que nous n'avons pas identifié, vers des états de Rydberg moins énergétiques ( $6p$  et  $7s$ ). La particularité de ce phénomène est de n'être sensible qu'à l'énergie électronique. Cela est lié aux règles de transition  $\Delta\nu_i = 0$ , l'énergie vibrationnelle est donc conservée dans l'ion.

En ce qui concerne la distribution angulaire de photoélectrons, une étude théorique du processus de photoionisation plus poussée permettrait une meilleure compréhension des processus mis en jeu. Alors qu'un calcul détaillé des processus dynamiques dans ces états à fort couplage spin orbite est compliqué, l'ionisation amplifiée en passant par des états résonnants (REMPI) permet de simplifier le problème à un système à un électron dans un pseudo potentiel ionique. Ces calculs nous permettrait de valider de manière définitive les hypothèses faites pour décrire nos spectres.

Nous allons voir dans le chapitre suivant que l'analyse des photofragments donne accès à des informations complémentaires à celles issues des spectres de photoélectrons. Le prochain chapitre permet donc une meilleure compréhension des mécanismes de relaxation de cette molécule lorsqu'elle est excitée dans son premier état de Rydberg.



# Chapitre 3

## CH<sub>3</sub>I, dynamique de prédissociation de l'état B-6s[2]. Etude résolue en temps des fragments.

Le chapitre précédent aborde la spectroscopie de photoélectrons. Ici nous nous attachons à discuter des fragments issus de la dissociation de l'iodure de méthyle, notamment lorsque celui-ci est excité dans son premier état de Rydberg. Lors de cette prédissociation depuis l'état B-6s[2] les fragments produits sont l'iode, spin-orbitalement excité, et CH<sub>3</sub> dans son état électronique fondamental avec différents quanta de vibration. La distribution en énergie cinétique de ces fragments en discriminant les différents quanta de vibration pour CH<sub>3</sub>, a été mesurée. Ces observations sont faites en variant la longueur d'onde de sonde pour amplifier la probabilité d'ionisation des fragments CH<sub>3</sub> en fonction du quantum de vibration du mode parapluie considéré (REMPI). Les travaux présentés ci-après seront comparés aux résultats récents de l'équipe de Banares à Madrid [[Gitzinger 10](#)].

Cette étude a pour objectif de former, et caractériser, un paquet d'ondes vibrationnel du mode parapluie ( $\nu_2$ ) dans CH<sub>3</sub> dans le but de préparer des expériences ENLOS (Extreme Non Linear Spectroscopy) au laboratoire CELIA (ce sujet est traité dans la deuxième partie du manuscrit).

Dans tout ce chapitre les polarisations pompe et sonde sont parallèles sauf si mentionné.

### Choix de la longueur d'onde

Comme développé dans l'introduction du chapitre précédent, seul le niveau  $\nu = 0$  de l'état 6s-[2] est peuplé par un photon pompe à 201.2 nm. Les longueurs d'onde sondes sont sélectionnées pour ioniser les fragments de méthyle sélectivement en fonction de leurs énergies internes (voir figure 3.1), pendant que le fragment d'iode est ionisé à l'aide de quatre photons à 403 nm (3+1). Avec cette longueur d'onde ( $3 \times h\nu_{403 \text{ nm}} = 74400 \text{ cm}^{-1}$ ) sont possibles les transitions (voir partie droite de la figure 3.2) :

- (<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)6d[1]<sub>1/2</sub> ← <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> à 74425 cm<sup>-1</sup>
- (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)5d[1]<sub>3/2</sub> ← <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> à 74632 cm<sup>-1</sup>
- (<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)5d[1]<sub>3/2</sub> ← <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> à 74587 cm<sup>-1</sup>

Nous n'avons pu définir laquelle est prépondérante.

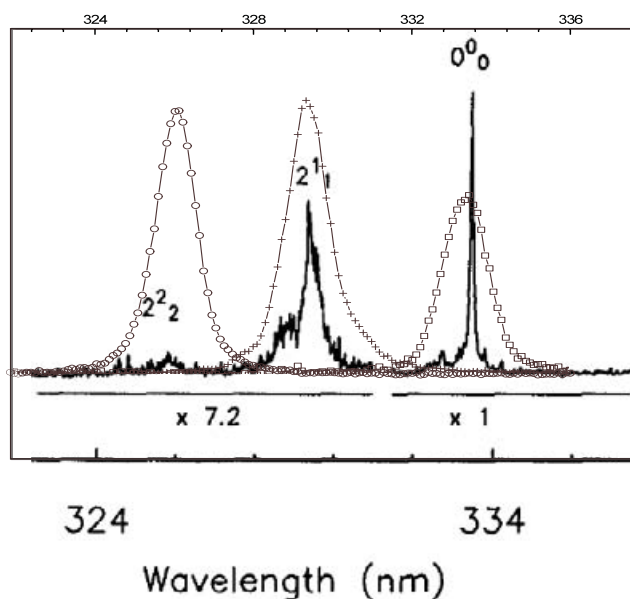


FIGURE 3.1: Spectre REMPI  $\text{CH}_3$  2+1 via l'état de Rydberg  $3p_z$   $^2A_2''$ . Nos spectres d'impulsion sonde à 333.5 (carrés gris), 329.5 (croix grises) et 326.1 nm (ronds gris) sont superposés aux spectres REMPI 2+1 de [Loo 88]

Le fragment  $\text{CH}_3$  est produit dans son état électronique fondamental  $2p_z$   $^2A_2''$  et sondé par du REMPI 2+1 via l'état de Rydberg  $3p_z$   $^2A_2''$ . La longueur d'onde de sonde est accordée sur la résonance  $0_0^0$  à deux photons à 333.45 nm pour ioniser le mode ( $\nu_1 = 0$  et  $\nu_2 = 0$ ) (sachant que  $\nu_1$  est le mode d'élongation C-H,  $\nu_2$  est le mode parapluie), à 329.5 nm pour sonder le mode ( $\nu_1 = 0$  et  $\nu_2 = 1$ ) par la transition  $2_1^1$ , à 326.1 nm pour sonder le mode ( $\nu_1 = 0$  et  $\nu_2 = 2$ ) par la transition  $2_2^2$  et à 322.8 nm pour le mode ( $\nu_1 = 0$  et  $\nu_2 = 3$ ) par la transition  $2_3^3$  [Loo 88, Hudgens 83]. Ceci est résumé sur la figure 3.2 où les niveaux électroniques mis en jeu sont schématisés et dans le tableau 3.1. La figure 3.1 montre bien que malgré une largeur spectrale d'impulsion sonde d'environ  $170 \text{ cm}^{-1}$ , la sélectivité par résonance est possible. Nos spectres ont une largeur suffisante pour exciter tout le profil de la tête de bande Q qui contient tous les niveaux rotationnels de chaque spectre du mode parapluie. De plus, la durée de nos impulsions, de l'ordre de 200 fs, est suffisamment courte pour concurrencer la prédissociation de  $\text{CH}_3$  en  $\text{CH}_2 + \text{H}$  lorsque celui-ci est excité sur l'état de Rydberg  $3p_z$   $^2A_2''$ . C'est cette dissociation qui explique la décroissance du signal REMPI en fonction du mode parapluie observé en nanoseconde sur la figure 3.1. Cependant cette largeur de bande possède aussi un inconvénient puisque d'autres modes de vibrations peuvent aussi être sondés. En effet, à 333.5 nm l'élongation symétrique  $1_1^1$  et l'élongation asymétrique  $3_1^1$  sont aussi détectées puisque le REMPI 2+1 de ces deux composantes apparaît à deux photons de 333.9 nm [Fu 05].

REMPI (2+1) via $3p_z \ ^2A_2''$ de $CH_3$	$0_0^0$	$2_1^1$	$2_2^2$	$2_3^3$
$\lambda$ (nm)	333.45	329.5	326.1	322.8

TABLE 3.1: Longueur d'onde du REMPI 2+1 de  $CH_3$  pour la tête de bande Q via l'état de Rydberg  $3p_z \ ^2A_2''$

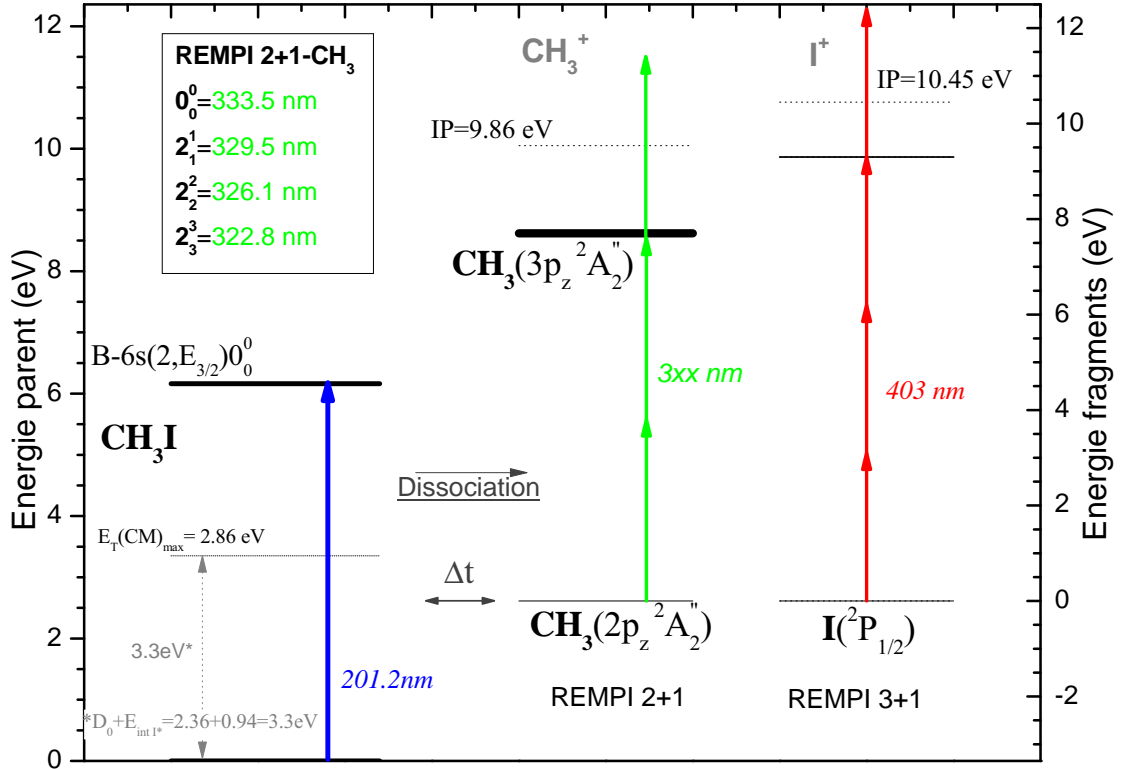


FIGURE 3.2: Niveaux d'énergie mis en jeu dans l'ionisation des fragments. La flèche bleue représente le photon d'excitation à 201.2 nm, les flèches vertes les longueurs d'onde mises en jeu dans l'ionisation sélective (REMPI 2+1) du fragment méthyle et les flèches rouges des photons à 403 nm mis en jeu dans l'ionisation REMPI 3+1 de  $I^*$ .

### 3.1 Signaux d'ions dépendant du temps, parents et fragments

Le figure 3.3 représente les signaux d'ions du parent et des fragments enregistrés en fonction du temps. La discrimination des fragments s'effectue grâce au temps de vol et le signal est collecté depuis l'écran de phosphore par l'intermédiaire d'une capacité. Tous les ions d'une masse donnée sont récupérés sans discrimination énergétique ou angulaire. La figure 3.3 (a) montre le temps de décroissance de l'ion parent  $CH_3I^+$  ionisé avec une impulsion sonde centrée à 403 et 333.5 nm. Cette figure a déjà été évoquée dans le chapitre précédent (voir la section 2.2 et a un temps de décroissance de  $1.31 \pm 0.07$  ps. À des temps courts, ces transitoires pour  $I^+$  et  $CH_3^+$  proviennent de deux composantes. Proche du zéro, le transitoire est semblable au parent, dû à l'ionisation dissociative, alors qu'à temps

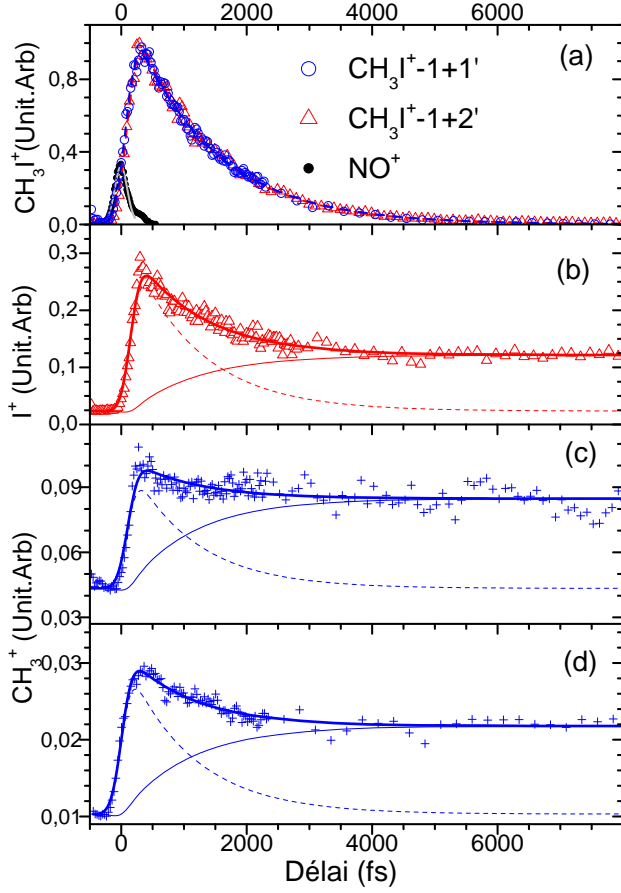


FIGURE 3.3: Signaux d'ions enregistrés en fonction du temps, après excitation du système dans l'état  $\text{B-6s}[2]0_0^0$  : (a) du parent  $\text{CH}_3\text{I}^+$  avec une impulsion sonde centrée à 403 nm (triangles rouges) et 333.5 nm (cercles bleues). Le temps de corrélation-croisée est déterminé par la photoionisation de  $\text{NO}$ . (b)  $\text{I}^+$  produit avec une impulsion sonde à 403 nm.  $\text{CH}_3^+$  produit avec une impulsion (c) à 333.5 nm (REMPI via  $0_0^0$ ) et (d) à 329.5 nm (REMPI via  $2_1^1$ )

long on voit l'émergence d'un plateau. En effet, proche du zéro, l'ionisation dissociative (processus en  $1+2'$  ou  $1+3'$ ) est forte puisque l'intensité de la sonde est importante pour satisfaire le REMPI  $2+1$  (entre 5 et 35  $\mu\text{J}$  typiquement). La molécule parent s'ionise en se dissociant avec des seuils à,  $\text{CH}_3^+ + \text{I}$  :  $12.248 \pm 0,003$  eV [Bodi 09] et  $\text{CH}_3 + \text{I}^+$  :  $12.82 \pm 0.02$  eV [Locht 10]. La montée douce à temps plus important finissant par un plateau est attribuée à l'ionisation des fragments pré-dissociés depuis l'état  $\text{B-6S}[2] 0_0^0$  excité à 201.2 nm ; c'est le phénomène pour lequel nous avons sélectionné nos longueurs d'ondes de sondes. Les scans d'ions des fragments sont ajustés par l'équation ci dessous :

$$S_{\text{Fragments}^+}(t) = a_0 + (1 + \text{erf}(\phi(\Delta t, T_e))) \times \left[ b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} \right] + (1 + \text{erf}(\phi(\Delta t, T_r))) \left[ c_0 \left( 1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_r}} \right) \right] \quad (3.1)$$

avec  $\Delta t = t - t_0$  où  $t_0$  est le décalage par rapport au délai nul défini par la corrélation-croisée,  $T_e$  le temps de décroissance de l'ion parent et  $T_r$  le temps de montée des fragments. Dans cette équation la fonction d'erreur  $\phi(\Delta t, T)$  est définie comme suit :

$$\text{erf}\phi(\Delta t, T) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{T_{cc}} \left( \Delta t - \frac{T_{cc}^2}{8 \ln 2 \times T} \right) \quad (3.2)$$

Si  $c_0 = 0$  alors la courbe d'ajustement ne prend en compte que l'ionisation dissociative, par contre si  $b_0 = 0$  alors l'équation n'ajustera que l'apparition des fragments au cours

de la prédissociation. L'hypothèse la plus évidente est  $T_e = T_r$  (durée de vie du premier état de Rydberg de  $CH_3I$ ). Ces deux composantes issues des courbes d'ajustement sont représentées sur les scans (b), (c) et (d) de la figure 3.3 l'une en pointillés, l'autre en traits pleins.

Le temps de corrélation-croisée  $T_{cc}$  est fixé à la valeur mesurée de  $300 \pm 50$  fs, ainsi que le délai zéro, par l'ionisation non-résonante de NO. Les paramètres obtenus par ces courbes d'ajustements dans le cadre de cette hypothèse, sont récapitulés dans le tableau 3.3. Tous les temps de montées sont légèrement inférieurs ( $\sim 1.07$  ps) à la valeur du temps de décroissance du parent ( $\sim 1.31$  ps). Cependant, nous verrons dans la partie suivante que si l'on ne sélectionne que les fragments neutres issus de la prédissociation pour effectuer ce type d'ajustement, alors les résultats sont bien différents. En effet, lorsque nous collectons le signal d'ions par ces expériences, nous collectons aussi les ions émis par ionisation dissociative, ce qui a tendance à modifier les temps de montée.

## 3.2 Cartographie de vecteurs vitesses des fragments $I^+$ et $CH_3^+$

La figure 3.4 représente des images des photofragments d'iode et de méthyle enregistrées à un délai de 8 ps, soit une fois que toutes les molécules excitées dans le premier état de Rydberg ont dissocié. De toutes ces images, les fonds issus de la pompe seule ainsi que de la sonde seule ont été soustraits et toutes ces images sont symétrisées. Cette figure montre aussi des coupes des images reconstruites grâce à la transformation inverse d'Abel. Nous avons vu lors du chapitre précédent que lorsque l'iodure de méthyle était excité avec un photon à 201.2 nm, soit une énergie totale de 6.16 eV, un couplage avec des états dissociatifs de la bande A est possible. Cela mène à  $CH_3 + I$  ou à  $CH_3 + I^*$ . Le bilan d'énergie s'écrit :

$$E_T = h\nu - D_0 - E_{\text{Interne } CH_3} - E_{\text{Interne } I} \quad (3.3)$$

Si l'on considère que  $h\nu$  est l'énergie du photon pompe et que  $D_0$  est l'énergie de la liaison C-I, dont la valeur est  $D_0 = 2.36$  eV [Van Den Brom 03], alors l'énergie translationnelle disponible est de 3.8 eV si les fragments sont tous deux dans leur état fondamental. Nous avons vu précédemment que l'iode est dans son état spin-orbitalement excité (voir figure 2.14), soit 0.94 eV d'énergie interne, l'énergie translationnelle disponible sera donc de 2.86 eV si  $E_{\text{Interne } CH_3} = 0$ . Ceci est représenté sur la partie gauche de la figure 3.2.

Sur les images de  $CH_3^+$  (b), (c) et (e) de la figure 3.4 on remarque un motif central, celui-ci provient de l'ionisation dissociative avec laquelle les fragments ionisés sont émis sans énergie cinétique. A l'inverse, lorsque l'on ionise sélectivement un fragment avec une longueur d'onde résonnante, image (a)  $CH_3^+$  et (d)  $I^+$  de la figure 3.4, ce motif n'est pas présent.

### 3.2.1 Distribution angulaire des photofragments à 8 ps

La transition depuis l'état fondamental du parent jusque l'état B-6s[2] est perpendiculaire. En effet dans le groupe de symétrie  $C_{3v}$ , l'état fondamental est de symétrie  $A_1$

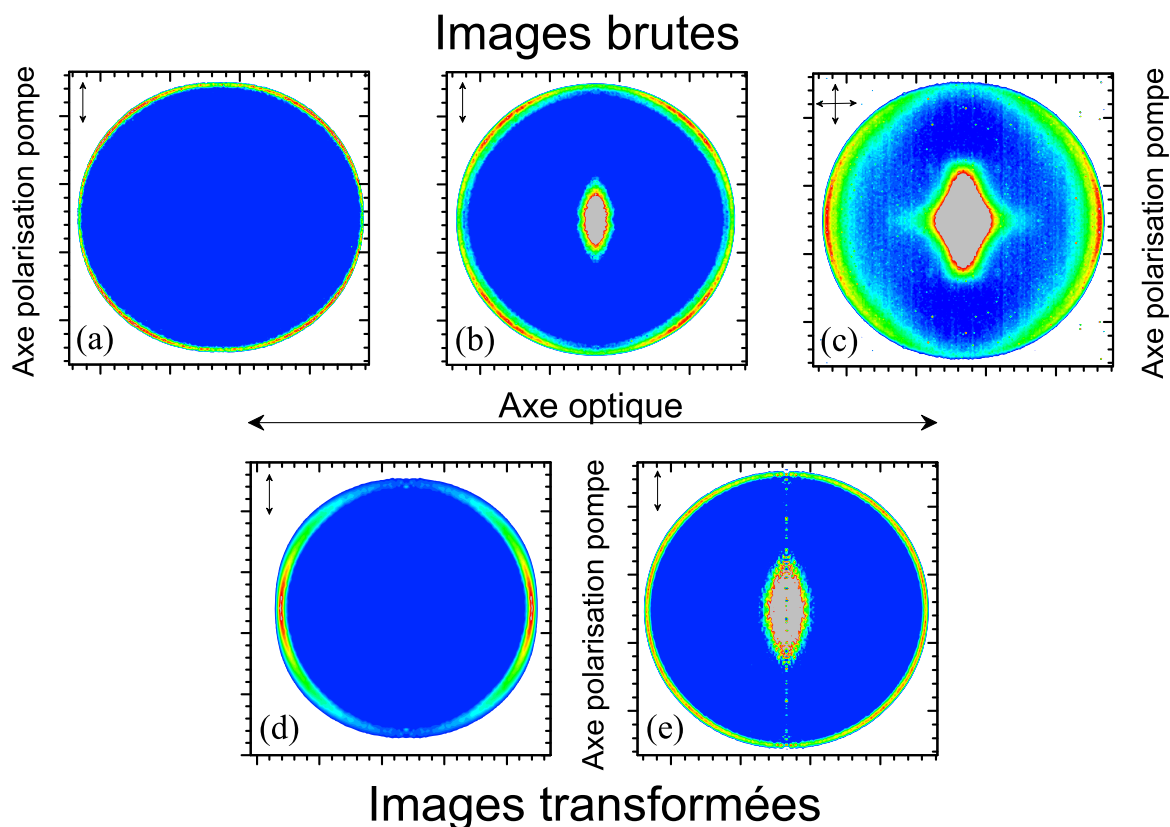


FIGURE 3.4: Images des fragment  $\text{I}$  et  $\text{CH}_3$  à 8 ps. Les trois images (a), (b) et (c) du haut représentent les images brutes de  $\text{CH}_3^+$  ionisés à 333.5 nm, à 403 nm et à 403 nm (polarisation sonde perpendiculaire à pompe) respectivement. Les images (d) et (e) du bas représentent les transformées inverse d'Abel de  $\text{I}^+$  et  $\text{CH}_3^+$  ionisés à 403 nm. Les images du méthyle sont collectées pour les tensions  $V_{\text{répulseur}} = 4 \text{ kV}$  et pour l'iode  $V_{\text{répulseur}} = 2 \text{ kV}$ .

et l'état excité de symétrie  $E$ . Avec l'axe C-I de la molécule porté par l'axe  $z$  du repère moléculaire, il faudra effectuer l'opération suivante  $A_1 \times E = E$  pour passer de la symétrie  $A_1$  à  $E$ . Dans la table des caractères (tableau 3.2), ceci correspond à un moment de transition porté par l'axe  $x$  ou  $y$ , soit perpendiculaire à l'axe C-I de la molécule  $\text{CH}_3\text{I}$ . Cette transition est donc bien perpendiculaire comme illustré sur la figure 3.4 (d) où les fragments d'iode sont émis perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser pompe.

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$x, y, R_x, R_y$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

TABLE 3.2: Table de caractère du groupe  $C_{3v}$

A l'inverse, l'observation des images du fragment méthyle montre une distribution angulaire différente : figure 3.4 (a) et (b). Ces images sont plus anisotropes que celles de

$I^*$  et montre un minimum aux pôles et à l'équateur (le signal aux pôles représentent 80% du signal maximal sur les images brutes, sur les images transformées la différence entre minima et maxima est beaucoup plus faible). Cette première observation est surprenante puisque selon la conservation des moments, la distribution angulaire du méthyle devrait être le miroir de celle de l'iode. En effet, si la molécule se dissocie selon un axe alors il est logique que les fragments complémentaires se situent l'un « en face de l'autre ». Ainsi lorsque la sonde ionise le système elle devrait respecter cela et le VMI devrait recueillir des images très semblables (à l'exception faite que la distribution énergétique varie en fonction de la masse du fragment). De fait, les deux fragments sont bien émis perpendiculairement à l'axe de la molécule, c'est l'ionisation de ces fragments qui va se faire plus ou moins efficacement, pour  $CH_3$  et  $I^*$ . Puisque  $I^*(^2P_{1/2})$  a un moment cinétique total  $J=1/2$  il ne peut pas être aligné<sup>19</sup>. La détection de ce fragment sera indépendante de la polarisation de l'impulsion sonde venant l'ioniser. Ainsi la distribution de  $I^+$  est la distribution « réelle », en tout cas non perturbée par un quelconque alignement. La distribution angulaire différente de  $CH_3^+$  nous indique donc une dépendance angulaire dans la détection (ionisation) de ce fragment.

La distribution angulaire de l'image de figure 3.4 (a) et (b) avec un manque d'intensité au niveau de l'équateur suggère que la détection est inefficace perpendiculairement à la sonde. En effet, c'est à cet endroit que l'on devrait avoir un maximum d'intensité (image (d) de  $I^+$ ) puisque les fragments « volent » dans cette direction. Notre hypothèse est que ceci est dû à un moment de transition de l'ionisation de  $CH_3$  perpendiculaire à la polarisation de la sonde, lorsque la pompe et la sonde sont parallèles. Cet alignement est confirmé par l'image figure 3.4 (c) où la polarisation de la sonde est perpendiculaire à celle de la pompe. La figure 3.5 représente de manière schématique<sup>20</sup> la différence de distribution angulaire entre l'image d'iode et celle de  $CH_3$ . La polarisation de la pompe, double-flèche rouge, excite le système. Les molécules excitées ont donc leur axes C-I dans un plan perpendiculaire à la polarisation de la pompe et au plan du détecteur (sur cette figure on ne prend pas en compte la distribution en  $\cos^2(\theta)$  des fragment). L'iode n'ayant pas d'alignement tous les fragments sont ionisés. Pour ioniser le méthyle on utilise une polarisation sonde perpendiculaire (flèche bleue) perpendiculaire à la polarisation pompe. L'image correspondante (en bas de la figure 3.5) donne des fragments de méthyle perpendiculaires à la polarisation de la pompe comme observé sur l'iode.

La distribution angulaire atypique de  $CH_3$  observée lorsque la pompe et la sonde sont parallèles n'est pas mentionnée dans le travail récent de [Gitzinger 10]. L'alignement des moments angulaires de rotation du fragment  $CH_3$  a déjà été observé précédemment dans la dissociation de l'iodure de méthyle depuis la bande A [Janssen 91, Black 88] ainsi que des distributions angulaires similaires, dû à des effets d'alignement lors d'une ionisation à deux photons d'états de Rydberg de  $CH_3Br$  [Wang 09]. À notre connaissance, ces observations sur la détection d'un alignement du moment angulaire, en utilisant un laser large bande femtoseconde et une technique d'imagerie, sont les premières réalisées.

19. Pour un atome on parle d'alignement d'orbitale. En général, pour l'alignement seul compte la valeur absolue des  $m_J$  qui sont les projections du moment cinétique total. Ici  $m_J = \pm 1/2$  il ne peut donc pas y avoir d'alignement.

20. Pour faciliter la compréhension, seul un axe est représenté pour l'iode (a), alors que ce dernier est bien émis dans le plan (y,z).



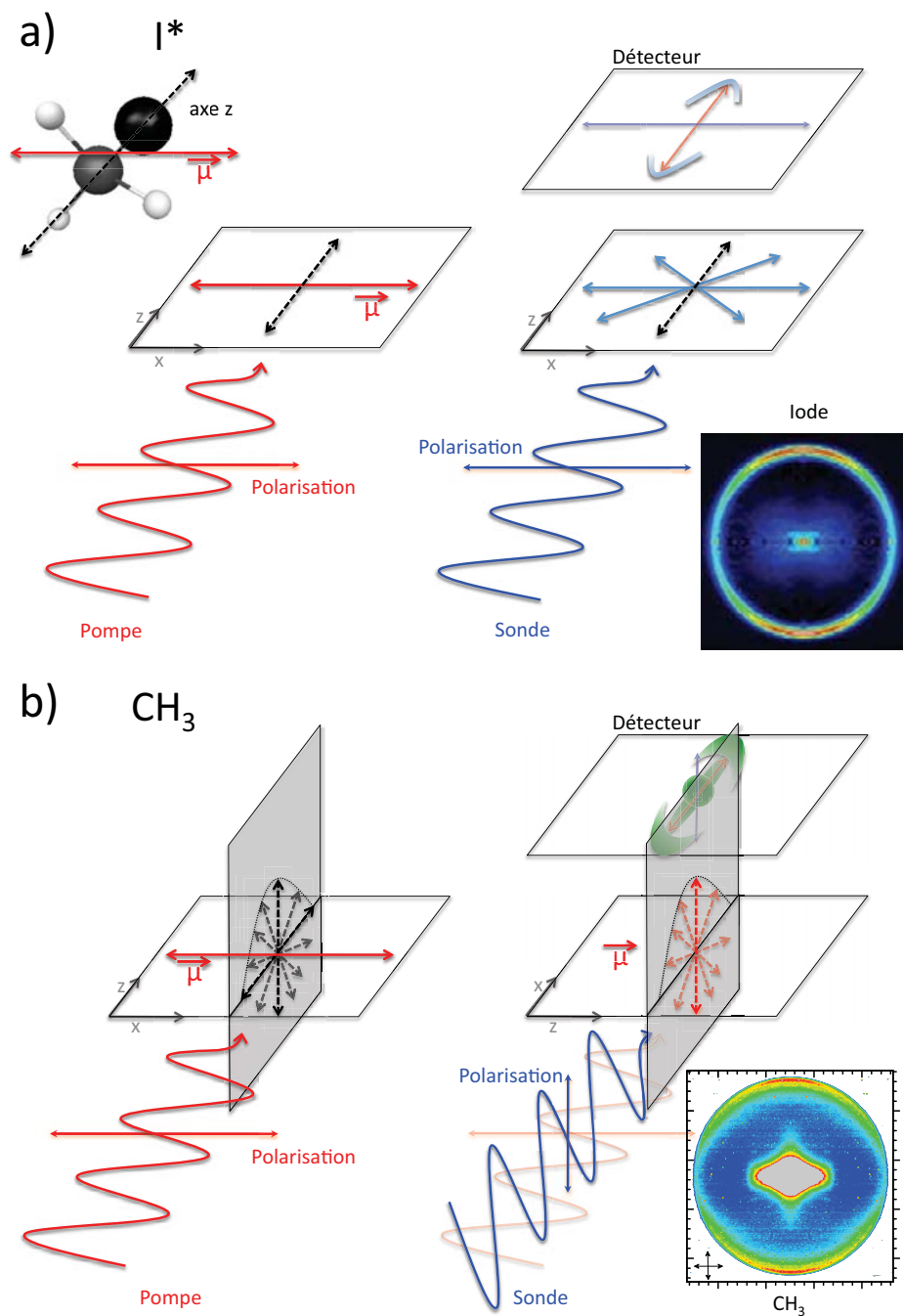


FIGURE 3.5: Schéma d'excitation de  $\text{CH}_3\text{I}$  et d'ionisation de l'iode (a) et de  $\text{CH}_3$  (b). Les flèches rouges représentent l'impulsion pompe à 201.2 nm et les flèches bleues l'impulsion sonde à 403 nm. La polarisation de cette impulsion sonde change de parallèle (a) à perpendiculaire (b) à la polarisation de la sonde. Les images représentées sont des images brutes.



	Constante de temps $T_e$ (ps)	Temps d'apparition $t_0$ (fs)
Figure 3.3 : Signaux d'ions intégrés		
(a) $CH_3I$	Décroissance $1.31 \pm 0.07$	$0 \pm 6$
(b) Iode	$1.09 \pm 0.06$	$100 \pm 5$
(c) $CH_3, \nu_2 = 0$	$1.04 \pm 0.2$	$50 \pm 11$
(d) $CH_3, \nu_2 = 1$	$1.07 \pm 0.09$	$0 \pm 10$
Figure 3.11 : Dépendances temporelles des fragments		
(a) $I_{\text{perp}} \sim 2.8$ eV	$1.17 \pm 0.06$	$193 \pm 20$
(b) $I_{\text{para}} \sim 6.4$ eV	Décroissance $1.65 \pm 0.05$	$164 \pm 10$
(f) I sur $360^\circ$	$1.05 \pm 0.05$	$83 \pm 19$
(d) $CH_3, \nu_2 = 1$	$2.24 \pm 0.12$	$307 \pm 52$
(e) $CH_3, \nu_1 + \nu_2 ?$	$1.57 \pm 0.11$	$910 \pm 60$

TABLE 3.3: Dépendances temporelles extraites des différents des courbes d'ajustements du signal d'ions intégrés de la figure 3.3 et du signal résolu en énergie de la figure 3.11. Ces courbes d'ajustements ont été réalisées avec un  $T_{cc} = 300 \pm 50$  fs en utilisant l'équation 3.1.

La partie 3.4.1 traite plus en détail le point concernant l'alignement du méthyle lors de l'ionisation résonante de ce fragment.

### 3.2.2 Distribution en énergie des photofragments à 8 ps

Pour commencer nous allons faire un petit rappel concernant les données issues de la cartographie de vecteurs vitesses de photofragments. Les fragments ont une énergie cinétique (ou de translation) dépendante de l'énergie que le système n'a pas « consommée » pour se dissocier. Du fait du rapport de masse entre les fragments, un fragment d'iode aura un vitesse plus faible qu'un fragment  $CH_3$ . Par conservation des moments, l'énergie de translation de ces fragments dans le référentiel du centre de masse s'écrit :

$$E_T(CM) = E_T(CH_3) \times \frac{M_{CH_3I}}{M_I} \quad (3.4)$$

$$E_T(CM) = E_T(I) \times \frac{M_{CH_3I}}{M_{CH_3}} \quad (3.5)$$

Rappelons que  $M_{CH_3I} = 142$ ,  $M_I = 127$  et  $M_{CH_3} = 15$ . Dans la suite de ce chapitre, nous ne parlerons plus que d'énergie de translation dans le référentiel du centre de masse, soit  $E_T(CM)$ .

La figure 3.7 montre les distributions en énergie de translation des différents fragments extraites d'images pour une ionisation à 403 nm de  $I^*$  et  $CH_3$  (a) et (b) respectivement, et pour une ionisation résonante de  $CH_3$  produit dans  $\nu_2 = 0, 1$  et  $2$ , (e), (d) et (c) respectivement, à un délai pompe-sonde de 8 ps. Comme nous l'avons dit précédemment, le canal de dissociation depuis l'état B-6s[2] mène à  $CH_3 + I^*$ . Les images où nous sélectionnons les états vibrationnels du mode parapluie ( $\nu_2$ ) de  $CH_3$  nous permettent de faire

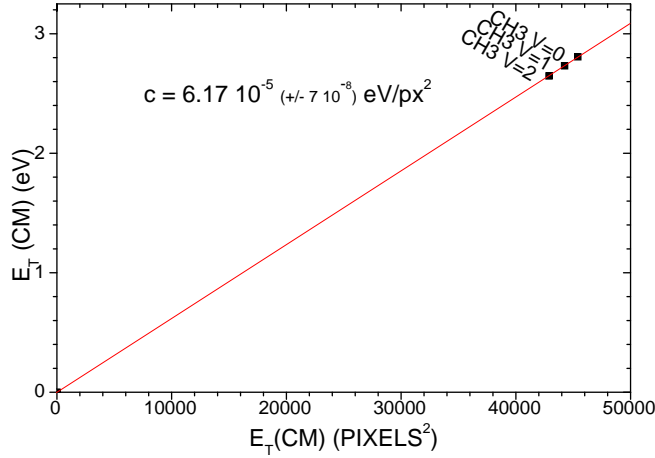


FIGURE 3.6: Autocalibration effectuée à partir des distributions de la figure 3.7 exprimées en  $\text{pixel}^2$ .

une autocalibration<sup>21</sup> (voir figure 3.6), ceci grâce aux énergies de translations différentes de ces contributions (voir figure 3.7 (c-e)). Une valeur précise du seuil de dissociation ( $D_0 = 3.301 \pm 0.013$  eV) est utilisée [Van Den Brom 03]. De cette attribution, nous pouvons calibrer l'énergie des distributions de la figure 3.7 (a) et (b). Cette calibration est de bonne qualité, même si relative, puisque toutes les images ont été enregistrées dans les mêmes conditions (mêmes tensions de focalisation et intensités laser proches). Nous pouvons aussi préciser que dans cette étude, comme sur celle des photoélectrons, nous n'avons pas observé de contributions du canal de dissociation menant à  $\text{CH}_3 + \text{I} (^2\text{P}_{3/2})$ .

La comparaison des distributions en énergie de translation des images non résonantes de  $\text{I}^*$  et  $\text{CH}_3$  amène à des observations évidentes. En effet, la distribution d'iode, figure 3.7 (a), s'étend à une énergie bien supérieure (22 % supérieur au seuil) à celle du méthyle figure 3.7 (b). Ceci est aussi visible dans le travail de [Gitzinger 10] (23 % supérieur au seuil si l'on rapporte leur distribution dans le centre de masse). Sur la figure 3.7 (b) on remarque que si l'on excite  $\text{CH}_3$  de manière non sélective avec des photons à 403 ou 805 nm les distributions sont très semblables. Ceci prouve donc que ces deux schémas d'excitation sont bien non résonants. De manière remarquable, lorsque l'on intègre le signal d'iode parallèle et perpendiculaire ( $\pm 10^\circ$  par rapport à l'axe parallèle ou perpendiculaire) à la polarisation de la pompe les distributions diffèrent drastiquement (figure 3.7 (a)). Puisque l'iode ne peut pas être aligné, cette différence indique que deux processus avec différentes distributions angulaires contribuent à l'image de l'iode et à sa distribution en énergie cinétique.

La figure 3.8 montre la distribution angulaire d'une image d'iode enregistrée à  $\Delta t = 8$  ps à différentes valeurs d'énergie de translation. Le paramètre d'anisotropie est extrait de l'image d'iode en utilisant la formule 2.3. Il a pour valeur  $\beta_2 = -0.549 \pm 0.005$  pour une

21. Où nous avons fait le choix arbitraire de prendre le seuil, non pas au maximum de la contribution, mais à la moitié du front montant. Il est important de noter qu'une autocalibration réalisée au maximum ne change absolument pas les résultats présentés dans ce manuscrit.

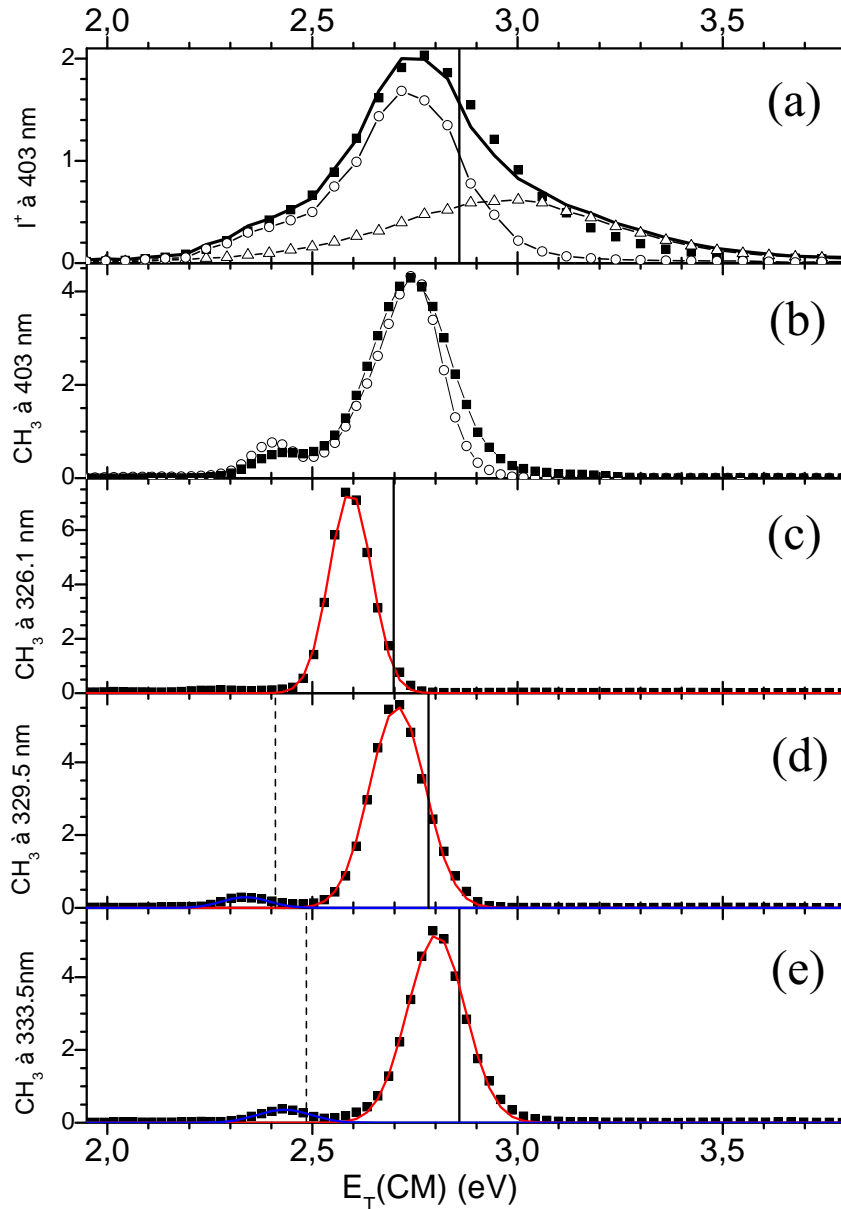


FIGURE 3.7: Distribution en énergie des fragments en fonction de l'énergie de translation dans le référentiel du centre de masse à un délai de 8 ps. (a) Les carrés pleins représentent l'iode intégré sur un angle de  $360^\circ$ . Les cercles représentent l'iode intégré sur un angle de  $80$  à  $100^\circ$  par rapport à l'axe de polarisation de la pompe, perpendiculairement à celle-ci donc. Le poids de cette distribution est de 0.61. Les triangles représentent l'iode intégré de  $-10$  à  $10^\circ$ , donc dans la direction parallèle à l'axe de polarisation de la pompe. Le poids de cette distribution est de 0.3. La ligne noire pleine est la somme de ces deux contributions pondérées. La ligne verticale à 2.86 eV représente le maximum d'énergie pour la dissociation  $CH_3 + I^*$ . (b)  $CH_3$  ionisé par quatre photons à 403 nm hors résonance (cercles) et avec sept photons à 805 nm (carré). (c-e)  $CH_3$  détecté par ionisation REMPI (2+1) (c) à 326.1 nm via la résonance  $2_2^2$  de l'état  $3p_z \ ^2A_2''$ , (d) à 329.5 nm via la résonance  $2_1^1$  de l'état  $3p_z \ ^2A_2''$  et (e) à 333.5 nm via la résonance  $2_0^0$  de l'état  $3p_z \ ^2A_2''$ . Les lignes verticales pleines correspondent aux énergies de translations dans le centre de masse attendues pour  $(n \times \nu_2)$ , les lignes pointillées correspondent à  $(n \times \nu_2 + \nu_1)$

gamme d'énergie de de 2.2 à 3 eV, donc perpendiculaire à la polarisation de la pompe. Pour une gamme d'énergie située entre 3 et 3.8 eV, le paramètre d'anisotropie est  $\beta_2 = 0.89 \pm 0.02$  (ou  $\beta_2 = 1.02 \pm 0.01$  et  $\beta_4 = -0.33 \pm 0.01$  si l'on prend en compte un schéma d'excitation à deux photons de pompe), ce qui indique un distribution parallèle à l'axe de polarisation. Nous pouvons donc clairement dire que les fragments d'iode collectés avec une énergie de translation comprise entre 2.2 et 3 eV correspondent bien à ceux attendus de la prédissociation du premier état de Rydberg de  $\text{CH}_3\text{I}$ . L'identification des fragments d'iode ayant une énergie de translation plus importante sera développée dans la partie 3.4.2 de ce manuscrit.

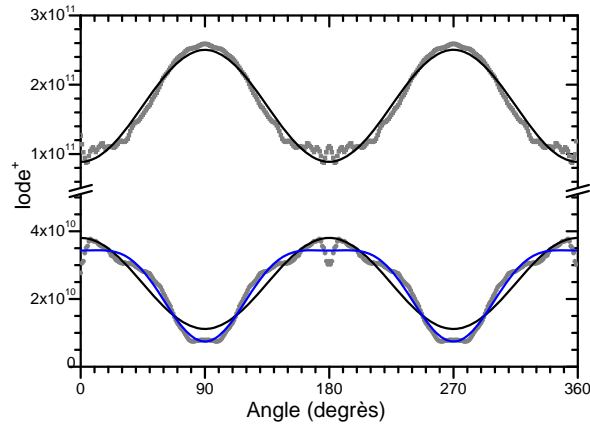


FIGURE 3.8: *Distribution angulaire de l'iode à un délai pompe-sonde de 8 ps et enregistrée à une énergie de translation correspondant au maximum de signal entre 2.2 à 3 eV ( $\beta_2 = -0.549 \pm 0.005$ ), et à plus haute énergie 3 à 3.8 eV ( $\beta_2 = 0.89 \pm 0.02$  la ligne noire et  $\beta_2 = 1.02 \pm 0.01$  et  $\beta_4 = -0.33 \pm 0.01$ ) tracé en bleu (il y a du  $\beta_4$  puisque pour cet ajustement nous considérons un schéma d'excitation différent).*

Les figures 3.7 (c), (d) et (e) montrent les distributions d'énergies de translation du fragment  $\text{CH}_3$  enregistrées en utilisant comme longueurs d'onde sonde 326.1, 329.5 et 333.5 nm, permettant ainsi d'ioniser préférentiellement les méthyles ayant 2, 1 ou 0 quantum d'énergie dans le mode de vibration parapluie  $\nu_2$ , respectivement [Loo 88, Eppink 98]. Nous avons tenté d'enregistrer une image avec une longueur d'onde sonde à 322.8 nm, soit la transition résonante  $3p_z \ ^2A_2'' \ 2_3^3$ , sans succès. Cette absence de signal est en accord avec les distributions de  $\text{CH}_3$  enregistrées de manière non résonante (figure 3.7 (b)) qui ne montrent pas d'activité pour le mode de vibration  $\nu_2 = 3$ . La largeur des distributions en énergie des figures 3.7 (c), (d) et (e) est comprise entre 85 et 160 meV<sup>22</sup>. Compte tenu de la largeur du premier état de Rydberg  $6s\text{-}[2]$  ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ), et de la résolution de l'imageur de vecteurs vitesses (100 meV à 2 eV pour  $V_{rep} = 4 \text{ kV}$ ), nous pouvons déduire de ces distributions de  $\text{CH}_3$  le peuplement d'états rotationnels. Les lignes verticales pleines de la

22. Les largeurs de bandes mesurées pour les distributions en énergie cinétique des fragments,  $\nu_2 = 1$  (160 meV) et  $\nu_2 = 2$  (121 meV) de la figure 3.7 (c-d), sont beaucoup plus fines que celles mesurées par [Gitzinger 10]. Cette observation peut être reliée à leur valeur légèrement supérieure du paramètre d'anisotropie de l'iode  $\beta_2 = -0.5$ . En fait ces deux observations permettent de dire que le jet moléculaire de l'équipe de Banares est plus chaud rotationnellement que le nôtre.

figure 3.7 correspondent aux énergies de translations dans le centre de masse attendues pour les fragments en fonction de leur énergie vibrationnelle (interne). La contribution  $\nu_1$  est sondée par REMPI via la bande  $1_1^1$  de l'état  $3p_z \ ^2A_2''$  en utilisant une longueur d'onde de 333.9 nm. Celle-ci est incluse dans la largeur de bande de notre impulsion à 333.5 nm utilisée pour sonder  $CH_3$  sans aucune vibration ( $0_0^0$ ) (voir figure 3.1). Comme cela a déjà été étudié lors de travaux sur la prédissociation de iodure de méthyle excité dans le niveau  $\nu_2 = 2$  de l'état B-6s[2] à 193.3 nm [Continetti 88], la distribution est caractérisée par une excitation importante du mode d'élongation symétrique  $\nu_1$  (voir figure 2.12). Sur la figure 3.7, les lignes verticales pointillées représentent l'énergie de translation de  $CH_3$  dans le mode  $(n \times \nu_2 + \nu_1)$ . Cette combinaison de deux modes a déjà été observée par [Nalda 08] et [Gitzinger 10]. Cependant les transitions REMPI mettant en jeu les bandes  $\nu_1 + \nu_2$  ne sont pas connues spectroscopiquement.

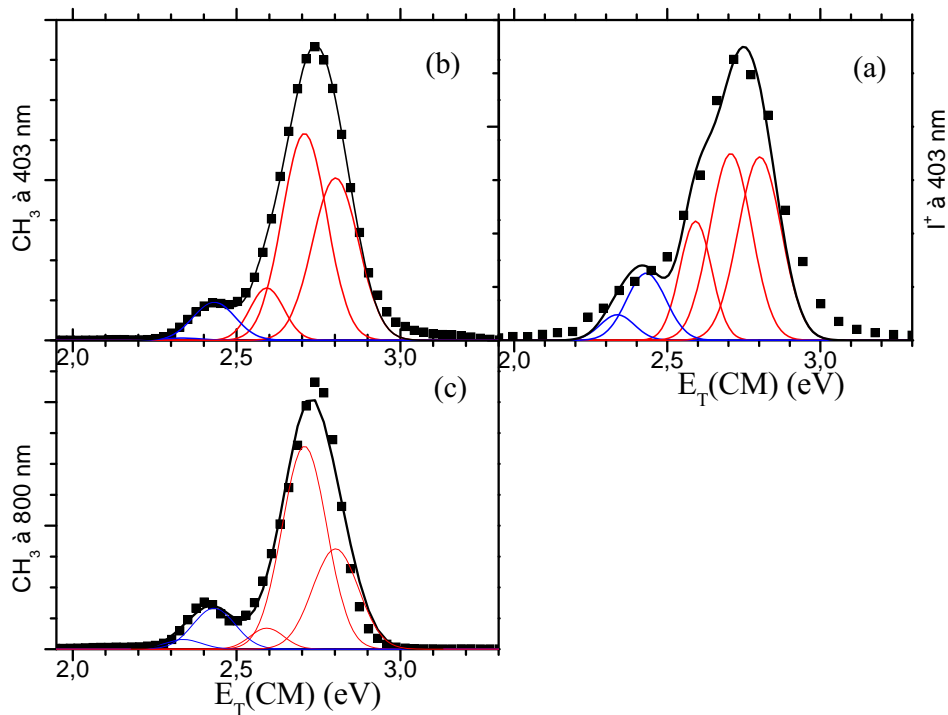


FIGURE 3.9: Ajustement de la distribution vibrationnelle à un délai pompe-sonde de 8 ps en utilisant (a) : l'iode intégré sur un angle de  $20^\circ$  perpendiculairement à l'axe de polarisation (figure 3.7 (a)) et (b) :  $CH_3$  enregistré hors résonance à 403 nm et (c) à 805 nm (figure 3.7 (b)). Les distributions vibrationnelles sont résumées dans le tableau 3.4

Les courbes d'ajustement gaussiennes des six distributions en énergie des bandes vibrationnelles de la figure 3.7 (c), (d) et (e) ont été utilisées pour ajuster la distribution en énergie de celles de  $I^*$  et  $CH_3$  (figure 3.7 (a) et (b)), ionisées de manière non résonantes. Ceci nous permet de déterminer la distribution vibrationnelle de  $CH_3$  lorsque la molécule prédissocie depuis l'état B-6s[2]  $0_0^0$ . Je trouve ce résultat saisissant ! En effet, le fait de pouvoir ioniser sélectivement des fragments est déjà remarquable, mais d'avoir accès à une distribution vibrationnelle presque complète, *i.e* de savoir « comment » le fragment vibre après avoir dissocié, est vraiment impressionnant. Cette distribution est résumée dans le

%	$0_0^0$	$\nu_2$	$2\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_1 + \nu_2$
$I_{\text{perp}}$	$30 \pm 3$	$30 \pm 3$	$15 \pm 2$	$10 \pm 2$	$4 \pm 2$
$\text{CH}_3$ à 403 nm	$36 \pm 1$	$44 \pm 1$	$9 \pm 1$	$7 \pm 1$	-
$\text{CH}_3$ à 805 nm	$28 \pm 2$	$56 \pm 2$	$4 \pm 2$	$10 \pm 2$	$2 \pm 1$

TABLE 3.4: *Distribution vibrationnelle de l'iode et  $\text{CH}_3$  réalisée à 8 ps avec une sonde à 403 ou 805 nm pour  $\text{CH}_3$ . La distribution d'énergie de translation qui est ajustée pour l'Iode est celle obtenue à partir de l'intégration du signal sur un angle de  $20^\circ$  perpendiculaire à la polarisation de l'impulsion pompe.*

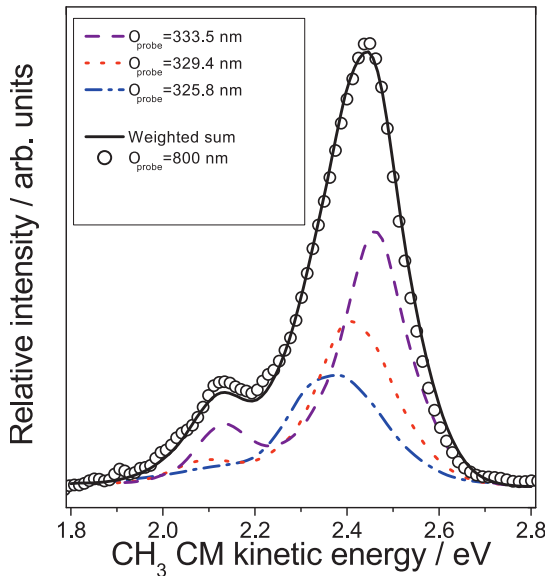


FIGURE 3.10: *Ajustement de la distribution vibrationnelle de  $\text{CH}_3$  depuis [Gitzinger 10]*

tableau 3.4 et la figure 3.9. Les distributions vibrationnelles reconstruites à partir de l'ionisation non résonante à 403 et 805 nm sont qualitativement très semblables. L'approche que nous avons utilisée, visant à normaliser chaque composante vibrationnelle issue de l'ajustement de la figure 3.7 puis à modifier le poids de ces dernières, permet de découpler complètement les contributions de chaque vibration et d'éliminer tous les artefacts liés à une probabilité d'ionisation REMPI différente (à l'inverse de [Gitzinger 10] *et al* qui ont directement utilisé leurs distributions en énergie de translation mesurées par résonance comme une seule composante). Nous voyons donc dans le tableau 3.4 que la contribution  $\nu_2 = 1$  est majoritaire avec un  $\nu_2 = 0$  importante. A l'inverse [Gitzinger 10] (figure 3.10) ne voit que la composante  $\nu_2 = 0$  majoritaire, cela provient sans doute de la procédure d'ajustement des courbes utilisées pour reconstruire la distribution vibrationnelle.

L'idéal serait d'utiliser pleinement les capacités de l'imageur de vecteurs vitesses et de suivre cette distribution en fonction du temps. Cependant la détection du fragment  $\text{CH}_3$  n'est pas seulement dépendante du temps de prédissociation, il y aurait aussi de l'alignement (c'est notre hypothèse). Tout cela est présenté dans la partie suivante.

### 3.3 Temps de montée des différents fragments

La figure 3.11 montre la dépendance temporelle des différents fragments en fonction du délai pompe-sonde et de leur énergie interne (d, e), cinétique (a, b) ou encore angulaire (a, b, c et f). Les courbes ont été enregistrées en deux ou trois différents scans. Pour obtenir cette qualité dans la prise de mesures, il faut un laser et une expérience stable pendant 3 à 4h. Chaque image donnant un point sur les graphiques correspond en moyenne à  $4 \cdot 10^4$  tirs laser. Ces dépendances temporelles sont ensuite ajustées à l'aide de l'équation 3.1 (avec  $b_0 = 0$ ) à l'exception de la figure 3.11 (b). En effet, cette dernière est ajustée à l'aide de l'équation 2.1 à laquelle on a ajouté une fonction de corrélation-croisée, ce qui donne :

$$S_{ions}(t) = a_0 + (1 + erf(\phi(\Delta t))) \times \left[ b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} \right] + d_0 e^{-2ln2 \frac{(\Delta t)^2}{(T_{cc})^2}} \quad (3.6)$$

avec  $\Delta t = t - t_0$  où  $t_0$  est le décalage par rapport au délai nul défini par la corrélation-croisée et où la fonction erreur est définie par l'équation 3.2. Toutes les constantes de temps extraites de ces ajustements sont répertoriées dans le tableau 3.3.

#### 3.3.1 Fragments d'iode

La distribution en énergie de l'iode se décompose en trois différentes distributions : une correspondant aux fragments émis perpendiculairement à la polarisation de la pompe à 2.8 eV et deux correspondant aux fragments émis parallèlement à la polarisation de la sonde à 3 et 6.4 eV. Ces trois composantes ont des dépendances temporelles différentes, comme indiqué sur la figure 3.11 (a), (b) et (c). Il est important de noter que la distribution du fragment I\* intégrée sur 360° (figure 3.11 (f)) entre 2.2 et 3.5 eV à une dépendance temporelle (temps de montée  $T_r = 1.05 \pm 0.05$  ps) en accord avec la fonction extraite du signal d'ions de la figure 3.3 (b) (temps de montée  $T_r = 1.09 \pm 0.06$  ps). Cela veut donc dire que l'ionisation dissociative en 1+2' ou 1+3' ne joue pas un rôle important dans la figure 3.3 (b). Ceci nous indique également que nos mesures sont en accord puisque par deux méthodes différentes visant à sonder le même phénomène nous trouvons les mêmes constantes de temps.

##### Composante perpendiculaire autour de 2.8 eV - figure 3.11 (a)

Les fragments d'iode émis perpendiculairement, de 80 à 100°, par rapport à l'axe de polarisation du laser apparaissent en  $1.17 \pm 0.06$  ps à une énergie de 2.8 eV environ : figure 3.11 (a). Ceci est cohérent, en prenant en compte le temps d'apparition, avec le temps de décroissance de l'ion parent qui est de  $1.31 \pm 0.07$  ps (figure 3.3 (a), tableau 3.3). Encore une fois, ceci est tout à fait logique puisque nous avons vu précédemment que les fragments d'iode provenant de la dissociation de la molécule étaient attendus à être émis perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser.

##### Composante parallèle autour de 3 eV - figure 3.11 (c)

La dépendance temporelle de l'iode émis, dans un angle de 20° parallèlement à la polarisation de la pompe et avec une énergie de translation de 3 eV (voir figure 3.11



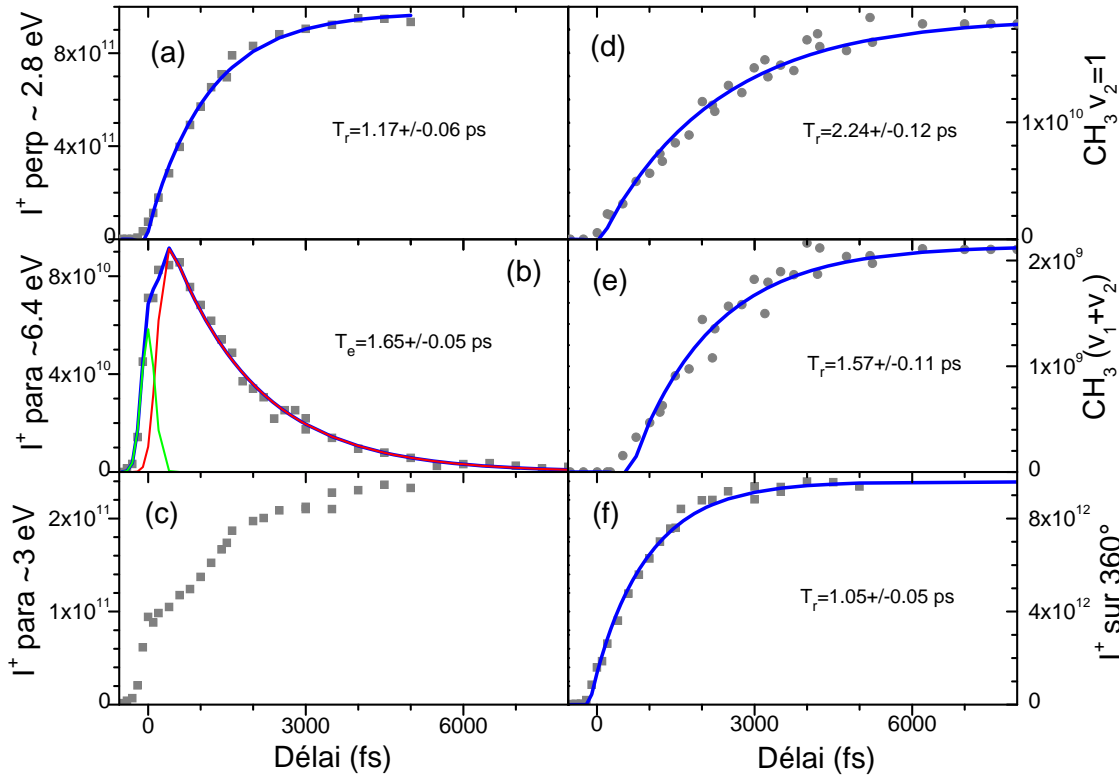


FIGURE 3.11: *Dépendances temporelles des images des fragments pour des polarisations pompe et sonde parallèles. (a) Quantité de fragments d'iode intégrée sur un angle de  $20^\circ$  autour de l'axe perpendiculaire à la polarisation de la pompe et pour une énergie de translation de 2.3 à 3.3 eV. Ces données ont été enregistrées en deux scans. C'est cette dépendance qui provient de la dissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  depuis l'état  $B-6s[2]$ . (b-c) Quantité de fragments d'iode intégrée sur un angle de  $20^\circ$  autour de la direction parallèle à l'axe de polarisation de la pompe et pour une énergie de translation d'une fenêtre de 2 eV centrée à 6.4 eV (b) et une fenêtre de 1 eV centrée à 3 eV (c). (d) Quantité de fragments de  $\text{CH}_3$  enregistrée avec une impulsion sonde centrée à 329.5 nm. L'échelle des ordonnées représente l'intensité de la composante  $\nu_2 = 1$  collectée via le REMPI de la bande  $2_1^1$  et extraite d'un ajustement de la distribution des fragments à chaque délais. Ces données ont été enregistrées en trois scans. (e) Quantité de fragments de  $\text{CH}_3$  enregistrée avec une impulsion sonde centrée à 329.5 nm. L'échelle des ordonnées représente l'intensité de la composante assignée comme étant  $\nu_2 + \nu_1$  et extraite d'un ajustement de la distribution des fragments fait à chaque délais. (f) Quantité de fragments d'iode intégrée sur  $360^\circ$  dans une fenêtre de 2 eV centrée à 3 eV. Les temps caractéristiques issus des ajustements des courbes sont indiqués sur chaque figure. Chaque point correspond à une image*

(c) peut être décomposée en deux parties (l'ajustement est impossible) : une partie avec un temps de montée ultra rapide composée majoritairement d'une corrélation-croisée et une autre avec un temps de montée beaucoup plus lent, de l'ordre de la picoseconde, correspondant à la détection d'un fragment issu d'une dissociation. Il faut noter que sur la figure 3.12 à 700 fs le maximum de signal est à 3.7 eV d'énergie de translation, alors qu'à 8 ps ce maximum s'est déplacé à 2.9 eV sans aucun élargissement des distributions. Cette composante a une largeur à mi hauteur de 650 meV (ou 70 meV lorsque celle-ci



est exprimée comme énergie cinétique du fragment - voir équation 3.5). Ce décalage se produit principalement dans les 3 premières picosecondes, et n'est aucunement observé sur la composante perpendiculaire de la distribution en énergie cinétique. Sur la figure 3.12 on remarque également que la composante parallèle du signal d'iode est présente à un délai proche ( $\Delta t = 1$  ps) du zéro alors que la composante perpendiculaire (issue de la prédissociation depuis l'état B-6s[2]) ne se voit qu'à des délais plus importants (ici  $\Delta t = 8$  ps). Cela prouve une fois de plus que nous observons sur l'iode deux canaux de dissociation différents : l'un lié à la prédissociation depuis l'état B-6s[2] $0_0^0$  (perpendiculaire à la polarisation de la pompe) et l'autre (parallèle à la polarisation de la pompe) que nous évoquons ensuite.

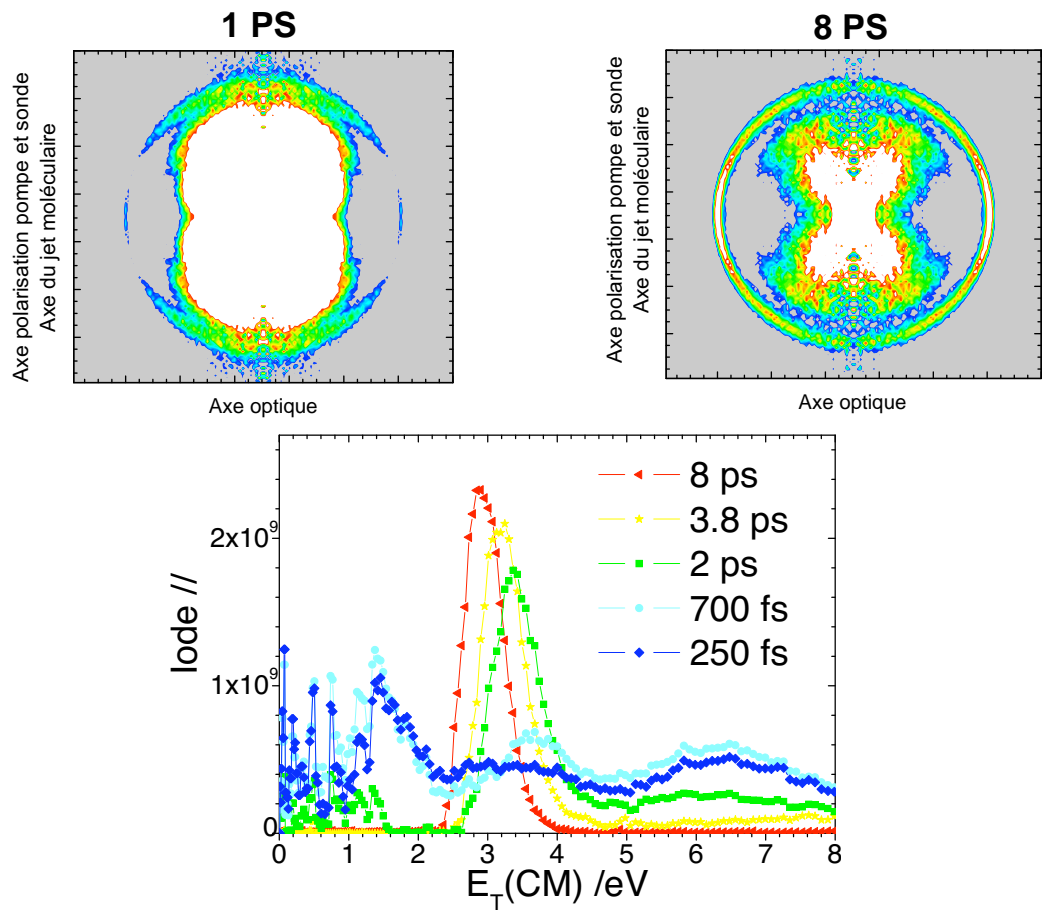


FIGURE 3.12: *Energie de translation des fragments d'iode éjectés avec un angle de 20 degrés le long de l'axe de polarisation du laser en fonction du délai pompe-sonde. Au dessus : images transformées de l'iode à 1 et 8 ps.*

### Composante parallèle autour de 6.4 eV - figure 3.11 (b)

Le signal d'iode émis parallèlement ( $20^\circ$  autour de l'axe de polarisation) à 6.4 eV peut être ajusté par une fonction de corrélation-croisée et une décroissance exponentielle

(équation 4.1). Le temps de décroissance est de  $1.65 \pm 0.05$  ps ce qui est légèrement plus grand que les  $1.31 \pm 0.07$  ps de temps de décroissance de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  (figure 3.11 (b) et 3.3 (a)). Cette composante, très large (voir figure 3.12), est assignée à un fragment produit à une énergie totale de 9.24 eV due à l'absorption d'un photon à 403 nm depuis l'état B-6s[2]. Ce schéma (1+1') a déjà été discuté dans la partie 2.4.3 et est identifié comme étant la marque d'empreintes Rydberg sur les états 6p[2,4] et 7s[2,4]. Ces états de Rydberg ont une durée de vie relativement courte, inférieure à 150 fs [Janssen 93]. Ils vont se désexciter par dissociation et laisser une énergie disponible de 5.93 eV pour le canal dissociant vers  $\text{CH}_3 + \text{I}^*$  et 6.88 eV pour celui dissociant vers  $\text{CH}_3 + \text{I}$ . La production d'iode dans son état fondamental peut provenir de l'interaction avec l'état répulsif  $^1\text{Q}(\text{E})$  comme prédit par le calcul pour des énergies supérieures à 6.8 eV [Alekseyev 11]. Le paramètre d'anisotropie obtenu en ajustant la dépendance angulaire de l'iode pour une énergie de translation comprise entre 4.5 et 7 eV est de  $\beta_2 = 1.89 \pm 0.05$ . Ce qui révèle que la distribution angulaire est très piquée sur l'axe de polarisation des lasers pompe et sonde. L'énergie cinétique des fragments  $\text{CH}_3$  qui sont associés à ce mécanisme est trop élevée pour être détectée<sup>23</sup> : le diamètre de l'anneau créé est bien supérieur au diamètre de notre détecteur. A première vue, la durée de vie de cette composante reflète la durée de vie de l'état B-6s[2]  $0_0^0$ , puisque le premier état de Rydberg est un état intermédiaire avant que le système absorbe un photon à 403 nm (REMPI 1+1'), ce qui lui donne alors une énergie de 9.24 eV. Il est remarquable de voir que ce processus apparaît pendant la durée de l'impulsion sonde et nécessite cinq photons pour être mené à bien (1 photon pour amener le système à 9.24 eV et 4 pour ioniser l'iode). La durée de vie plus longue de cet état ( $1.65 \pm 0.05$  ps) laisse à penser qu'il est possible de peupler ces états de Rydberg depuis des géométries différentes de B-6s[2]  $0_0^0$ .

### 3.3.2 Fragment de méthyle - figure 3.11 (d) et (e)

Nous avons seulement enregistré les fragments de méthyle produits dans l'état vibrationnel  $\nu_2 = 1$  grâce au REMPI 2+1 via l'état  $3p_z \ ^2A_2''-2_1^1$  à 329.5 nm en fonction du délai pompe-sonde. La difficulté d'enregistrement de ce type de spectre explique pourquoi seulement une longueur d'onde de sonde a été enregistrée. L'état vibrationnel choisi est celui qui est majoritaire (voir tableau 3.4). La dépendance temporelle à 8 ps de la distribution de la figure 3.7 (d) représente deux contributions, une ayant son maximum à 2.7 eV représentant  $\nu_2 = 1$  et l'autre avec un maximum à 2.35 eV assignée comme étant  $\nu_2 + \nu_1$ . Rappelons que cette bande n'a jamais été identifiée par un schéma REMPI 2+1 à 329.5 nm même si nous nous permettons de l'assigner comme tel. De manière surprenante, ces deux composantes ont un temps de montée long comparé à la décroissance de l'état B-6s[2]  $0_0^0$  (voir tableau 3.3). Pour  $\text{CH}_3$ ,  $\nu_2 = 1$  cela est spécialement vrai puisque le temps de montée est de  $2.24 \pm 0.12$  ps, alors que le temps de décroissance de l'état prédissociant est de  $1.31 \pm 0.07$  ps. Le temps d'apparition pour les deux composantes est aussi relativement élevé, de l'ordre de plusieurs centaines de femtosecondes (voir tableau 3.3). Cette information, ainsi que le fait d'avoir une distribution angulaire avec 4 lobes

23. 4.5 eV correspond à un cercle de 250 pixels de rayon sur notre détecteur qui fait environ 500 pixels de diamètre

sur les figures 3.4 (a) et (b) (et une absence de signal à l'équateur et aux pôles), nous indique qu'un phénomène physique intéressant se produit ici. Ceci nous amène à la partie suivante.

## 3.4 Discussion

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats précédents où seulement le fragment  $I^*$  est détecté [Gitzinger 10, Continetti 88, Gilchrist 08, Van Veen 85]. On peut expliquer cela par le couplage entre les surfaces de potentiel de l'état B-6s[2] et les états de valence  $4E(^3A_1)$  et  $^2A_2(^3A_1)$  [Alekseyev 11] (voir figures 2.1 et 2.3 du chapitre précédent). Ces deux états,  $4E$  et  $^2A_2$ , croisent avec l'état B-6s[2] et sont diabatiquement corrélés avec la limite de dissociation menant à  $CH_3 + I^*$ . La prédissociation est causée par un couplage spin-orbite. Nos résultats présentent ces aspects de l'étude du premier état de Rydberg mais quelques parties restent à éclaircir : la distribution angulaire de  $CH_3$ , le temps plus long d'apparition et de montée des fragments de  $CH_3$  par rapport au temps de décroissance du parent et les diverses distributions énergétiques de l'iode. Pour cela il faut synthétiser tous nos résultats.

### 3.4.1 Alignement de $CH_3$

Le temps de montée de  $CH_3$  ( $\nu_2 = 1$ ) est de 2.24 ps, ce qui est considérablement plus long que ce à quoi nous nous attendions en nous basant sur le signal d'iode (Typiquement de l'ordre de 1.3 ps). Aucun temps de montée n'a été mesuré dans le passé pour ce fragment dissocié depuis l'état B-6s[2]. Cette observation peut être expliquée en prenant en compte l'alignement relatif des moments de transitions de la photodissociation de  $CH_3I$  et de la photoionisation du fragment  $CH_3$ , lorsque les polarisations de la pompe et de la sonde sont parallèles l'une à l'autre. Dans la discussion qui va suivre, nous faisons l'hypothèse que  $CH_3I$  reste dans le groupe de symétrie  $C_{3v}$ . Le moment de transition dipolaire de la transition B-6s[2]  $0_0^0 \leftarrow ^1 A_1'$  à 201.2 nm est perpendiculaire à la polarisation de l'impulsion pompe. Ceci crée donc un plan d'excitation qui est perpendiculaire à la polarisation de l'impulsion pompe et qui contient donc l'axe du temps de vol (voir la figure 3.5). Ensuite les molécules excitées dans ce plan vont dissocier : nous sommes donc en présence de fragments  $CH_3$  dont l'axe principal  $C_3$  est aligné dans ce plan, et dont le moment de transition à deux photons, lorsque l'on passe de  $3p_z \ ^2A_2'' \leftarrow 2p_z \ ^2A_2''$  en REMPI 2+1, est parallèle à l'axe  $C_3$ . En conséquence, pour une dissociation très rapide l'ionisation de  $CH_3$  est inefficace puisque l'axe  $C_3$  de ce dernier est perpendiculaire à la polarisation de la sonde : c'est ce qui explique le temps d'apparition ( $t_0$ ) très long de ces fragments. Cependant, la prédissociation que nous étudions n'est pas à proprement parler un processus très rapide puisque prenant environ 1.3 ps. Ce processus est induit par un couplage avec un état  $\sigma^*$ , qui ensuite amène à une dissociation en moins de 100 fs. Avant la « fuite » de la fonction d'onde sur la surface  $\sigma^*$  menant à la dissociation rapide, la molécule parent a en moyenne 1.3 ps pour tourner. Cela aura pour conséquence de diminuer l'effet de l'alignement de l'axe  $C_3$  de  $CH_3$ . Après rotation de l'axe C-I, l'axe  $C_3$  ne sera plus strictement perpendiculaire à l'axe de polarisation de la sonde ce qui permettra de

l'ioniser. Notre principale hypothèse est de dire que cette position de l'axe  $C_3$  relativement à la polarisation de l'impulsion sonde peut modifier les temps d'apparition et de montée de ce fragment. Ceci est expliqué avec plus de détails dans la partie qui suit.

Bien que le gaz soit refroidi dans le jet moléculaire, la température rotationnelle de  $\text{CH}_3\text{I}$  n'est pas nulle. La température  $T_{\text{Rot}}^*$  est définie comme la température correspondant à l'énergie angulaire qui permet à  $\text{CH}_3\text{I}$  de quitter le plan sélectionné par la polarisation de la pompe. Cela correspond à la rotation autour d'un axe  $C_2$  (axe défini comme étant perpendiculaire à l'axe de symétrie  $C_3$  de  $\text{CH}_3$ ). Cette rotation est celle qui contribue le plus à la perte de l'anisotropie dans le processus de détection. Cette température peut être déduite de la distribution angulaire des fragments de l'iode. Nous supposons que la transition B-6s[2]  $0_0^0 \leftarrow 1 A_1'$  à 201.2 nm est purement perpendiculaire et que la déviation du paramètre d'anisotropie de l'iode passant de  $\beta_2 = -1$  à  $\beta_2 = -0.549 \pm 0.005$  (voir figure 3.8) est due à la rotation de la molécule parent en dehors du plan sélectionné par la transition pompe. En traitant de manière classique la rotation du parent, la distribution angulaire d'un fragment issu d'une dissociation à un photon perpendiculaire peut être écrite ainsi [Jonah 71, Yang 74] :

$$\Gamma(\theta) = \frac{1}{4\pi} (1 + \beta_2(T_e) \times P_2(\cos \theta)) \quad (3.7)$$

$$\text{avec } \beta_2(T_e) = \beta_2(0) \frac{1 + (\omega T_e)^2}{1 + 4(\omega T_e)^2} \text{ et } \beta_2(0) = -1$$

Ici l'énergie rotationnelle est  $E_{\text{Rot}} = \frac{I_b \omega^2}{2}$  avec une valeur de  $I_b = 111.8 \cdot 10^{-47}$  kg.m<sup>2</sup> pour le moment principal d'inertie et le temps de prédissociation  $T_e$  est fixé à 1.3 ps en accord avec le temps de décroissance du parent. Une fois que nous avons intégré, sur les énergies rotationnelles possibles, en prenant en compte la distribution de Boltzmann on obtient :

$$\Gamma(\theta) \propto \frac{\sqrt{\pi} (3 - \cos^2(\theta))}{16T_e \mu} + \frac{\pi \left[ 1 - \phi\left(\frac{\mu}{2}\right) \right] e^{\left(\frac{\mu^2}{4}\right)}}{8T_e} \left( \sin^2(\theta) - \frac{(3 - \cos^2(\theta))}{4} \right) \quad (3.8)$$

$$\text{avec } \mu^2 = \frac{I_b}{2T_e^2 k_B T_{\text{Rot}}^*} \text{ et } \phi\left(\frac{\mu}{2}\right) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\mu}{2}} \exp(-\mu^2) d\mu$$

Le détail du calcul se trouve en annexe D. La dépendance angulaire théorique de l'équation 3.8 peut être ensuite ajustée comme les résultats expérimentaux de la figure 3.9, soit par l'équation  $\left[ 1 + \frac{\beta_2}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \right]$ . A partir de cela on peut évaluer la température rotationnelle  $T_{\text{Rot}}^*$ . La figure 3.13 nous donne le paramètre d'anisotropie  $\beta_2$  en fonction de la température  $T_{\text{Rot}}^*$ . Pour un  $\beta_2 = -0.549$  alors la température rotationnelle  $T_{\text{Rot}}^* = 62$  K (ligne bleue pointillée sur la figure 3.13) à laquelle nous pouvons associer une période moyenne de rotation de la molécule parent le long de l'axe  $C_2$  :

$$T_{\text{Rotation}} = \left( \frac{2\pi \sqrt{\pi I_b}}{\sqrt{2k_B T_{\text{Rot}}^*}} \right) \quad (3.9)$$

On remarque sur la figure 3.13 que la période de rotation pour le temps de prédissociation de 1.3 ps, est de 9.0 ps. Notons que le temps de prédissociation influence le  $\beta_2$  mesuré pour une même valeur de la température rotationnelle de notre jet moléculaire, comme représenté sur la figure 3.13 pour  $T_e = 1.17, 1.3$  et  $1.5$  ps.

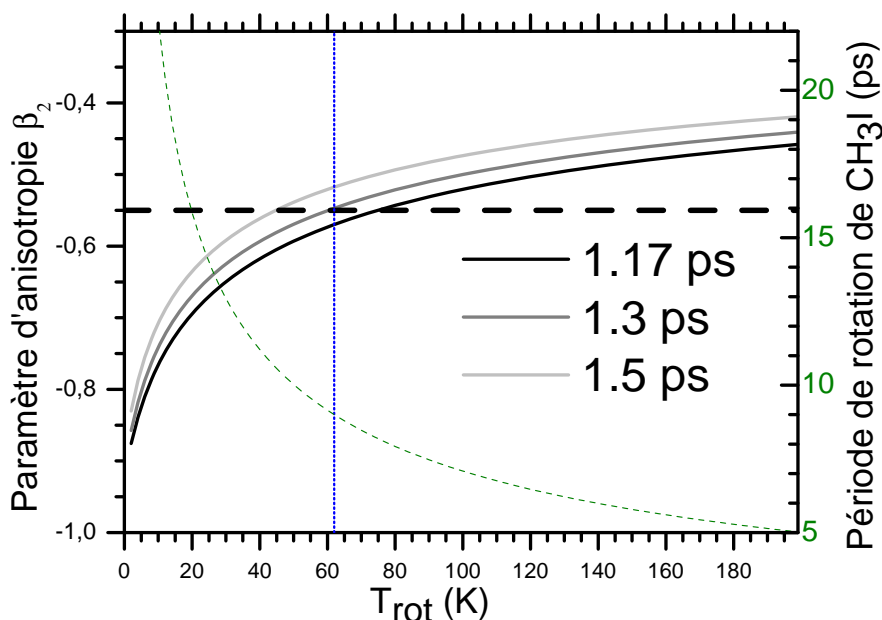


FIGURE 3.13: Paramètre d'anisotropie, ainsi que période de rotation de  $\text{CH}_3\text{I}$  en fonction de la température rotationnelle du jet moléculaire. Les traits pleins gris représentent le paramètre d'anisotropie trouvé à partir de l'ajustement de l'équation 3.8 pour des temps de prédissociation différents, en fonction de la température rotationnelle. Le trait vert pointillé représente la période de rotation de  $\text{CH}_3\text{I}$  en fonction de la température rotationnelle pour un temps de prédissociation de  $T_e = 1.3$  ps (équation 3.9). La ligne bleue pointillée est tracée pour  $T_{\text{Rot}}^* = 62$  K.

En supposant que le temps de prédissociation est de 1.3 ps, l'axe  $C_3$  de la molécule parent sera aligné avec la polarisation du laser sonde après un quart de période, soit environ 2.25 ps. Le temps de montée de  $\text{CH}_3(\nu_2 = 1)$  est de 2.24 ps ce qui est en parfait accord avec les prédictions théoriques.

Pour mesurer le temps de prédissociation à partir d'une étude des fragments méthyle, il faudrait avoir accès à leur temps de montée sans être perturbé par des effets d'alignements. Cela est donc possible en envoyant une impulsion sonde à 403 nm avec une polarisation perpendiculaire à la polarisation de la pompe (voir image 3.5 (b)). La transition à 403 nm présente, tout comme celle utilisée en REMPI (333.5, 329.5 et 326.1 nm), un moment de transition parallèle à l'axe de plus grande symétrie de  $\text{CH}_3$ . En effet, l'énergie de trois photons à 403 nm est très proche de la résonance avec l'état  $A_1'(5d)$  de  $\text{CH}_3$  à  $75000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette transition est donc dominée par un processus parallèle. Malheureusement cela ne permet pas d'effectuer des transformations d'Abel puisque l'axe de polarisation de la sonde n'est pas dans le plan du détecteur. La figure 3.14 montre le résultat de telles expériences. Elle représente le signal d'ions méthyle en fonction du temps. Ce signal est

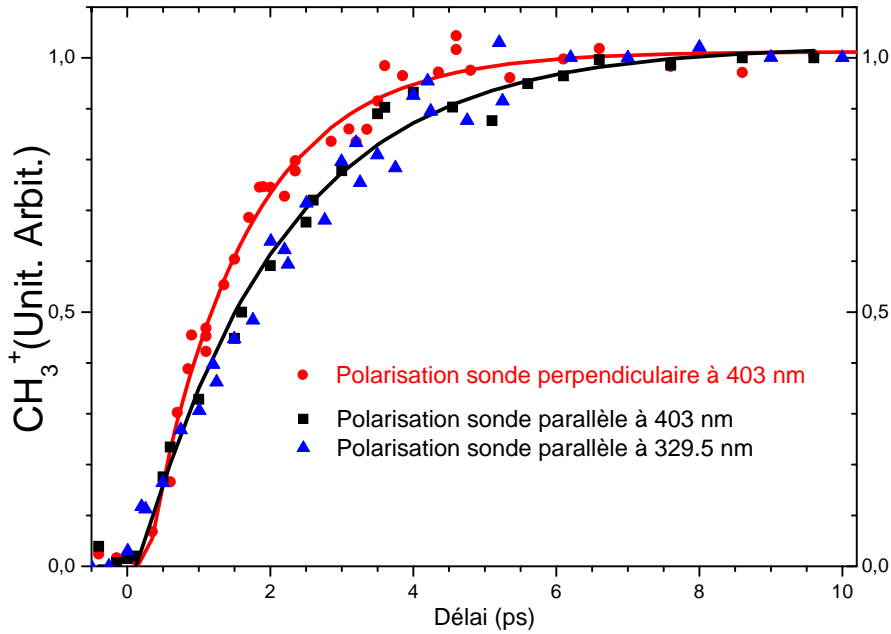


FIGURE 3.14: Temps de montée du fragment de méthyle en fonction de la polarisation de la sonde. Le signal correspond au signal intégré sans réaliser la transformée inverse d'Abel.

ajusté à l'aide de l'équation 3.1 (pour  $b_0 = 0$ ). Les temps de montées mesurés sont de  $T_{ePara} = 2.01 \pm 0.15$  ps, et  $T_{ePerp} = 1.36 \pm 0.07$  ps, respectivement lorsque la polarisation de la sonde est parallèle et perpendiculaire à la pompe. Ces signaux confirment l'hypothèse de l'alignement puisque l'on remarque que le temps de montée est plus long lorsque la polarisation de la sonde est parallèle à celle de la pompe. De plus, le temps de montée détecté lorsque la polarisation de la sonde est perpendiculaire à la pompe est en parfait accord avec la durée de vie de l'état ( $T_e = 1.31 \pm 0.07$  ps).

Pour des longueurs d'onde sonde REMPI, il faut pouvoir résoudre en énergie les distributions. Cependant les transformées inverses d'Abel ne sont pas permises pour une polarisation perpendiculaire de la sonde. Il faudrait donc envisager de réaliser des expériences de « slice imaging »<sup>24</sup> qui permettraient de s'affranchir de la transformation d'Abel et de mesurer la distribution angulaire et énergétique en fonction du temps. Ceci pour valider définitivement l'hypothèse que nous faisons sur la rotation du parent. Ce type d'expériences n'a jamais été tenté, cela sans doute à cause du trop faible signal obtenu lors d'expériences d'imagerie avec un laser femtoseconde.

### 3.4.2 Fragment d'iode émis parallèlement aux alentours de 3 eV

La figure 3.7 (a) montre la distribution d'iode : on remarque tout de suite que selon la distribution angulaire, perpendiculaire ou parallèle<sup>25</sup> à l'axe de polarisation du laser, le

24. Expériences consistant à discrétiser la sphère de Newton en pulsant le détecteur à différents délais. Il est donc possible de reconstruire la sphère sans utiliser de transformée inverse d'Abel.

25. La composante perpendiculaire représente environ 60% du signal total (intégré sur  $360^\circ$ ) et environ 30% du signal total pour la composante perpendiculaire.



maximum d'énergie de translation dans le centre de masse est différent. En effet la composante parallèle montre des fragments ayant une énergie de translation trop importante pour provenir de la prédissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  en  $\text{CH}_3 + \text{I}^*$  : jusque 3.50 eV. Sachant que le maximum d'énergie de translation disponible est (selon équation 3.3) de 2.86 eV. Les fragments ayant donc une énergie de translation supérieure à cette valeur ne peuvent pas venir de la prédissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  depuis le premier état de Rydberg. De plus cette énergie de translation supérieure à celle que nous attendions, ne se reflète pas sur les distributions en énergie cinétique des fragments complémentaires de méthyle. Celle-ci est une composante importante de notre signal, nous allons maintenant discuter de son identification.

Si ce signal d'ion  $\text{I}^+$  à vitesse élevée venait de la dissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$ , excité à 201.2 nm, en  $\text{CH}_3 + \text{I}$  plutôt que  $\text{I}^*$  alors nous pourrions expliquer cette énergie de translation élevée. Cependant, le fragment de  $\text{CH}_3$  devrait être excité dans un mode vibrationnel extrêmement élevé :  $\nu_2 = 6, 7$ , pour satisfaire l'équation 3.3 et avoir la bonne énergie cinétique. De plus ce dernier devrait être observé sur la figure 3.7 (b), où  $\text{CH}_3$  est ionisé de manière non résonnante. Ce schéma de dissociation ne peut donc pas expliquer pourquoi ces fragments d'iode ont une si grande énergie de translation, ceci en se basant sur l'analyse de la distribution en énergie de translation. De plus l'analyse de la distribution angulaire corrobore cela : elle révèle que les fragments d'iode sont émis parallèlement à l'axe de polarisation du laser, soit en désaccord avec la transition  $\text{B-6s}[2] 0_0^0 \leftarrow^1 A_1$  qui est perpendiculaire.

La possibilité de produire de l'iode sans production de fragments méthyle complémentaires pourrait être une dissociation de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en  $\text{CH}_3 (X^2A_2'') + \text{I}^+ (^3P_2)$  avec un seuil à  $12.82 \pm 0.02$  eV au dessus de l'état fondamental de  $\text{CH}_3\text{I}$ . La figure 3.15 montre les courbes de potentiel de l'ion issues de [Locht 10]. Sur la partie traitant de l'analyse des photoélectrons, nous avons vu que lorsque  $\text{CH}_3\text{I}$  est excité par deux photons à 201.2 nm l'ion ainsi formé reste dans son état fondamental sans énergie de vibration  $\tilde{X}^+ E_{3/2}(\nu = 0)$  (à 9.538 eV). Depuis cet état avec un photon de sonde à 403 nm, le système a une énergie de 12.62 eV, soit 355 meV au dessus du seuil de production de  $\text{CH}_3^+ + \text{I} (^2P_{3/2})$ . Le premier état électronique excité de l'ion est l'état  $\tilde{A} (^2A_1)$  où le minimum se trouve 2.41 eV au dessus de l'état fondamental du cation. Les transitions autorisées depuis l'état fondamental vers cet état le sont avec un moment dipolaire de transition perpendiculaire à l'axe C-I de la molécule parent [Lee 07]. Cet état  $\tilde{A} (^2A_1)$  est corrélé diabatiquement avec l'état produisant  $\text{CH}_3 (X^2A_2'') + \text{I}^+ (^3P_2)$ . Cependant, pour des états faiblement peuplés vibrationnellement, une conversion de l'énergie interne s'effectue rapidement pour redescendre sur l'état fondamental, menant à la dissociation vers  $\text{CH}_3^+ + \text{I}$  [Locht 10] (voir figure 3.15).

Avec deux photons sonde, l'énergie donnée au système est de 15.7 eV (2+2'). Le second état excité de l'ion de symétrie  $^2A_1$  se trouve à une énergie de 15.22 eV, (ces deux niveaux ne sont pas représentés sur la figure 3.15) et est décrit comme une excitation vers une orbitale de Rydberg [Locht 10]. Dans cette gamme d'énergie un autre état de l'ion est présent aux alentours de 15 eV, l'état  $\tilde{B} (^2E_{3/2})$ , qui est peuplé par une transition vers une orbitale de Valence. Cet état subit un effet Jahn-Teller, et la transition depuis l'état fondamental de l'ion est élargie par une conversion interne vers l'état  $\tilde{A} (^2A_1)$ , suivie de la prédissocia-

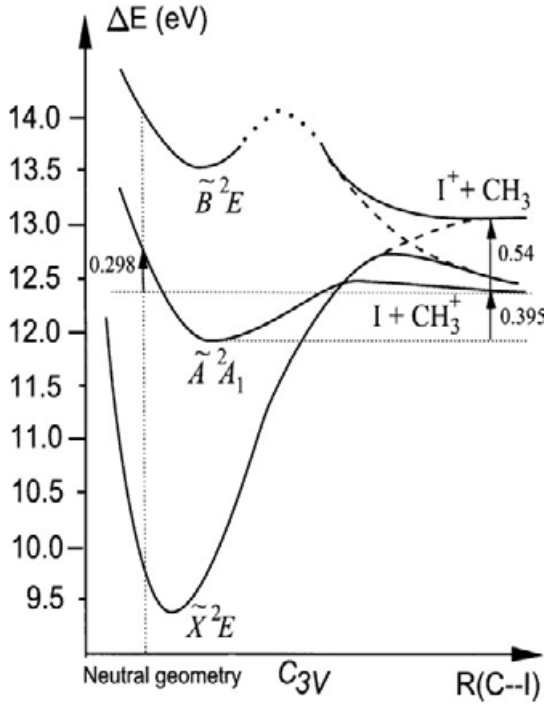
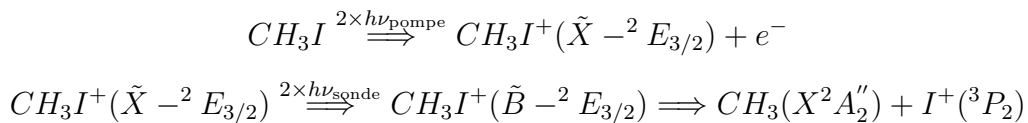


FIGURE 3.15: Courbes de potentiels de l'ions  $\text{CH}_3\text{I}^+$  depuis [Locht 10]

tion vers  $\text{CH}_3 + \text{I}^+$  [Powis 83, Eland 76]. Le rapport de branchement de la fragmentation a été mesuré par des expériences PEPICO (coïncidence photoion-photoélectrons) : 40 % vers  $\text{CH}_3 + \text{I}^+$  et 60 % vers  $\text{CH}_2\text{I}^+ + \text{H}$  [Powis 83]. L'énergie totale laissée dans le système lors d'une dissociation ayant lieu à 15.8 eV est de 2.93 eV. La photodissociation de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  à deux photons a déjà été étudiée pour une gamme de longueurs d'onde comprises entre 427-720 nm [Lee 07, Goss 81, Walter 88, Woodward 86, Bae 08]. Ces études se sont d'abord focalisées sur la gamme basse d'énergie de l'état  $\tilde{A}$  par détection de fragments  $\text{CH}_3^+$ , il n'y a que Goss qui a discuté de l'apparence des fragments d'iode [Goss 81]. La transition à deux photons  $\tilde{B}(^2E_{3/2}) \leftarrow \tilde{X}(^2E_{3/2})$  peut peupler l'état  $\tilde{B}$  via une opération de symétrie  $A_1 \times A_1$  ou bien  $E \times E$ . La première va mener à de l'iode émis parallèlement à la polarisation de la sonde, la deuxième à  $\text{I}^+$  émis perpendiculairement. La contribution perpendiculaire sera cachée par la contribution dominante provenant de la prédissociation depuis l'état  $B-6s[2] 0_0^0$ . Des halogènes émis parallèlement à l'axe C-X après une excitation de la bande  $\tilde{B}$  ont déjà été observés dans la photodissociation des cations  $\text{CH}_3\text{Br}^+$  [Blanchet 09] et  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  [Won 01]. Il faut aussi noter que la figure 3.8, où est tracée la dépendance angulaire du fragment d'iode émis perpendiculairement et parallèlement à l'axe de polarisation de la sonde, est bien mieux ajustée lorsque l'on utilise un  $\beta_4$  (courbe bleue) dans l'ajustement ; ceci est synonyme de transitions à deux photons et permet d'étayer notre hypothèse qui est :



Puisque l'étape résonnante pour l'ionisation de  $\text{CH}_3\text{I}$  en 1+1 est une transition perpendiculaire, l'axe C-I de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  est aligné perpendiculairement à l'axe de polarisation de



la pompe, puis la transition à deux photons sonde parallèles ne sera efficace que lorsque la rotation de l'ion amènera l'axe C-I parallèlement à la polarisation de la sonde. Comme pour la détection REMPI 2+1 de CH<sub>3</sub>, il faudra attendre un quart de période de rotation de la molécule parent pour détecter le fragment, c'est ce que nous voyons sur la figure 3.11 (c). Le maximum d'énergie de translation alors disponible est de 2.9 eV : 15.7 eV donnés au système avec 2 photons à 403 nm depuis l'état CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> ( $\tilde{B}^2E_{3/2}$ ) auquel il faut soustraire l'énergie du seuil de production de CH<sub>3</sub> ( $X^2A_2''$ ) + I<sup>+</sup> ( $^3P_2$ ), c'est à dire 12.8 eV. C'est exactement ce que l'on observe à longs délais sur la figure 3.7 (a) pour le fragment d'iode émis parallèlement à l'axe de polarisation du laser.

### 3.5 Conclusions et perspectives

Dans cette partie traitant de l'étude des photofragments issus de la prédissociation de CH<sub>3</sub>I depuis l'état B-6s[2] 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, nous avons analysé des données provenant d'un imageur de vecteurs vitesses : l'étude du signal d'ions, leurs distributions énergétique ainsi qu'angulaire ; tout ceci en fonction du temps et pour chaque fragment.

Les photofragments issus de la prédissociation depuis l'état B-6s[2] sont effectivement émis perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser pompe, ceci est visible sur les images de l'iode. Le canal de dissociation menant à CH<sub>3</sub> + I n'a pas été identifié, prouvant bien que le seul canal ouvert est celui menant à CH<sub>3</sub> + I\*. Grâce au REMPI, la distribution vibrationnelle des fragments de méthyle issus de cette prédissociation a été identifiée, avec comme composante majoritaire le mode  $\nu_2 = 1$ . Alors que les fragments d'iode apparaissent dans un temps concordant bien avec la durée de vie de l'état B-6s[2] 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, la détection des fragments méthyle apparaît avec un temps bien plus long ( $T_e = 2.24$  ps alors que la durée de vie de l'état est de 1.31 ps). Ceci peut s'expliquer puisque la détection de ce fragment est dépendante de la polarisation de la sonde : il y a un effet d'alignement dans la détection REMPI. Si la température rotationnelle était nulle nous n'aurions pas la possibilité de collecter le fragment méthyle avec une polarisation sonde parallèle à la pompe. En effet, CH<sub>3</sub> possède un moment de transition REMPI parallèle à son axe C<sub>3</sub>. La polarisation de la sonde est parallèle à celle de la pompe ; elle même perpendiculaire à l'axe C-I, soit perpendiculaire à l'axe C<sub>3</sub> de CH<sub>3</sub>. Grâce à un modèle simple, nous expliquons que la détection est retardée du temps nécessaire à la molécule parent pour tourner d'un quart de tour (2.25 ps), se dissocier et ainsi permette l'ionisation du fragment CH<sub>3</sub> par la sonde.

Des fragments d'iode issus d'une dynamique complexe ont aussi été identifiés durant cette étude. En effet les états de Rydberg 6*p* et 7*s* peuvent être peuplés par une excitation 1+1' (états repérés dans le spectre 2.13) puis dissocient rapidement, dans la durée même de l'impulsion sonde. Ces états avaient déjà été identifiés durant le chapitre précédent. Les fragments d'iode sont ionisés par cette même impulsion et les deux voies de dissociation menant à l'iode I et I\* sont ouvertes et montre une contribution centrée à 6.4 eV. La deuxième contribution provient d'une excitation de l'ion CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> produit par deux photons pompe puis dissocié par deux photons sonde en CH<sub>3</sub>+I<sup>+</sup>. Comme pour la détection du

fragment méthyle, la distribution en énergie de l'iode parallèle vers 3 eV, est affectée par la rotation du parent.

Pour étayer notre hypothèse sur l'alignement du fragment  $CH_3$ , des expériences d'alignement devraient être menées prochainement avec un laser nanoseconde en collaboration avec l'équipe de Petros Samatzis au laboratoire Institute of Electronic Structure and Laser (IESL-FORTH) à Heraklion en Grèce. Ce type d'expérience permettant de s'affranchir de la transformation d'Abel (slicing), il nous sera plus facile d'analyser et de comprendre les mécanismes de cette alignement.

# Chapitre 4

## Dynamique de relaxation du tetrathiafulvalène (TTF)

La molécule  $C_6S_4H_4$ , plus couramment appelée TTF (TetraThiaFulvalène) a été, et est toujours, abondamment étudiée du fait de ses propriétés de donneur d'électrons. Cela a d'abord permis le développement de matériaux conducteurs organiques. En effet dans les années 70, le premier « métal organique » fut découvert [Ferraris 73, Coleman 73] : c'est une molécule se composant d'un donneur d'électron (TTF) et d'un accepteur (le TCNQ : tetracyano-p-quinodimethane). C'est ce que l'on appelle couramment un complexe donneur-accepteur d'électrons ou alors complexe à transfert de charges. À la suite de ces travaux, beaucoup d'autres ont permis de développer les capacités de donneur d'électrons de TTF en modifiant les groupements associés à ce dernier (à la place des hydrogènes liés aux quatre carbones externes de la figure 4.1).

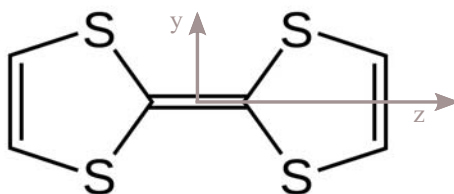


FIGURE 4.1: *Formule développée du tetrathiafulvalène. Les axes représentés sont ceux de la convention UICPA.*

Cette molécule permet aussi de construire des macromolécules comme des capteurs chimiques, des systèmes supramoléculaires redox, des ligands aux propriétés redox commutables et des systèmes ferromagnétiques organiques [Segura 01]. Dans ces complexes à transfert de charges, si on prend l'exemple d'un accepteur d'électrons très connu :  $C_{60}$  lié au TTF, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est localisée sur le TTF alors que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) est localisée sur le  $C_{60}$  [Allard 02, Kreher 03].

La capacité de donneur d'électrons de TTF permet également de réaliser des matériaux organiques supraconducteurs à des températures proches de 15 K [Mori 94]. Cette

propriété supraconductrice viendrait d'ailleurs de la capacité de TTF de passer de sa forme « bateau » lorsqu'il est neutre<sup>26</sup> [Hargittaia 94] à une forme planaire lorsqu'il est ionisé [Demiralp 97]. La barrière d'isomérisation est seulement de  $40 \text{ cm}^{-1}$  [Viruela 99] avec un comportement métallique lié à l'interaction entre deux atomes de soufre S...S.

Les spectres de photoélectrons [Berlinsky 74, Lichtenberger 90] nous indiquent la présence de deux potentiels d'ionisation très proches l'un de l'autre l'un à  $6.7 \text{ eV}$  ( $1^2B_{2u}$ ) et l'autre à  $8.58 \text{ eV}$  ( $1^2B_{2g}$ ) dans une symétrie  $D_{2h}$ <sup>27</sup>. Ces derniers sont schématiquement représentés sur la figure 4.5. Trois autres potentiels d'ionisation sont également présents dans cette molécule à  $9.71 \text{ eV}$  ( $1^2A_u$ ),  $10.09 \text{ eV}$  ( $2^2B_{1g}$ ) et  $10.51 \text{ eV}$  ( $2^2B_{3u}$ ) [Lichtenberger 90, Pou-Américo 02a] représentés sur la figure 4.2 .

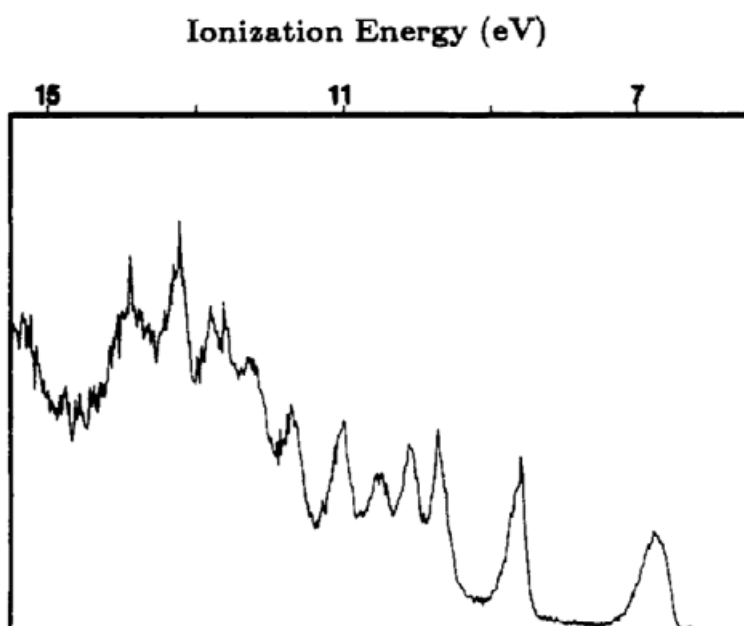


FIGURE 4.2: Spectre de photoélectrons de TTF depuis [Lichtenberger 90]

Une bonne compréhension de la structure électronique du tetrathiafulvalène est indispensable pour permettre une amélioration de ces composés. TTF est bien connu pour posséder une bande d'absorption avec deux contributions majoritaires très proches l'une de l'autre à  $317$  et  $303 \text{ nm}$  [Coffen 71, Wudl 77, Engler 77, Sandman 79]. La figure 4.3 montre un spectre d'absorption de TTF dans l'acetonitrile avec ces deux contributions distinctes (les deux maxima sont à  $304$  et  $317 \text{ nm}$  sur ce spectre). Notre travail s'est concentré sur la bande d'absorption située aux alentours de  $300 \text{ nm}$ . La configuration électronique de l'état fondamental du TTF dans [Pou-Américo 02a] est définie de cette manière :  $\dots(2b_{3u})^2(2b_{2g})^2(3b_{3u})^2(2b_{1g})^2(2a_u)^2(3b_{2g})^2(4b_{3u})^2$  pour une symétrie  $D_{2h}$ .

26. Structure déterminée de manière expérimentale grâce à de la diffraction d'électrons en phase gazeuse

27. Du fait que l'ion soit planaire, le neutre par contre est de symétrie  $C_{2v}$

## Discussion sur l'attribution des contributions à 303 et 317 nm

L'identification des deux contributions majoritaires à 303 et 317 nm prête toujours à discussion. Le tableau 4.1 récapitule les attributions proposées par différentes publications théoriques [Batsanov 95, Andreu 01, Fabian 01, Pou-Américo 02a, Pou-Américo 02b] (la symétrie des états et/ou la symétrie des orbitales mises en jeu est décrite selon les publications). Les forces d'oscillateurs sont discutées ci après. Dans ces publications, l'attribution des bandes à 368 et 450 nm est aussi discutée ; nous n'en parlerons pas explicitement dans ce manuscrit, mais elles peuvent aider à connaître la qualité du calcul.

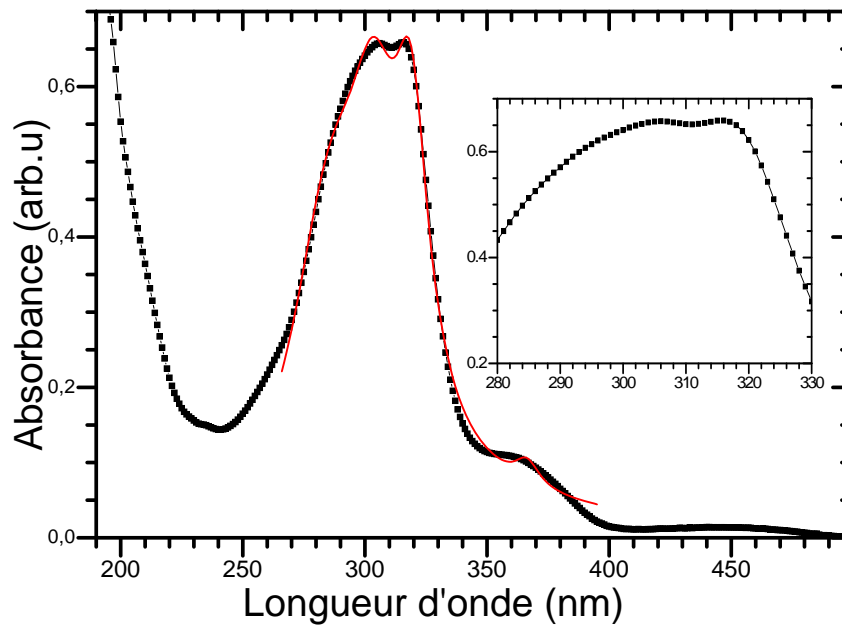


FIGURE 4.3: Spectre d'absorption de TTF dans l'acetonitrile à température ambiante

Publication	$\lambda$ (nm)	transition	symétrie	nbr d'états
[Batsanov 95]	317	$3b_{3u} \rightarrow 3b_{1g} (\pi\pi^*)$	$D_{2h}$	2
DFT	303	$3b_{3u} \rightarrow 3b_{2g} (\pi\pi^*)$		
[Andreu 01]	317	$1^1A_1(a_1) \rightarrow 1^1B_2(b_2) (\pi\pi^*)$	$C_{2v}$	2
TD-DFT	303	$1^1A_1(a_1) \rightarrow 2^1B_1(b_1) (\pi\pi^*)$		
[Fabian 01]	317		$C_{2v}$	1
TD-DFRT	303	$A_1 \rightarrow B_1(\pi\pi^*)$		
[Pou-Américo 02a]	317	$1^1A_g(4b_{2u}) \rightarrow 1^1B_{1u}(4b_{2g})(\pi\pi^*)$	$D_{2h}$	1
MS-CASPT2	303	$1^1A_g(4b_{2u}) \rightarrow 1^1B_{1u}^*(4b_{2g})(\pi\pi^*)$		

TABLE 4.1: Tableau récapitulatif de l'identification des états excités de TTF à 303 et 317 nm

On remarque donc dans ce tableau 4.1 que, suivant les calculs, les deux pics situés à 303 et 317 nm sont soit deux états électroniques distincts, soit un même état électronique.

Tous identifient une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Dans ces travaux, deux groupes de symétries sont utilisés :  $D_{2h}$  correspondant à une structure plane, et  $C_{2v}$ , correspondant à la structure bateau. Le fait de réaliser des calculs dans ces deux symétries s'explique par la très faible différence d'énergie entre ces deux structures (environ  $40 \text{ cm}^{-1}$  [Viruela 99]).

## Deux états électroniques

[Batsanov 95] : Ce sont les symétries des orbitales qui sont indiquées dans le tableau 4.1. Dans son calcul l'énergie entre ces deux niveaux électroniques de TTF est de 170 meV ce qui est en parfait accord avec l'expérience (180 meV) ; ces états électroniques sont donc presque dégénérés.

[Andreu 01] : Les axes  $x$  et  $y$  sont utilisés pour définir le plan moléculaire, à la place de la convention UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée - IUPAC en anglais) représentée sur la figure 4.1. Dans cette publication, les deux contributions majoritaires sont définies comme étant des transitions de la HOMO vers la LUMO+5( $b_1$ ) (317 nm) et de la HOMO vers la LUMO+6( $b_2$ ) (303 nm). Si l'on reprend la convention classique cela correspond aux états décrits dans le tableau 4.1, à savoir  $1^1B_2$ , transition polarisée suivant  $z$ , et  $2^1B_1$ , transition polarisée suivant  $y$  respectivement. La transition vers l'état  $1^1B_2$  (317 nm) présente une force d'oscillateur deux fois supérieure à celle vers l'état  $2^1B_1$  (303 nm), tandis que cette dernière a une force d'oscillateur semblable à la transition à 368 nm.

## Un seul état électronique

[Fabian 01] : On remarque que cette publication ne distingue qu'un seul état qu'il assigne comme étant la contribution à 303 nm. La force d'oscillateur pour les transitions à 368 nm et à 303 nm serait identique ce qui n'est pas observé expérimentalement. L'auteur ne discute pas de l'attribution de la contribution à 317 nm bien que ses calculs soient plus proches de celle-ci (326 nm).

[Pou-Américo 02a] : Ce calcul indique que les deux contributions observées sont en fait un même état électronique :  $1^1B_{1u}$  pour lequel le pic à 303 nm est en fait le même état mais vibrationnellement excité. La force d'oscillateur calculée pour cet état est importante, ce qui est observé expérimentalement. Dans ce calcul, il faut également noter que la force d'oscillateur de la transition à 368 nm est plus faible, comme observé sur la figure 4.3.

De toutes ces attributions celle de Pou-Américo [Pou-Américo 02a, Pou-Américo 02b] paraît le mieux décrire l'expérience. Ce travail est d'ailleurs confirmé par un travail plus récent [Kerkines 09] qui reprend cette méthode de calcul mais avec une base plus importante. De plus l'énergie de vibration du mode d'élongation C=C est aux alentours de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  [Tugsuz 10] (ce qui correspond à 200 meV), est en très bon accord avec la différence d'énergie de ces deux contributions (180 meV).

## Spectre d'absorption

Avant de discuter de l'étude des signaux d'ions en fonction du temps et de la longueur d'onde, nous allons examiner la largeur des deux contributions du spectre d'absorption. Elles sont ajustées à l'aide de lorentziennes représentées en rouge sur la figure 4.3, l'une centrée à  $32920 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 304 \text{ nm}$  et l'autre à  $31560 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 317 \text{ nm}$ . Les largeurs de ces deux pics sont :  $2809 \text{ cm}^{-1}$  à  $304 \text{ nm}$  et  $1660 \text{ cm}^{-1}$  à  $317 \text{ nm}$ . Pour des élargissements homogènes, ces largeurs donnent accès à des durées de vie d'états. Ici ces temps de décroissance sont donc différents, mais extrêmement courts, en fonction de la longueur d'onde :  $1.9 \text{ fs}$  à  $304 \text{ nm}$  et  $3.2 \text{ fs}$  à  $317 \text{ nm}$ . Au regard de ces temps de vie, comparés aux valeurs que nous avons collectées (partie suivante), ces valeurs ne reflètent pas des durées de vie. Nous pouvons donc dire que l'élargissement est inhomogène. L'analyse seule de ces spectres d'absorption ne permet donc pas de remonter à une information distinguant le caractère de ces deux contributions. Des analyses femtosecondes sont nécessaires.

Le but de nos expériences est donc de montrer quelle attribution décrit le mieux ces deux bandes d'absorption. Cette campagne d'expériences sur le TTF a aussi permis de détecter la présence de  $(\text{TTF})_2$  ainsi que la force d'une liaison TTF-TTF. Tous ces résultats sont présentés dans les parties suivantes après un bref descriptif des spécificités du dispositif expérimental.

## 4.1 Montage expérimental

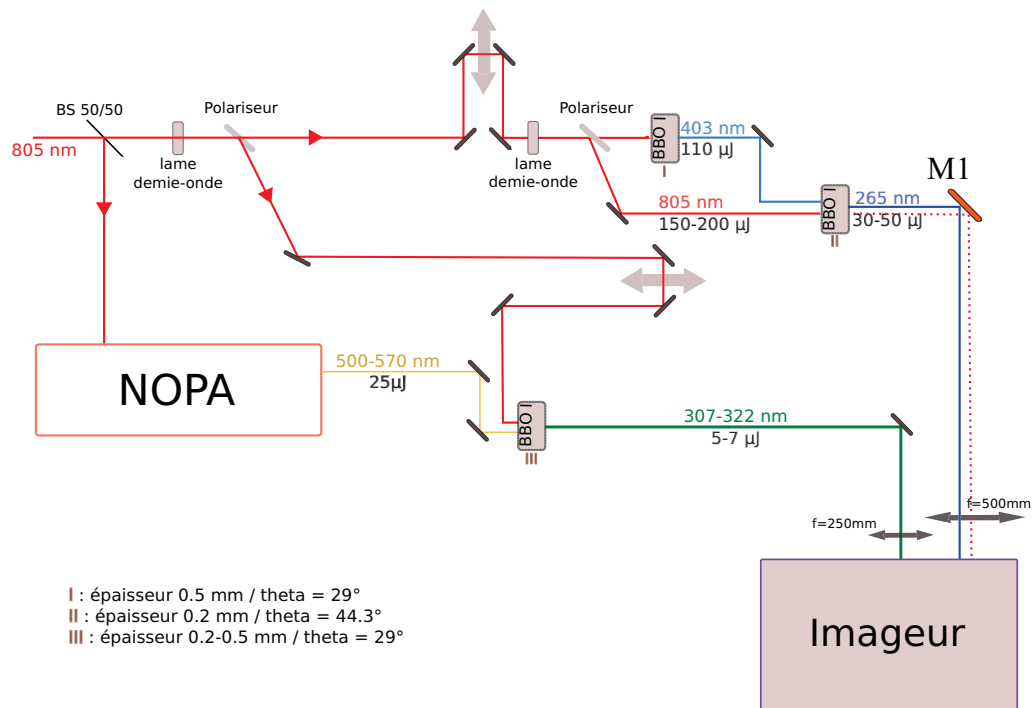


FIGURE 4.4: Schéma du dispositif optique pour l'étude de la relaxation électronique du TTF.

Le montage optique présenté sur la figure 4.4 représente les différents éléments optiques nous permettant de produire les longueurs d'onde nécessaires à notre étude. Le faisceau issu du NOPA est mélangé au 805 nm dans le but d'obtenir les longueurs d'onde de l'impulsion pompe dans un domaine allant de 307 à 322 nm. L'autre ligne de ce montage optique, par le biais de différents mélanges, nous fournit les longueurs d'onde de sonde : 805 et 265 nm. Le miroirs  $M1$  peut être changé et le cristal permettant la génération du 265 nm retiré. Cela permet d'utiliser le 805 nm comme sonde. Durant toutes les expériences décrites ci-après les polarisations pompe et sonde sont parallèles.

Le montage expérimental de l'imageur de vecteurs vitesses est celui présenté dans le chapitre introductif de ce manuscrit. Le TTF (Aldrich, 97%) est sublimé à 380K dans le four (voir figure 1.15) et mélangé à environ 130 Torr d'Argon. Ce mélange est ensuite accéléré à travers une buse de  $250 \mu\text{m}$  de diamètre pour produire un jet de gaz continue de 3 mm de diamètre environ. Le temps entre deux rechargements de TTF fluctue<sup>28</sup>, cela va de trois à cinq semaines, ce dernier subit donc de nombreuses vaporisations-recristallisations.

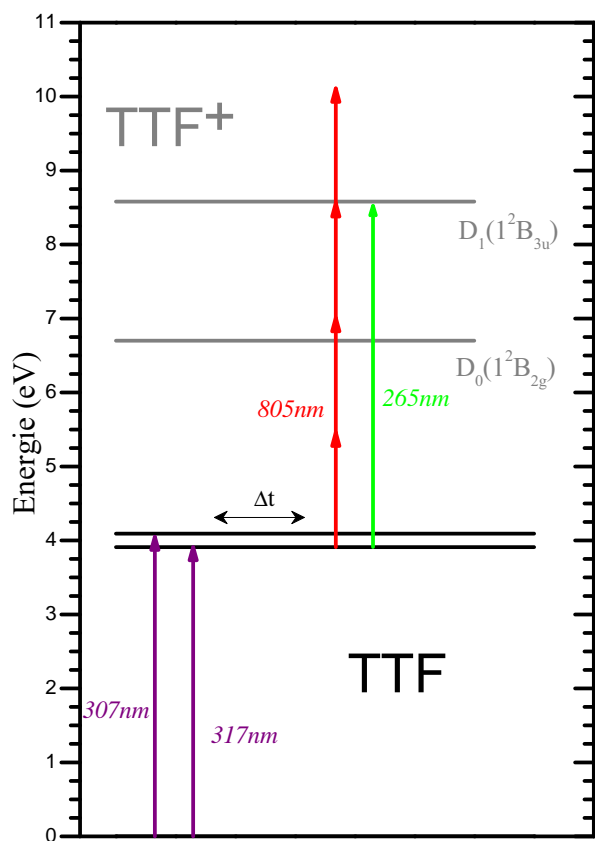


FIGURE 4.5: Diagramme schématisé des états électroniques et des potentiels d'ionisations mis en jeu dans l'étude de la dynamique de relaxation du TTF. Plusieurs longueurs d'onde ont été utilisées pour exciter (317 et 307 nm) et sonder (805 et 265 nm) le système

## 4.2 Signaux d'ions

Aucune étude sur la durée de vie de ces états ainsi que sur l'apparition des fragments ionisés n'a été réalisée. Pour les expériences qui suivent, l'impulsion sonde est centrée à

28. Dépendant de la quantité de TTF introduit dans le creuset en PTFE d'environ  $1/2 \text{ cm}^3$



265 ou 805 nm. Comme cela a déjà été discuté dans le chapitre traitant de l'iodure de méthyle, la collecte du signal d'ions par l'intermédiaire du temps de vol permet de déterminer le temps de décroissance du parent ainsi que des temps de montée des fragments. Dans cette partie, nous discuterons des signaux d'ions collectés en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le parent  $\text{TTF}^+$  (pour des longueurs d'onde pompe de 307 à 322 nm), mais aussi le temps d'apparition des différents fragments (seulement avec une excitation à 317 nm).

#### 4.2.1 Signal d'ions $\text{TTF}^+$ en fonction du temps et de la longueur d'onde d'excitation

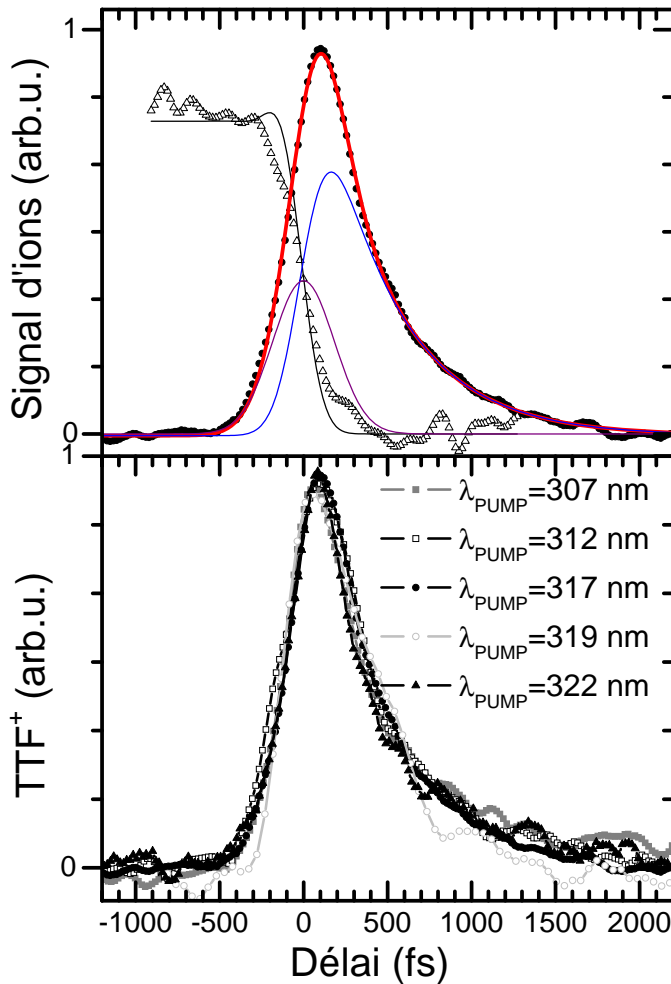


FIGURE 4.6: *En haut : signal d'ion excité à  $\lambda_p = 317$  nm et sondé avec  $\lambda_s = 265$  nm, en violet la corrélation-croisée de la courbe d'ajustement et en bleu la fonction décroissante. Les deux autres courbes représentent le signal de diméthylaniline ( $\text{DMA}^+$ ) et sa courbe d'ajustement permettant de repérer le zéro délai de l'expérience. En bas : Signaux d'ions parents collectés en fonction du temps et de la longueur d'onde d'excitation. Le temps de décroissance ne varie pas en fonction de la longueur d'onde d'excitation*

La figure 4.6 représente le signal d'ion  $\text{TTF}^+$  en fonction du temps et de la longueur d'onde d'excitation : de 307 à 322 nm. L'ajustement du signal de l'ion parent est réalisé par l'équation suivante (avec corrélation-croisée) :

$$S_{ions} = a_0 + (1 + \text{erf}(\phi(\Delta t, T_e, T_{cc}))) \times \left[ b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} \right] + d_0 e^{-2\ln 2 \frac{(\Delta t)^2}{(T_{cc})^2}} \quad (4.1)$$

avec  $\Delta t = t - t_0$  où  $t_0$  est le décalage par rapport au délai nul défini par la corrélation-croisée et  $\Delta t$ ,  $T_e$  et  $T_{cc}$  représentent le délai entre l'impulsion pompe et sonde, le temps de décroissance et le durée de la corrélation-croisée respectivement.

Dans cette équation la fonction d'erreur  $\phi(\Delta t, T_e, T_{cc})$  est définie comme suit :

$$\text{erf}\phi(\Delta t, T_e, T_{cc}) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{T_{cc}} \left( \Delta t - \frac{T_{cc}^2}{8 \ln 2 \times T_e} \right) \quad (4.2)$$

La partie supérieure de la figure 4.6 représente le signal d'ions TTF<sup>+</sup> lors d'une excitation à 317 nm. Le zéro délai est défini par la décroissance d'un signal de diméthylaniline (DMA) possédant une résonance Rydberg<sup>29</sup> à 265 nm (ajusté par une fonction de heavy-side). Le temps de corrélation-croisée trouvé dans cet ajustement est de  $T_{cc} = 305 \pm 2$  fs. Ce qui est en accord avec les précédentes mesures réalisées lors des expériences sur l'iode de méthyle. On remarque que la corrélation-croisée est très importante pour ajuster le signal de manière correcte, ceci est d'autant plus vrai que  $T_e$  est faible. Le temps de décroissance de l'état excité par cette impulsion à 317 nm est  $T_e = 463 \pm 45$  fs ; moyenne obtenue sur une quinzaine de mesures. Cette dernière est donc relativement fiable et est complètement en désaccord avec l'analyse des spectres d'absorption discutée ci dessus.

La partie inférieure de la figure 4.6 représente le signal d'ions TTF<sup>+</sup> en fonction du temps et pour plusieurs longueurs d'onde sonde. Nous voyons donc que le signal d'ions est semblable avec des temps de décroissance équivalent. Cette expérience nous permet donc de dire que les deux contributions excitées à 307 et 317 nm ont un temps de décroissance similaire mesuré :  $T_e = 463 \pm 45$  fs. Le fait que ce temps soit invariant en fonction de la longueur d'onde, pourrait nous amener à tendre vers l'hypothèse de [Pou-Américo 02a] consistant à définir ces deux bandes d'absorption comme étant un seul et même état électronique, donc par définition ayant une même durée de vie. En revanche, si la contribution à 303 nm est en fait une excitation vibrationnelle de cet état  $1^1B_{1u}$  le fait que la durée de vie soit semblable, indépendamment de son état vibrationnel, pose tout de même un problème. Si l'on se réfère à CH<sub>3</sub>I, selon l'état vibrationnel peuplé dans la bande B, certes pré-dissociatif, les temps de vie diffèrent.

Cette mesure ne nous permet donc pas, à coup sur, de valider ou d'infirmer l'hypothèse de Pou-Américo *et al* qui paraît le mieux décrire les spectres d'absorption expérimentaux.

#### 4.2.2 Signaux d'ions de TTF<sub>2</sub><sup>+</sup>, TTF<sup>+</sup> et des fragments C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> et S<sup>+</sup>

Avant de débiter la discussion sur les signaux d'ions des différentes espèces collectées par l'imageur de vecteurs vitesses, il est important de préciser que le rapport de signal maximal entre le fragment (TTF/2)<sup>+</sup> = C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup> et TTF<sup>+</sup> est de 20 %. Les autres ions sont produits dans des quantités bien inférieures. L'ion majoritaire est donc bien TTF<sup>+</sup>. De plus, aucune des images des fragments ne montrent de composantes possédant une énergie cinétique (pas d'anneaux). Les ions collectés proviennent donc d'ionisations dissociatives

29. La durée de vie de l'état est très courte.

depuis les molécules ayant relaxées dans leur état fondamental (conversion interne) et celles électroniquement excitées.

La figure 4.7 représente les signaux d'ions de  $\text{TTF}_2^+$ ,  $\text{TTF}^+$  et des fragments  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$  et  $\text{S}^+$  en fonction du temps pour une longueur d'onde d'excitation de 317 nm. Les signaux des espèces  $\text{TTF}_2^+$  et  $\text{TTF}^+$  ont été ajustés avec la fonction 4.1 tenant compte du signal de corrélation-croisée, fixant le zéro délai, important dans ces expériences. Pour les signaux des fragments, une fonction de décroissance (avec un temps de décroissance  $T_e$ ) et une fonction modélisant le temps de montée ( $T_r$ ) des fragments a été utilisée. Le tableau 4.2 résume les constantes de temps issues de ces ajustements en utilisant ces équations :

$$S_{\text{Fragments}^+} = a_0 + (1 + \text{erf}(\phi(\Delta t, T_e, T_{cc}))) \times \left[ b_0 e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} + c_0 \left( 1 - e^{-\frac{\Delta t}{T_e}} \right) \right] \quad (4.3)$$

avec  $\Delta t = t - t_0$  où  $t_0$  est le décalage par rapport au délai nul défini par la corrélation-croisée. La fonction erreur est définie par l'équation 4.2 et  $T_{cc} = 305$  fs.

Dans cette équation le choix est fait de donner la même valeur au temps de décroissance ( $T_e$ ) du fragment qu'à son temps de montée ( $T_r$ )<sup>30</sup>. Physiquement ceci explique que les fragments sont produits par 2 voies : l'ionisation dissociative depuis l'état excité avec une décroissance exponentielle identique à celle de l'état excité et l'ionisation dissociative depuis l'état fondamental (excité vibrationnellement) avec un temps de montée identique à la décroissance du parent. Les valeurs de ce tableau 4.2 sont des moyennes de 5 signaux d'ions pour  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$ , 3 pour  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$  et 2 pour le  $\text{S}^+$ . Rappelons tout de même que chaque point sur les signaux d'ions collectés correspond à une moyenne de  $1.10^4$  tirs laser.

Espèce	$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4^+$	$\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$	$\text{S}^+$	$(\text{TTF})_2^+$
$T_e, T_r$ (fs)	463±45	414±12	538±11	661±11	142±12

TABLE 4.2: Tableau récapitulatif des temps de décroissance  $T_e$   $\text{TTF}^+$  et  $(\text{TTF})_2^+$ , de montée  $T_r$  de  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$  et  $\text{S}^+$ .

Le temps de montée des fragments passe de  $T_r = 414 \pm 12$  fs pour le  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$ , à  $T_r = 538 \pm 11$  fs pour  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$  et  $T_r = 661 \pm 11$  fs pour le soufre. On remarque donc que plus le fragment est petit, plus son temps de montée est grand. De plus la dépendance linéaire du signal des fragments  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$  et  $\text{S}^+$  avec l'énergie de l'impulsion pompe, nous montre bien que le processus d'excitation est un processus à un photon. Ces observations permettent de faire un parallèle avec une expérience étudiant l'ionisation dissociative de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  excité à 267 nm [Trushin 98]. Le temps de montée augmente au fur et à mesure de la diminution de la masse. L'explication qu'il donne est que durant la désexcitation de cette molécule, effectuée par l'intermédiaire de différents états électroniques bien identifiés, l'ionisation dissociative est différente et ceci indépendamment de l'énergie de l'impulsion

30. Le temps de montée expliquant la présence d'un pallier sur le signal des fragments peut être expliqué par un signal provenant de l'ionisation de fragment neutre ou alors de l'ionisation dissociative. Dans notre cas seule l'ionisation dissociative est importante.

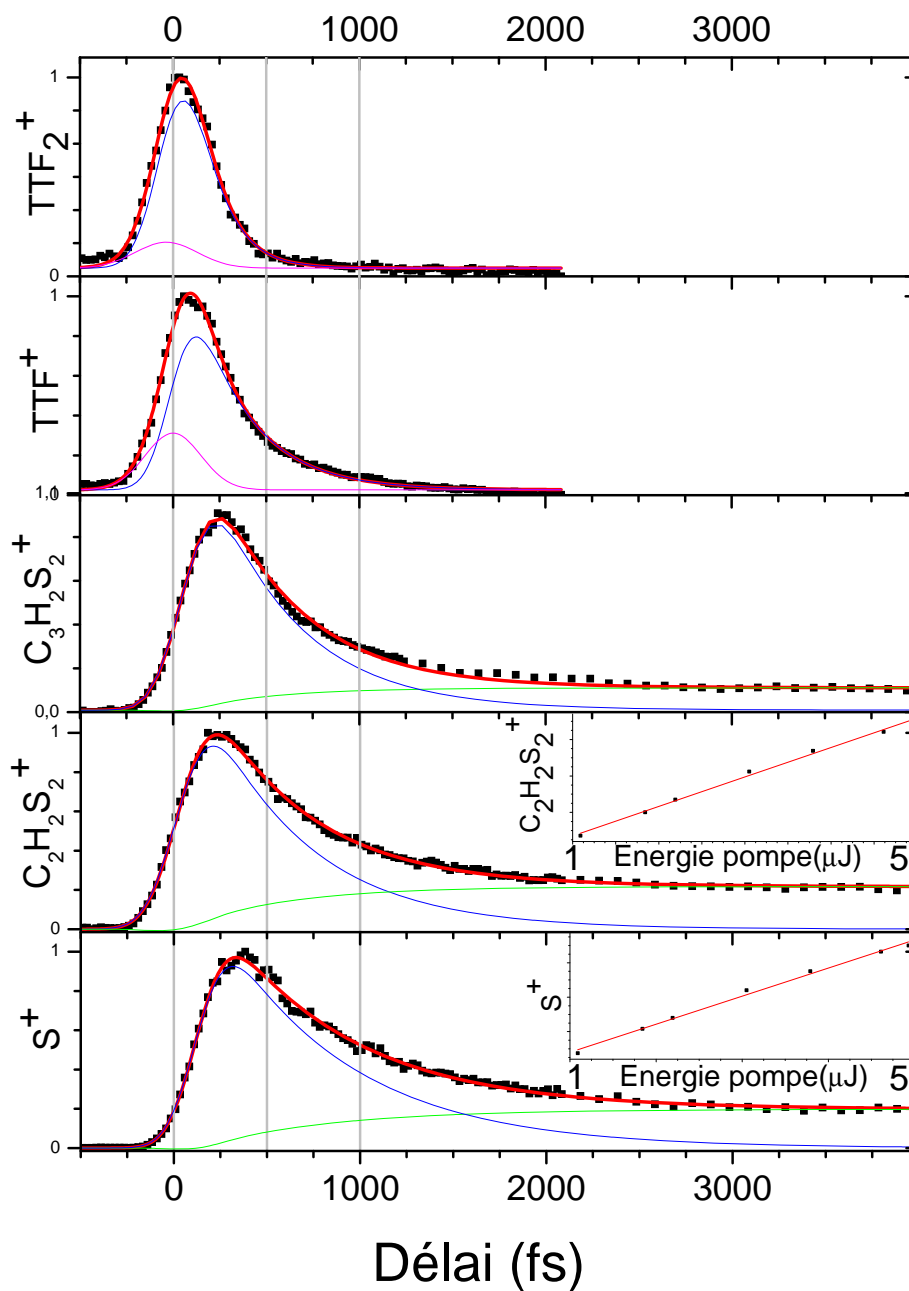


FIGURE 4.7: Signaux d'ions de  $TTF_2^+$ ,  $TTF^+$  et des fragments  $C_3H_2S_2^+$ ,  $C_2H_2S_2^+$  et  $S^+$  collectés en fonction du temps pour une longueur d'onde d'excitation de 317 nm ( $5.5 \mu\text{J/p}$ ) et une longueur d'onde d'impulsion pour la sonde de 805 nm ( $50 \mu\text{J/p}$ ). Les ajustements de  $TTF_2^+$ ,  $TTF^+$  sont réalisés avec l'équation 4.1 et ceux des fragments avec l'équation 4.3. La fonction de corrélation-croisée est représentée en violet, la fonction décroissante en bleu et la fonction représentant le temps de montée des fragments en vert. Pour les fragments de  $C_2H_2S_2^+$  et  $S^+$ , les signaux représentés en fonction de l'énergie de l'impulsion pompe à  $\Delta t = 4 \text{ ps}$ , indiquent une excitation à un photon.

sonde. Le degré de fragmentation est plus faible à petits délais [Fuss 04]. En effet lorsque la molécule se relaxe, l'énergie électronique est convertie en énergie vibrationnelle, qui lors de l'ionisation restera dans l'ion provoquant de l'ionisation dissociative. Cela est valable si les énergies de liaisons de l'ion sont plus faibles que les énergies de liaison de la molécule neutre. Plus cette énergie vibrationnelle est importante, suite aux transferts de population vers des états électroniques énergiquement plus bas (donc vibrationnellement plus excités), plus l'ionisation dissociative produira des fragments ionisés de masses plus faibles. Cette hypothèse est corroborée par un maximum de signal des fragments décalé vers les valeurs positives [Fuss 01] (voir figure 4.7). En effet en observant ces courbes, on remarque que le maximum de signal est décalé vers les délais positifs (à  $t = 240$  fs pour  $C_3H_2S_2^+$ ,  $t = 240$  fs pour  $C_2H_2S_2^+$  et  $t = 325$  fs pour  $S^+$ ). En revanche, le temps d'apparition  $t_0$  est pour tous ces spectres proches de zéro. Rappelons l'hypothèse que les fragments, issus de la dissociation des molécules neutres, n'interviennent pas dans ce processus<sup>31</sup>.

Le signal de  $(TTF)_2^+$  a été ajusté par une courbe intégrant un signal de corrélation-croisée, cela donne un temps de décroissance  $T_e = 142 \pm 12$  (équation 4.1). Si l'ajustement n'est réalisé qu'avec une fonction de décroissance alors le temps de décroissance passe à  $T_e = 129 \pm 8$  fs. La durée de vie de l'état dans lequel ce dimère est excité est donc faible quelque soit la courbe d'ajustement utilisée (on remarque sur la figure 4.7 (a) le signal de corrélation-croisée est peu important). Cet état demeure inconnu car aucun calcul sur la molécule  $TTF_2$  n'a pour l'instant été réalisé. Toutes les expériences n'ont pas abouti à la production de  $(TTF)_2$ . Ceci nous laisse à penser que les conditions expérimentales, non identifiées, permettant sa production ne sont pas facilement reproductibles. Il peut s'agir d'une contamination avec un réactif, des conditions de recuit spéciales ou alors que la composition de Sigma-Aldrich peut contenir ce dimère.

### 4.3 Energie de dissociation de (TTF)<sub>2</sub>

Une des premières informations étonnantes que nous avons pu observée sur les spectres de masses fut la présence de  $(TTF)_2$ . Ce composé est rapporté dans la littérature comme pouvant être produit par deux molécules de TTF superposées l'une à l'autre et liées par des forces de Van Der Waals (à la manière du graphène) [Rosokha 07]. La formation de ce dimère est sans doute due aux vaporisations-cristallisations successives ayant eu lieu dans le creuset source de TTF ou à diverses contaminations. Fort de cette découverte, nous avons tenté des expériences visant à collecter les fragments de  $TTF^+$  à l'aide de l'imageur de vecteurs vitesses. C'est lors de ces dernières que nous avons pu découvrir un anneau ayant une dynamique de l'ordre de  $1.10^4$ , sur un signal maximal de plus de  $10^7$ . Le signal de cet anneau est donc extrêmement faible et cette expérience n'a pas pu être reproduite pour le moment.

La figure 4.8 montre une image brute de  $TTF^+$  collecté à un délai pompe-sonde de 4 ps. L'énergie apportée au système est de 3.9 eV ( $\lambda_p = 317$  nm), pour déterminer l'énergie de la liaison il faut soustraire à ces 3.9 eV les 0.54 eV d'énergie de translation de TTF

31. Egalement l'hypothèse de [Trushin 04] qui observe le même décalage que nous dans des spectres

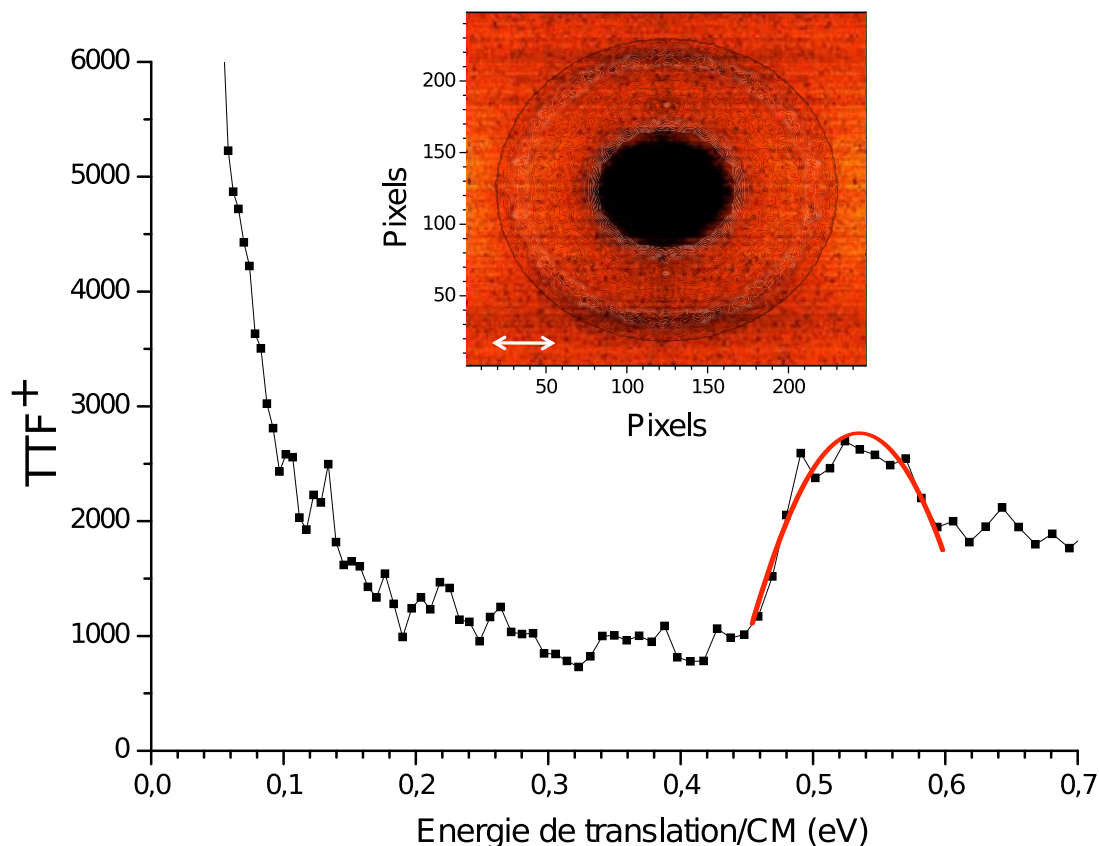


FIGURE 4.8: Image non transformée symétrisée et intensité du signal en fonction de l'énergie de translation de l'image transformée de  $TTF^+$  à un délai de 4 ps. La courbe rouge représente un ajustement gaussien de la contribution à 0.540 eV.

dans le centre de masse<sup>32</sup>. L'énergie de cette liaison est donc expérimentalement définie comme étant de  $D_{0,TTF_2} = 3.36$  eV.

Ces fragments de  $TTF^+$  pourraient provenir de la brisure d'une liaison de  $(Ar)_nTTF$  par exemple ( $ArTTF$  identifié sur certains de nos temps de vol) mais ce type de liaisons est faible et ne pourrait en aucun cas donner une énergie de liaison aussi importante. Il ne reste donc que la possibilité de la dissociation de  $(TTF)_2$ . Cependant, la littérature ne rapporte que des liaisons de type Van Der Waals lors de ces arrangements [Rosokha 07]. Un autre mécanisme, sans doute beaucoup plus coûteux en énergie, a permis de produire des molécules de  $(TTF)_2$  unies par une liaison forte. Lors de nos expériences, nous apportons une quantité d'énergie importante au système par le biais du four. Cette énergie calorifique a pu permettre la formation de ces dimères de TTF. Cependant, la liaison chimique entre ces deux TTF doit être une liaison  $C=C$ , l'énergie de liaison de ce type de liaison forte est de 6 eV environ. Or, il nous faut une liaison simple  $C-C$  pour arriver dans des gammes d'énergie de 3 eV environ [Lide 09].

Le schéma de la figure 4.9 représente une géométrie probable de la molécule de  $(TTF)_2$

32. Calibration à partir de spectres réalisé avec un  $V_{foc} = 1378$  V alors que notre expérience est réalisée à  $V_{foc} = 1353$  V. Ce facteur vaut  $c = 3.03 \cdot 10^{-5}$  eV/px<sup>2</sup>

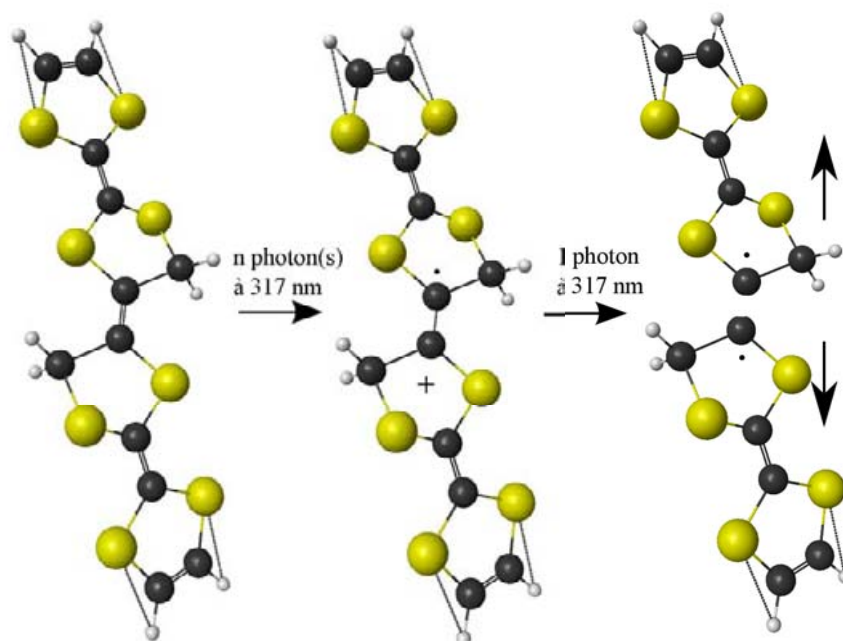


FIGURE 4.9: Représentation probable de la géométrie de  $(TTF)_2$  ainsi que de la brisure de la liaison C-C de la molécule  $(TTF)_2$ .

et le mécanisme visant à la formation d'une simple liaison C-C. Un ou plusieurs photons à 317-318 nm créent une espèce ionique radicalaire  $(TTF)_2^+$  ; dans la durée de l'impulsion pompe cette espèce comportant une liaison C-C simple absorbe un autre photon à 318 nm conduisant à briser cette liaison. Il en résulte donc sur nos images de carte de vecteurs vitesses de  $TTF^+$ , ionisés par l'impulsion sonde à 800 nm, une composante à  $E_T(CM) = 0.54$  eV nous permettant d'identifier cette liaison. Une énergie de liaison pour ce mécanisme de 3.36 eV serait en accord avec cette hypothèse. Ce mécanisme sera prochainement discuté avec des théoriciens pour valider ou non l'origine de cet anneau. Le fait que la dissociation ait apparemment lieu perpendiculairement à l'axe de polarisation des lasers pompe et sonde est également une information qu'il faudra prendre en compte.

## 4.4 Conclusions et perspectives

Comme le lecteur s'en sera rendu compte lors de la lecture de ce chapitre, les conclusions ne sont pas évidentes et les expériences sur cette molécule vont se poursuivre pour mieux la comprendre.

Nous pouvons tout de même affirmer que l'excitation à 317 nm a permis de mettre en lumière des processus d'ionisation dissociative par la sonde intéressants. Ces derniers sont directement liés à la population vibrationnelle, lors de la relaxation dans l'état électronique fondamental, menant à une ionisation dissociative par l'impulsion sonde à 805 nm. Sur ces mesures, on remarque que plus la masse du fragment ionisé est faible plus son temps



de montée après l'excitation est long.

Des expériences sur synchrotron visant à définir les seuils énergétiques d'apparition des différents fragments de TTF vont également avoir lieu en novembre 2011. Ces résultats aideront à la compréhension des mécanismes de la fragmentation.

Notre étude sur la décroissance du signal d'ions  $\text{TTF}^+$  en fonction du temps et de la longueur d'onde, ne nous a pas permis de trancher entre les deux hypothèses (1 ou 2 états?) expliquant ces deux bandes d'absorption à 303 et 317 nm. Un temps de corrélation-coisée plus court que les 300 fs de ces expériences permettrait peut être de voir apparaître des sous structures et ainsi de conclure de manière plus efficace sur la présence ou non de deux états électroniques distincts à 303 et 317 nm. Cependant, l'asymétrie du pic à 303 nm peut nous indiquer la possible présence d'états vibrationnels pour des énergies de photons plus élevées. Etant donné que nos expériences ne nous permettent pas de produire des longueurs d'ondes inférieures, il nous est donc impossible de conclure. L'étude des temps de montée des fragments pour une longueur d'onde d'excitation proche, ou inférieure, à 303 nm permettrait une comparaison avec les résultats discutés ici.

De plus, des spectres de photoélectrons ont été collectés à 805, 403 et 266 nm pour une longueur d'onde d'excitation à 317 nm. Leur analyse est laborieuse du fait de la faible quantité de signal. Des expériences supplémentaires avec la nouvelle vanne pulsée Even-Lavie reçue dernièrement permettront peut être également de mieux comprendre les mécanismes de relaxation dans cette molécule.

La présence d'une composante en énergie cinétique sur les images de  $\text{TTF}^+$  est expliquée par un mécanisme atypique. Cette énergie proviendrait de la dissociation du dimère de TTF, qui se seraient liés fortement l'un à l'autre à la suite de processus de vaporisation recristallisation successifs (ou encore à une impureté apportée, ou déjà présente dans l'échantillon de Sigma-Aldrich). Ces résultats vont être soumis à l'approbation d'un théoricien prochainement.

Ce chapitre clos la première partie de ce manuscrit traitant de l'étude de système moléculaire à l'aide d'un imageur de carte de vecteurs vitesses (VMI). Nous allons voir dans la seconde partie qu'une autre technique a été utilisée durant cette thèse pour suivre la dynamique d'un système moléculaire excité. Le premier chapitre définira d'abord ce qu'est la génération d'harmoniques d'ordre élevé, puis nous verrons au fur et à mesure des chapitres suivants que ce processus peut être un bon outil pour sonder un système atomique, moléculaire, et de manière dynamique.



# Deuxième partie

## Harmoniques



# Chapitre 5

## Introduction à la génération d'harmoniques d'ordre élevé

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) est un phénomène extrêmement non linéaire s'obtenant en focalisant un laser intense sur une cible solide (éclairage  $I \approx 10^{16}$  W/cm<sup>2</sup>) ou dans un milieu gazeux ( $I \approx 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>). Il a été observé pour la première fois en 1977 sur cible solide [Burnett 77] puis dans un milieu gazeux à la fin des années 1980 ([McPherson 87], [Ferray 88]). Dans ce manuscrit nous ne traiterons que des harmoniques d'ordre élevé générées dans un milieu gazeux. Sous l'influence du champ laser intense les électrons de valence des atomes ou molécules du gaz vont osciller et s'éloigner considérablement du noyau ionique. Dans la majorité des cas cela conduit à l'ionisation mais si les électrons retournent au voisinage de l'ion, sous l'effet du champ laser, alors ils peuvent recombiner avec le cœur ionique produisant le rayonnement harmonique. Le type de spectre expérimental collecté<sup>33</sup> est représenté sur la figure 5.1.

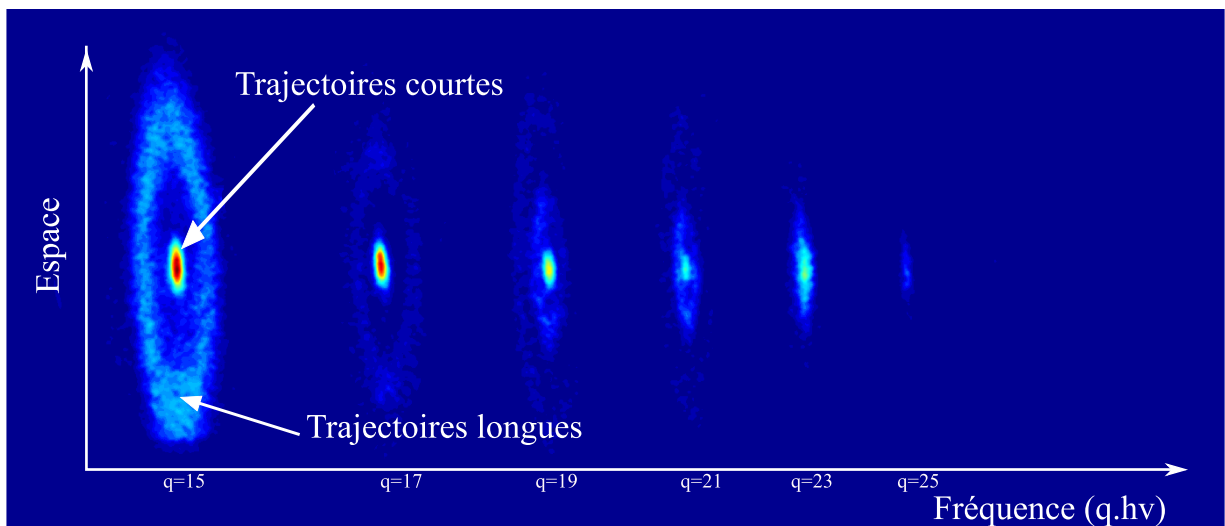


FIGURE 5.1: *Spectre caractéristique d'harmoniques générées dans l'argon à 800 nm avec un éclairage laser de  $1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.*

33. Le spectre est collecté après dispersion du rayonnement par un réseau XUV.

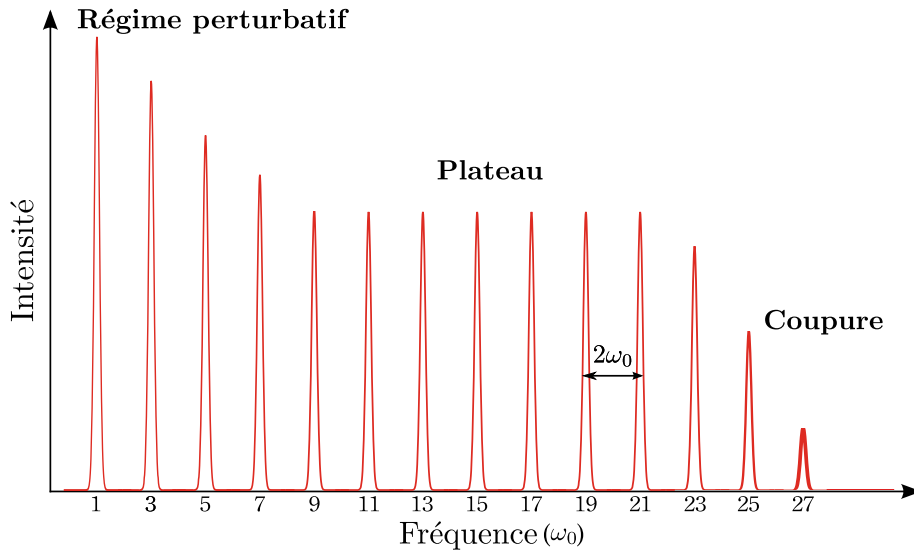


FIGURE 5.2: Représentation d'un spectre caractéristique d'harmoniques d'ordre élevé : décroissance rapide des premières harmoniques, suivi des harmoniques du plateau puis de celles de la coupure.

Le spectre ainsi produit est caractérisé par une suite d'harmoniques d'ordre impair de la fréquence du laser générateur. Il peut se décomposer en trois parties comme illustré sur la figure 5.2 : d'abord l'amplitude des harmoniques décroît rapidement, puis l'efficacité de génération reste quasi constante jusqu'à des ordres élevés (harmoniques du plateau) et enfin le spectre décroît de nouveau très rapidement jusqu'à une efficacité nulle (harmoniques de la coupure, du « cut off »). Ces harmoniques peuvent s'étendre jusqu'à des énergie de photons de plusieurs centaines d'eV [L'Huillier 93, Macklin 93, Chang 97, Vozzi 09, Popmintchev 09] voir quelques keV [Seres 05]. C'est le domaine de l'ultraviolet lointain (XUV) ou des rayons X mou (Soft X Ray).

En plus de cette large bande spectrale la génération d'harmoniques d'ordre élevé possède des propriétés de cohérence spatiale et temporelle uniques, qui en font un sujet d'étude très vaste. De par ses caractéristiques et son mécanisme, la GHOE peut être utilisée comme un outil puissant permettant d'avoir accès à des informations structurales sur un système [Itatani 04, Haessler 10] mais aussi pour sonder des dynamiques moléculaires [Baker 06, Wörner 10]. Ce phénomène permet également la construction de sources XUV accordables, ce qui se révèle extrêmement intéressant pour sonder, par ionisation à un photon, des systèmes moléculaires.

Dans ce chapitre d'introduction nous discuterons tout d'abord d'une modélisation semi-classique de la génération d'harmoniques depuis un émetteur unique (un atome ou une molécule) [Corkum 93]. Nous verrons ensuite succinctement les effets collectifs permettant, et influant, la génération d'un champ macroscopique.

Par la suite, nous expliquerons pourquoi nous discriminons les deux types de trajectoires, longues et courtes, sur le détecteur (voir figure 5.1) et l'avantage de travailler à grandes longueurs d'onde pour l'étude de système atomique et moléculaire à l'aide de la GHOE.

Après avoir défini ce phénomène, nous discuterons de son intérêt pour l'étude de dynamiques moléculaires. Ceci par le biais d'expériences de spectroscopie résolues en temps permettant de remonter aux structures électroniques de molécules. Cette partie présente brièvement différents montages expérimentaux du CELIA.

## 5.1 Modélisation et compréhension de la génération d'harmoniques d'ordre élevé

Avant d'énoncer le modèle, qu'il soit semi-classique ou quantique, il est important de faire un rappel sur les différents types d'ionisation existants en champ laser intense. En effet, lorsque l'énergie d'un photon de la longueur d'onde fondamentale du laser est inférieure au potentiel d'ionisation (IP) de l'atome ou de la molécule, alors différents processus d'ionisation sont possibles : l'ionisation multiphotonique, l'ionisation par effet tunnel et l'ionisation par suppression de barrière de potentiel.

L'ionisation multiphotonique a lieu lorsque le champ électrique est considéré comme perturbatif, c'est à dire en champ faible (éclairage  $I \leq 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>). Le potentiel coulombien n'est alors pas déformé de manière significative (l'ionisation tunnel n'est pas accessible). C'est ce processus que nous utilisons pour toutes les expériences de femtochimie présentées dans les premiers chapitres de ce manuscrit. Ce champ est assez intense pour provoquer des processus multiphotoniques par absorption de  $n$  photons. Si la somme des énergies des photons absorbés est supérieure au potentiel d'ionisation, l'électron arrive dans le continuum de l'ion et le système est ionisé. L'énergie excédentaire sera convertie en énergie cinétique de l'électron émis. C'est ce que nous détectons en spectroscopie de photoélectrons à l'aide de l'imageur de vecteurs vitesses.

Le régime de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) est un régime de champ fort, où le processus d'ionisation ne se fait pas par absorption de multiples photons mais par effet tunnel. Dans une vision statique, le champ électrique abaisse la barrière de potentiel et l'électron a donc une probabilité non nulle de traverser cette barrière : c'est l'ionisation tunnel. Si le champ électrique devient plus fort alors la barrière de potentiel est abaissée complètement menant à l'ionisation par suppression de la barrière de potentiel [Augst 89].

### 5.1.1 Modèle semi-classique à trois étapes

Un modèle semi-classique appelé modèle en trois étapes a été proposé [Corkum 93, Schafer 93] pour expliquer de manière intuitive et qualitative la génération d'harmoniques d'ordre élevé. Ce modèle, comme son nom l'indique, repose sur trois étapes qui sont décrites par la suite (voir figure 5.3) :

- 1 - ionisation par effet tunnel.
- 2 - accélération de l'électron libre dans le champ laser.
- 3 - recombinaison radiative de l'électron sur le cœur ionique.

Ce modèle a été développé pour décrire ce phénomène dans les gaz rares et avec un champ laser polarisé linéairement. Cependant il reste également valable dans les molécules et pour des champs laser elliptiques.

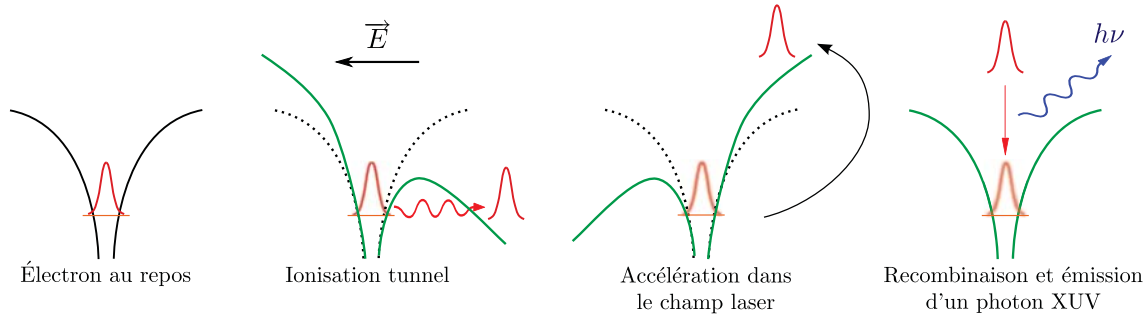


FIGURE 5.3: *Modèle à trois étapes*

### Ionisation par effet tunnel

L'électron de valence de l'état fondamental de l'atome ou provenant de la HOMO (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) pour une molécule est piégé dans un puit de potentiel coulombien attracteur. Dans le cadre de ce modèle, nous utilisons une description basée sur un potentiel simpliste qui ne décrit en aucun cas la complexité du potentiel d'une molécule :  $V_0 = -1/x$ . Lorsque l'électron subit un champ électrique intense  $\mathbf{E}$  dû à la focalisation du faisceau laser, alors le potentiel coulombien modèle devient (en unité atomique) :

$$V(x) = V_0 + E \cdot x = -\frac{1}{|x|} + E \cdot x \quad (5.1)$$

Lorsque le champ électrique est assez intense la barrière de potentiel va être déformée, abaissée, permettant une ionisation par effet tunnel (voir figure 5.4). Si le champ électrique est suffisamment fort il peut y avoir une ionisation par suppression de barrière de potentiel [Augst 89]. La quantité  $I_{Sat}$ , appelée éclairement de saturation, correspond à l'éclairement minimal permettant d'obtenir une probabilité d'ionisation égale à 1. Cela peut être assimilé à l'éclairement nécessaire pour abaisser la barrière au niveau de l'état fondamental (ionisation par suppression de barrière) où se situe l'électron, vidant cet état de sa population. Lorsque l'on atteint cet éclairement, les espèces du milieu ne peuvent plus générer d'harmoniques d'ordre élevé puisque l'état fondamental sera complètement dépleté, ne permettant pas à la fonction d'onde de recombiner sur cet état fondamental (l'étape de recombinaison est expliquée par la suite). Pour retrouver cette valeur  $I_{Sat}$ <sup>34</sup> il faut que la dérivée du potentiel soit nulle  $V'(x_0) = 0$  et que le potentiel soit abaissé de la valeur du potentiel d'ionisation  $V_{sat} = -IP$ . Alors on trouve que :

34. Par exemple  $I_{Sat}(\text{Ar}) = 2.46 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$  (à l'aide de l'équation 5.4).

$$E_{Sat} = \frac{(IP)^2}{4} \quad (5.2)$$

$$I_{Sat} = \frac{(IP)^4}{16} \quad (5.3)$$

$$I_{Sat}[W/cm^2] = 4.10^9 \times (IP)^4[eV] \quad (5.4)$$

Le calcul de l'éclairement  $I$  d'une impulsion laser focalisée est le suivant :

$$I = \frac{E}{\tau_p \times \pi r_{waist}^2} \text{ avec } r_{waist} = \frac{\lambda f}{\pi d/2} \quad (5.5)$$

où  $E$  est l'énergie de l'impulsion,  $\tau_p$  sa durée,  $r_{waist}$  le rayon du waist (taille en français),  $\lambda$  la longueur d'onde du laser,  $f$  la focale de la lentille et  $d$  le diamètre du faisceau avant focalisation.

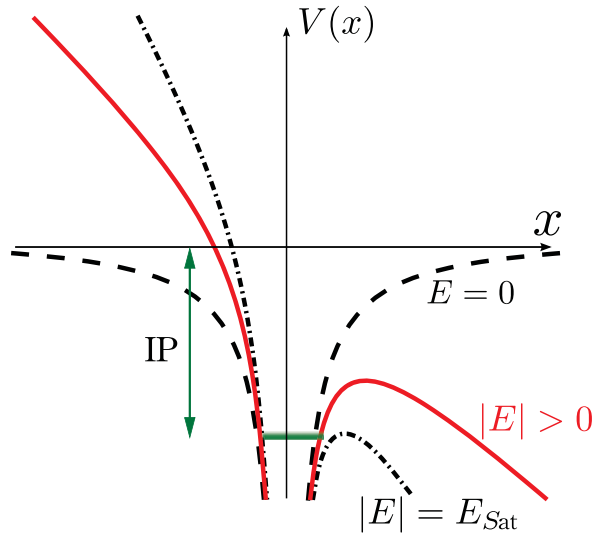


FIGURE 5.4: Schéma du potentiel coulombien sans champ électrique (tiret), soumis à un champ qui abaisse la barrière de potentiel (trait plein rouge) ou la supprime (trait mixte)

En regardant les termes intervenant dans l'équation 5.5 on remarque qu'à énergie donnée, l'éclairement  $I$  augmente si la longueur d'onde du laser  $\lambda$  ou la durée de l'impulsion  $\tau_p$  diminue. Le fait de jouer sur ces paramètres, en plus du diamètre du faisceau d'entrée, a donc une grande influence sur l'éclairement  $I$  et par conséquent sur la génération d'harmoniques.

Nous avons vu que la GHOE était plus efficace dans un régime d'ionisation par effet tunnel. Nous venons de voir que si l'éclairement est trop important alors l'ionisation n'est plus de ce type (ionisation par suppression de barrière : ce qui entraîne la déplétion du fondamental). À l'inverse si le champ est trop faible alors l'ionisation sera multiphotonique, mais l'ionisation peut aussi être multiphotonique si le temps d'abaissement de cette barrière de potentiel est trop court pour permettre à l'électron de la franchir par

effet tunnel. Il faut donc introduire une vision dynamique au champ électrique appliqué. Le champ laser instantané s'écrit :

$$\mathbf{E} = E_0 \cos \omega_0 t \mathbf{u}_x \quad (5.6)$$

Le paramètre de Keldysh [Keldysh 65], dans le cadre de cette approximation semi-classique, prend en compte le rapport entre le temps que mettrait l'électron à traverser la barrière  $\tau$  et la période du champ laser  $T_0 = 2\pi/\omega_0$ . Si on suppose que la largeur de la barrière est égale à  $IP/E$  (valeur de  $x$  telle que  $V(x) = -IP$ ), et que la vitesse moyenne de l'électron traversant la barrière est de  $\sqrt{2IP}$  (si l'énergie cinétique est égale au potentiel d'ionisation) alors :

$$\tau = \frac{IP}{E\sqrt{2IP}} \Rightarrow \gamma = 4\pi \cdot \frac{\tau}{T_0} = \sqrt{\frac{IP}{2U_p}} \quad (5.7)$$

$$\tau[\text{fs}] = \frac{\sqrt{I[10^{14}\text{W/cm}^2] \times IP[\text{eV}] \times \lambda^2[\mu\text{m}]}}{9.11} \quad (5.8)$$

où  $U_p$  est l'énergie pondéromotrice, correspondant à l'énergie cinétique moyenne acquise par un électron libre oscillant dans un champ laser de fréquence  $\omega_0$  et d'amplitude  $E$ .

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0^2} \left( U_p = \frac{E^2}{4\omega_0^2} \text{ en unité atomiques} \right) \quad (5.9)$$

$$U_p[\text{eV}] = 9.33 \times I[10^{14}\text{W/cm}^2] \times \lambda^2[\mu\text{m}^2] \quad (5.10)$$

Avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $e$  sa charge.

Pour être en régime d'ionisation tunnel il faut que le temps mis par l'électron pour traverser la barrière soit largement inférieur à la période optique du champ laser. On peut alors considérer le champ comme quasi-stationnaire.

Si  $\gamma \ll 1$  alors cela veut dire que  $U_p \gg IP$ , l'électron a donc assez d'énergie pour traverser la barrière avant que le champ électrique ne varie de manière significative et l'empêche de tunneler.

Si  $\gamma \gg 1$  alors  $U_p \ll IP$ , dans ce cas l'éclairement n'est pas suffisant, ou la fréquence du laser est trop élevée, pour permettre à l'électron de tunneler. Nous serons donc plutôt dans un régime d'ionisation multiphotonique.

Lors de nos expériences nous travaillons normalement avec un éclairement de l'ordre de quelques  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> à 800 nm ce qui nous permet de nous situer plutôt en régime d'ionisation tunnel où  $\gamma \leq 1$ . Lorsque nous travaillons à 1800 nm ( $U_p$  augmente alors  $\gamma < 1$ ), nous nous trouvons clairement en régime d'ionisation tunnel.

**Ionisation tunnel : point de vue ondulatoire** L'ionisation depuis des orbitales atomiques et moléculaires est en réalité plus complexe. Si l'image de l'abaissement de la barrière peut être conservée pour expliquer le phénomène, il faut aussi prendre en compte la géométrie de l'orbitale d'où l'électron est émis. Si l'on se place dans un plan  $(x, y)$  perpendiculaire à l'axe  $z$ , la probabilité d'ionisation tunnel peut être décrite comme étant le



courant total passant à travers ce plan. Cela est défini par (en unité atomiques)[Murray 11] pour un champ électrique porté par l'axe  $z$  :

$$\Gamma = \frac{1}{2} \int dx dy \Psi^*(x, y, z) \hat{p}_z(z) \Psi(x, y, z) + c.c \quad (5.11)$$

où  $\hat{p}_z$  représente l'opérateur impulsion le long de  $z$  et  $\Psi$  représente la fonction d'onde de l'électron après l'ionisation tunnel. Cette dernière est définie par une orbitale de Dyson<sup>35</sup> pour des systèmes multiélectronique.

La figure 5.5 représente la direction d'émission de l'électron lors de l'ionisation tunnel. Il est par exemple impossible d'ioniser la molécule depuis les plans nodaux des orbitales (en pointillé sur la figure). La probabilité d'ionisation décroît lorsque l'on se rapproche de ces derniers. Dans l'équation 5.11, on remarque que pour une ionisation tunnel depuis un plan nodal portant l'axe  $z$ , le recouvrement entre la fonction d'onde de l'état initiale et final est nul puisque les lobes sont de signes opposés. Il y aura donc des interférences destructives. C'est ce qui explique que lorsque l'on est éloigné de ces plans nodaux la probabilité d'ionisation est plus grande puisque le recouvrement est plus important .

Ces considérations géométriques sont très importantes lors de l'ionisation depuis des molécules alignées, sélectionnées et/ou chirales.

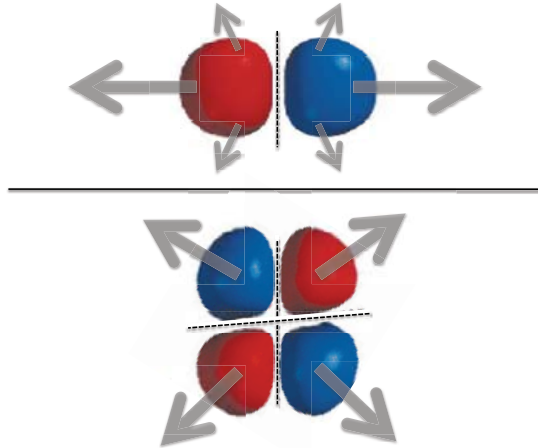


FIGURE 5.5: Ionisation tunnel depuis des orbitales. Deux orbitales de Dyson sont représentées, les flèches représentent la direction de cette ionisation depuis ces dernières. Pour l'orbitale du haut la taille des flèches représente la probabilité d'ionisation suivant la direction d'émission.

### Accélération de l'électron libre dans le champ laser

Une fois que l'électron s'est échappé du cœur ionique, on se place en général dans l'approximation du champ fort (SFA : Strong Field Approxiamtion) en considérant qu'il ne subit plus que l'influence du champ laser oscillant polarisé linéairement (décrit par

35. L'orbitale de Dyson est définie comme étant le recouvrement entre la fonction d'onde initiale à  $N$  électrons et la fonction d'onde de l'ion à  $N - 1$  électrons.

l'équation 5.6). Sa trajectoire est décrite de manière classique avec les équations de la mécanique newtonienne.

$$m\ddot{x} = -eE_0 \cos \omega t = eE_0 \cos \varphi \quad (5.12)$$

Pour résoudre cette équation il est nécessaire de connaître les conditions initiales. On suppose que la barrière est d'épaisseur nulle et que l'électron est placé à l'origine du repère. On considère également que l'électron a utilisé toute son énergie cinétique pour traverser la barrière (vitesse à  $t_i$  nulle). Nous avons donc, avec  $\varphi_i$  représentant la phase à laquelle l'électron est ionisé,  $x(\varphi_i) = 0$  et  $\dot{x}(\varphi_i) = 0$ . En posant  $\alpha = -eE_0/m$ , on obtient alors :

$$\dot{x}(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega} [\sin(\varphi) - \sin(\varphi_i)] \quad (5.13)$$

$$x(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega^2} [\cos(\varphi_i) - \cos(\varphi) + (\varphi_i - \varphi) \sin(\varphi_i)] \quad (5.14)$$

Les trajectoires revenant en  $x = 0$  durant une période laser (entre 0 et  $2\pi$  si l'on considère la phase et de 0 à 2.7 fs pour un laser à  $\lambda_0 = 800$  nm), et pour une phase d'ionisation  $\varphi_i$  comprise entre 0 et  $\pi/2$ , sont représentées sur la figure 5.6 en fonction de l'énergie cinétique accumulée durant la propagation.

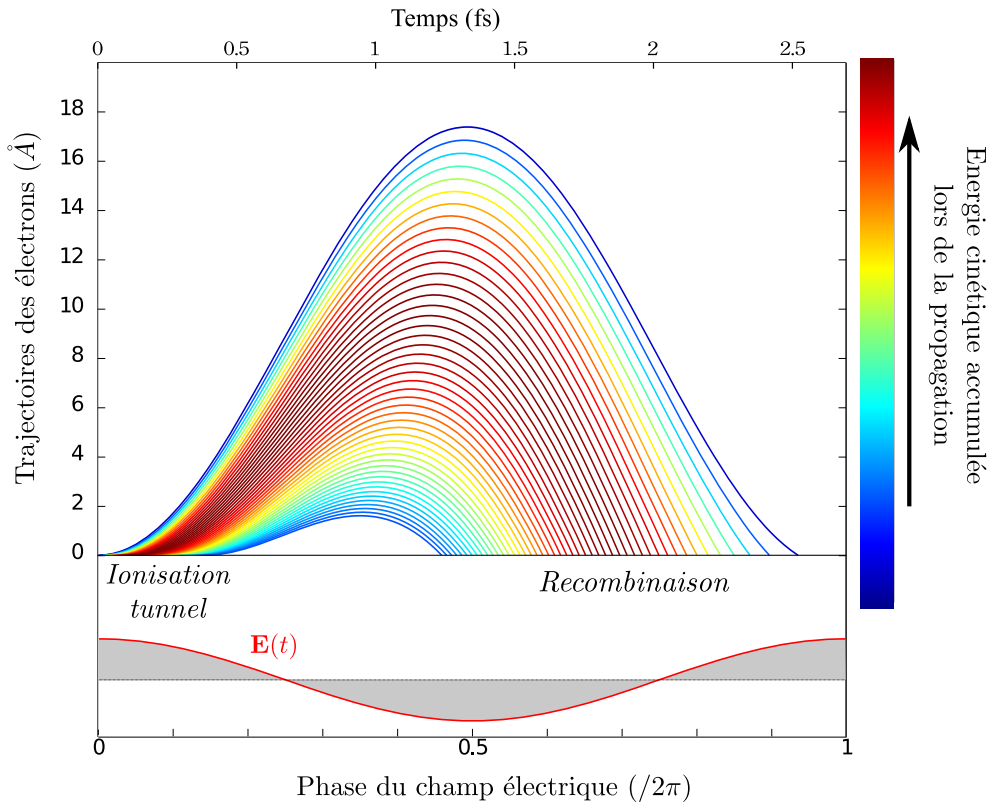


FIGURE 5.6: Trajectoires des électrons après ionisation de l'argon ( $IP=15.7$  eV) pour un éclairage de  $I=1.10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> à 800 nm. Le champ électrique  $E(t)$  est schématisé sous les trajectoires.

L'ionisation tunnel a lieu au maximum du champ (entre 0 et  $0.15 \times 2\pi$  rad, soit entre 0 et 0.4 fs à 800 nm) et la recombinaison a lieu dans la deuxième partie de la période

du champ laser (entre environ  $0.5$  et  $0.9 \times 2\pi$  rad, soit entre  $1.2$  et  $2.1$  fs à  $800$  nm). Le processus se répète dans la direction opposée une demi-période optique plus tard. L'ionisation suivie de la recombinaison a donc lieu deux fois par période du champ. Les raies sont énergétiquement séparées par la valeur  $2\omega_0$ . Comme les électrons sont éjectés du puit de potentiel dans des directions opposées d'une demi-période du champ à la suivante, le milieu peut être considéré comme centrosymétrique ce qui explique la périodicité impaire du spectre harmonique.

### Recombinaison radiative de l'électron sur le cœur ionique

Lorsque l'électron recombine avec le cœur ionique, il a accumulé une énergie cinétique  $E_c$  dans le continuum de l'ion. Or le coût en énergie de l'extraction du puit de potentiel est égal à la valeur de l'IP. Ainsi la recombinaison de l'électron avec le cœur ionique permet d'obtenir un photon d'énergie :

$$h\nu = \text{IP} + E_c \quad (5.15)$$

Le calcul classique donne une énergie cinétique maximale pour l'électron de  $3.17 U_p$ , d'où l'énergie de coupure :

$$(h\nu)_{\max} = \text{IP} + 3.17 U_p \quad (5.16)$$

On remarque donc que si l'on augmente l'éclairement laser la fréquence de coupure est plus élevée puisque le potentiel pondéromoteur est plus important (sans dépasser l'éclairement de saturation). Le nombre d'harmoniques est donc plus important.

L'éclairement de génération est un paramètre difficilement mesurable expérimentalement. Toutefois cette équation permet de remonter, à partir de l'énergie de l'harmonique de coupure observée, à cette information :

$$I[10^{14}\text{W}/\text{cm}^2] = \frac{(h\nu)_{\max}[\text{eV}] - \text{IP}[\text{eV}]}{29.6 \times \lambda^2[\mu\text{m}^2]} \quad (5.17)$$

Il faut aussi se rendre compte que la longueur d'onde de de Broglie de l'électron recombinant est d'autant plus petite que l'énergie cinétique qu'il a accumulée dans le continuum est grande. Nous verrons par la suite que cela peut avoir un intérêt si l'on utilise le paquet d'ondes électronique comme une sonde du système émetteur [Itatani 04, Haessler 10].

Une notion fondamentale pour comprendre l'intérêt de la génération d'harmoniques comme sonde d'un milieu atomique ou moléculaire est de se rendre compte que le processus de recombinaison est l'inverse du processus d'ionisation. Cela sera discuté un peu plus en détail par la suite, notamment dans le chapitre suivant traitant de l'étude du minimum de Cooper dans l'argon.

### Familles de trajectoires des électrons

Les électrons sont émis lorsque le champ laser a suffisamment déformé la barrière de potentiel, ils commencent leurs retours vers le cœur ionique lors du changement de signe de ce même champ. Au regard de la figure 5.6 deux types de trajectoires électroniques de

même énergie cinétique coexistent dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé. En effet, il y a des trajectoires courtes et des trajectoires longues.

- *Les trajectoires longues* sont émises au maximum du champ laser pour revenir sur le cœur ionique vers la fin du processus de recombinaison. Le temps passé dans le continuum diminue avec l'ordre harmonique et est d'environ 2 fs (voir figure 5.7) pour un champ laser générateur à 800 nm<sup>36</sup>.
- *Les trajectoires courtes* sont émises lorsque le champ générateur décroît et correspondent à une recombinaison au début du processus de recombinaison. Le temps passé dans le continuum augmente avec l'ordre harmonique. Ce temps est compris entre 0.5 et 1.6 fs (voir figure 5.7).

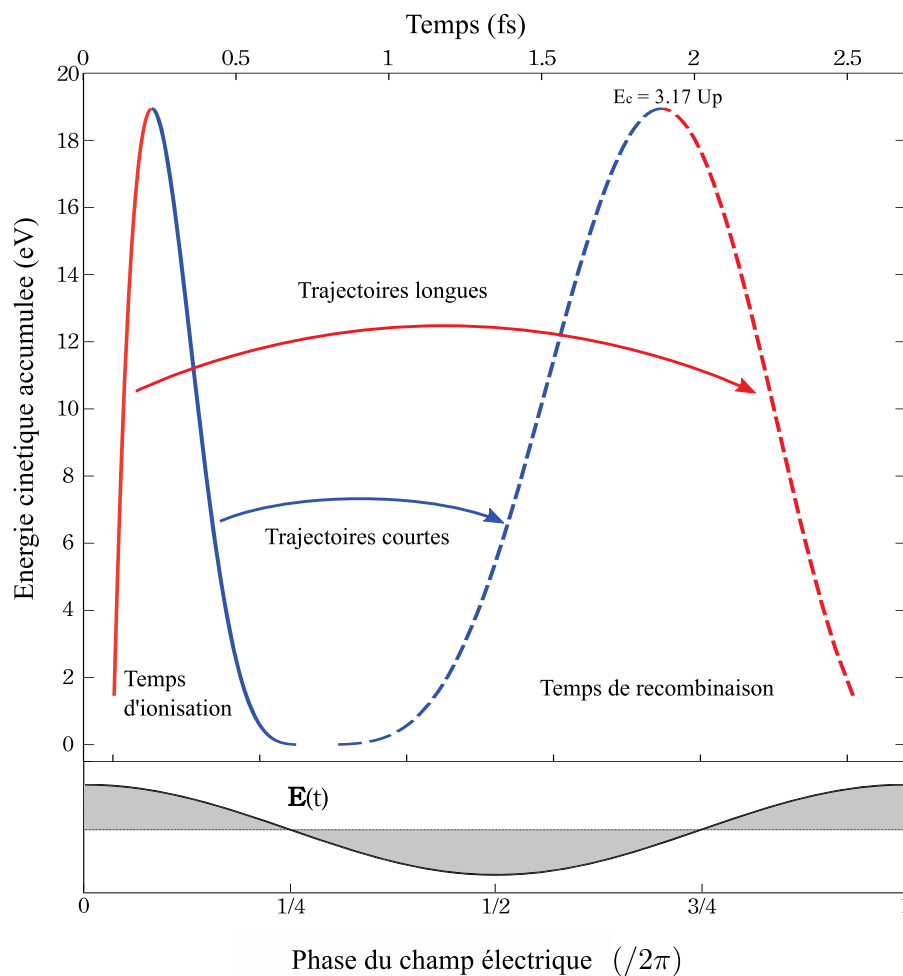


FIGURE 5.7: *Energie cinétique accumulée* ( $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  à 800 nm) dans le continuum par l'électron émis depuis l'argon pour : instant d'ionisation (traits pleins) et de recombinaison (trait pointillés), en fonction du temps en fs (pour un laser à 800 nm) ou de la phase du laser (en bas). Les couples de trajectoires, longues (en rouge) et courtes (bleues) sont représentés.

36. Tous ces calculs sont effectués en prenant l'argon comme milieu émetteur et un champ générateur à 800 nm avec un éclairement de  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ .

Ces deux types de trajectoires auront des caractéristiques différentes. Tout d'abord l'extension spatiale est beaucoup plus grande pour les trajectoires longues, elles peuvent s'éloigner jusqu'à des distances de l'ordre de 2 nm du coeur ionique alors que les trajectoires courtes s'éloignent au maximum d'une distance inférieure au nanomètre. D'autre part le temps passé dans le continuum est très différent. Les propriétés de ces deux types de trajectoires sont donc légèrement différentes. Au niveau de la coupure les harmoniques provenant des trajectoires longues ou courtes ne sont plus discernables puisque ces trajectoires ont les mêmes caractéristiques (temps passé dans le continuum et énergie)<sup>37</sup>.

Nous avons vu dans cette partie que ce modèle semi-classique permet de rendre compte de manière qualitative du phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Cependant il mélange des arguments classiques, la trajectoire des électrons, et quantiques, l'ionisation tunnel. Il repose également sur trois hypothèses pour les électrons diffusés : ces derniers sont émis sans vitesse initiale, ils recombinent près du noyau et le photon émis lors de cette recombinaison a une énergie égale à l'énergie cinétique accumulée dans le continuum. Ces électrons ne sont pas sensibles au potentiel de l'atome ou de la molécule dans le cadre de l'approximation du champ fort.

Ce modèle est largement vérifié par l'expérience mais un autre modèle, quantique, existe et permet de comprendre l'origine de ce modèle semi classique et donc d'aller plus loin. Le modèle quantique permet d'analyser les résultats expérimentaux de manière qualitative et quantitative ainsi que de justifier de manière plus rigoureuse la description et les hypothèses faites dans le modèle semi-classique. Cependant, il n'est pas indispensable pour comprendre le mécanisme de la génération d'harmoniques d'ordre élevé c'est pour cela qu'il n'est traité dans ce manuscrit qu'en annexe, le lecteur pourra se référer à l'annexe [E](#) pour sa description complète.

### 5.1.2 Réponse macroscopique (ou comportement collectif) du milieu générateur

Les modèles semi-classique ou quantique expliquent le phénomène au niveau microscopique (émetteur unique) mais le rayonnement collecté est une somme cohérente de signaux émis par des sources uniques. Ce champ macroscopique ne sera généré efficacement que si les interférences entre les rayonnements provenant des différents émetteurs sont constructives et non destructives. Dans ce manuscrit cette partie est développée dans l'annexe [F](#). Cette annexe traite des différents paramètres macroscopiques qui peuvent influencer la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

Il faut retenir de cette réponse macroscopique plusieurs informations :

- Les conditions d'accord de phase<sup>38</sup> sont optimales pour les émetteurs situés après le foyer et sur l'axe de propagation du faisceau laser générateur. Toutefois des conditions non-destructives peuvent être réalisées au foyer et dans des zones proches de celui-ci.

---

37. Voir la figures [5.7](#), pour l'énergie max  $E_c = 3.17 U_p$ .

38. Accord de phase entre les vecteurs d'ondes du laser fondamental et de l'harmonique considérée.

- Les trajectoires courtes sont favorisées pour un accord de phase colinéaire. Elles divergent donc moins que les trajectoires longues favorisées pour un accord de phase non colinéaire.
- L'utilisation d'un grand nombre d'émetteurs permet d'obtenir un signal plus important si tant est que la longueur du milieu générateur ne dépasse pas la longueur de cohérence :  $L_{coh} = \pi/\Delta\mathbf{k}$  où  $\Delta\mathbf{k}$  est le désaccord de phase.
- Le désaccord de phase augmente en fonction de la quantité de neutres du milieu<sup>39</sup>, et plus drastiquement en fonction de la quantité d'électrons.
- La longueur pour laquelle l'absorption a diminué le signal d'un facteur  $1/e$  est définie comme :  $L_{Abs}(\lambda) = 1/(\mathcal{N}^{at} \times \sigma_{Abs})$  où  $N_{at}$  et  $\sigma_{Abs}$  sont la densité atomique et la section efficace d'absorption respectivement.

Pour obtenir un signal harmonique suffisamment intense il convient donc de focaliser le faisceau laser dans un milieu assez dense et d'une longueur suffisamment importante pour obtenir un grand nombre d'émetteurs, mais pas trop pour ne pas détruire l'accord de phase ou absorber le rayonnement. Il faut aussi faire attention à l'ionisation du milieu qui détruit rapidement les conditions d'accord de phase.

## 5.2 Distinctions des familles de trajectoires dans le plan du détecteur

Comme le lecteur l'a remarqué sur la figure 5.1 une même harmonique présente deux types de structures sur le détecteur. Cette séparation des trajectoires sur le détecteur permet d'accéder à des informations différentes puisque leur « temps » passé dans le continuum n'est pas le même et que leur extension spatiale est différente.

Ceci s'explique puisque la phase  $\varphi_{\text{émet},q}^j$ <sup>40</sup> de ces différentes trajectoires varie différemment en fonction de l'intensité de génération :

$$\varphi_{\text{émet},q}^j(t) \propto -\alpha_{\text{émet},q}^j I(t) \quad (5.18)$$

Dans l'annexe E, figure E.1 (issu de [Varju 05]) on remarque que le facteur de proportionnalité  $\alpha_{\text{émet},q}^{\text{longues}} > \alpha_{\text{émet},q}^{\text{courtes}}$ . Ce résultat peut être retrouvé de manière qualitative à l'aide de la vision semi-classique du modèle à trois étapes. Cela entraînera une séparation des harmoniques dans les deux directions spatiales du détecteurs.

De plus l'accord de phase est différent en fonction des trajectoires (voir partie 5.1.2) ce qui a aussi une influence sur leur profil spatial et spectral.

### Séparation horizontale - Elargissement spectral

Si on suppose une impulsion gaussienne ayant pour phase :  $\phi(t) = \omega_q t - \varphi_{\text{émet},q}^j(t)$ , avec  $\varphi_{\text{émet},q}^j(t) \propto -\alpha_{\text{émet},q}^j I(t)$  et  $I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)^2}$  on peut calculer la fréquence instantanée comme étant :

39. L'indice vu par le milieu n'est pas le même pour le laser générateur que pour les harmoniques.

40. Voir annexe E, cette phase est calculée à partir de l'équation E.5.

$$\Omega(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_q + \alpha_{\text{émet},q}^j \frac{dI(t)}{dt} = \omega_q - \alpha_{\text{émet},q}^j \frac{2t \cdot I_0 e^{(-t/\tau)^2}}{\tau^2} \quad (5.19)$$

$$\delta_\omega^j = \omega_q - \Omega(t) = \alpha_{\text{émet},q}^j \frac{2t \cdot I_0 e^{(-t/\tau)^2}}{\tau^2} \quad (5.20)$$

Puisque  $\alpha_{\text{émet},q}^{\text{longues}} > \alpha_{\text{émet},q}^{\text{courtes}}$ , les trajectoires longues auront donc une variation de phase plus importante. Ceci se traduit par une variation beaucoup plus marquée de la fréquence instantanée. L'élargissement spectral  $\delta_\omega^j$  autour de la fréquence centrale  $\omega_q$  sera donc plus grand pour les trajectoires longues que courtes, conduisant à une extension horizontale plus importante pour ces trajectoires.

## Séparation verticale - Divergence

La divergence du signal macroscopique fait apparaître le même phénomène que ce que nous avons vu pour l'élargissement spectral. Le profil spatial de la phase des harmoniques courtes et longues sera différent au foyer<sup>41</sup>. La figure 5.8 (gauche) représente la phase de chaque trajectoire tracée en fonction de  $z$ . La variation de la phase des trajectoires courtes est bien moins importante que celle des trajectoires longues puisque celle ci suit l'équation :  $\varphi_{\text{émet},q}^j(z) \propto -\alpha_{\text{émet},q}^j I(z)$ .

Comme le signal récupéré sur le détecteur, en champ lointain, est la transformée de Fourier du signal émis en champ proche alors les trajectoires longues divergeront bien plus que les courtes ; ce qui est représenté sur la figure 5.8 (droite).

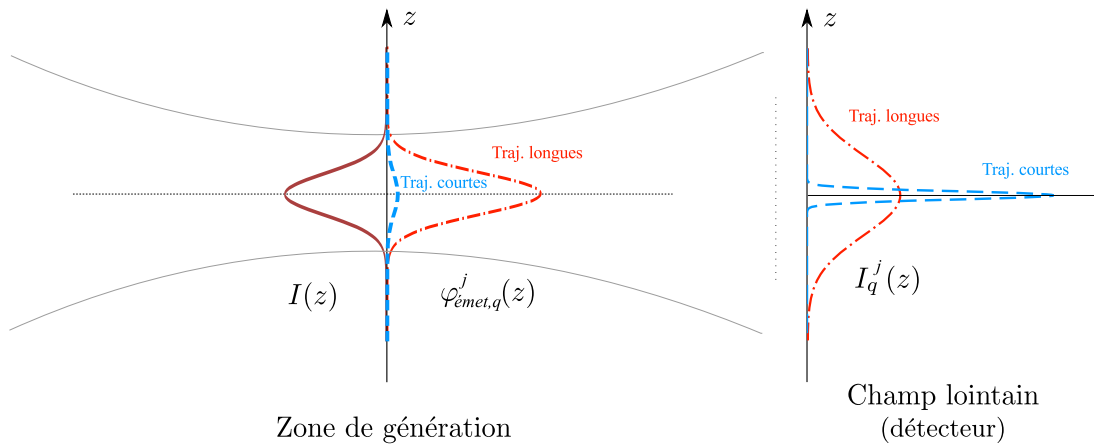


FIGURE 5.8: Séparation des trajectoires selon l'axe vertical  $z$

Ces deux types de séparations, spatiale et spectrale, donnent donc le profil elliptique représenté sur la figure 5.9. On remarque que sur ces figures 5.9 et 5.1, le profil des harmoniques est annulaire. Nous ne considérons, jusqu'à présent, qu'un plan dans lequel les harmoniques sont générées, mais dans la réalité la zone de génération est d'épaisseur

41. Ici on ne considère que la génération depuis le foyer du faisceau, même si cela n'est pas rigoureux, qualitativement l'explication est correcte.

non négligeable et cela entraîne des conditions d'accord de phase différentes selon les trajectoires. Dans la partie 5.1.2 nous avons vu que les trajectoires courtes étaient émises préférentiellement le long de l'axe de propagation du laser pour un accord de phase colinéaire. À l'inverse les trajectoires longues sont émises préférentiellement pour un accord de phase non-colinéaire. De plus des interférences apparaissent (franges de Maker), seulement sur les trajectoires longues, à cause d'une variation temporelle des conditions d'accord de phase [Heyl 11]. Ces phénomènes expliquent la forme annulaire imagée sur l'écran de phosphore (plutôt qu'un disque).

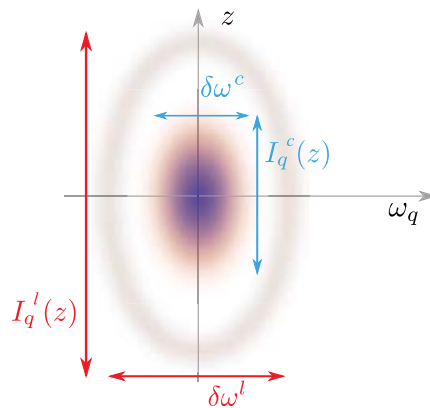


FIGURE 5.9: Représentation d'une harmonique  $q$  sur le détecteur, l'élargissement spectral  $\delta\omega^j$  ainsi que l'intensité dans le champ lointain  $I_q^j(z)$  sont représentés.

Les trajectoires courtes et longues sont bien séparées spatialement pour les harmoniques basses mais cette séparation décroît au fur et à mesure que l'ordre harmonique augmente, pour totalement s'annuler à la coupure. Cela est bien visible sur l'image de la figure 5.1, les harmoniques 15 et 17 montrent une franche séparation, celle-ci décroît avec l'augmentation de l'ordre harmonique. En effet les électrons participant à la génération des harmoniques de cette coupure ont passé un temps équivalent dans le continuum (voir la figure 5.7).

### 5.3 Effet de l'augmentation de la longueur d'onde

Comme nous l'avons vu dans la partie introductive du modèle à trois étapes, la génération d'harmoniques par des impulsions de grandes longueurs d'onde permet d'obtenir une coupure à plus grande énergie pour un même éclairement ( $U_p \propto I \times \lambda^2$ ). De plus comme l'éclairement peut être mieux ajuster, du fait de l'obtention d'un signal avec des éclaircissements plus faibles qu'avec un laser de génération à 800 nm par exemple, l'état fondamental de ces molécules n'est pas déplété et les molécules de faible IP ont une probabilité plus faible de fragmenter. L'augmentation de la longueur d'onde est un excellent outil pour étudier des molécules à l'aide de la GHOE.

Avoir une coupure à plus haute énergie a deux effets bénéfiques : d'abord le spectre a une largeur beaucoup plus importante ce qui permet d'obtenir des impulsions attosecondes plus courtes (il faut tout de même prendre en compte la dérive de fréquence linéaire



attoseconde de l'impulsion [Doumy 09]). Par ailleurs, comme l'énergie cinétique accumulée par l'électron est plus importante alors sa longueur d'onde de de Broglie sera plus petite, permettant ainsi une meilleure résolution spatiale si les harmoniques sont utilisées comme sonde du milieu générateur.

Il faut aussi ajouter que le nombre d'harmoniques augmente en  $\lambda^3$ , ce qui permet donc d'obtenir un nombre d'harmoniques beaucoup plus élevé qu'avec la longueur d'onde de génération classique à 800 nm. Comme ce sont les harmoniques qui contiennent de l'information, plus leur nombre est grand plus la quantité d'informations sera importante (plus on prend de photos en soit). On a donc un échantillonnage temporel de la période laser qui varie lui en  $\lambda^2$ <sup>42</sup> ce qui veut dire que plus la longueur d'onde augmente plus on accumule de l'information dans une même durée (plus on photographie vite le processus de génération).

Au regard du paramètre de Keldysh (équation 5.8), qui diminue en fonction de l'augmentation de  $\lambda$ , l'ionisation est donc majoritairement tunnel puisque ce paramètre  $\gamma$  est inférieur à 1. L'ionisation n'est donc plus dans un régime intermédiaire entre l'ionisation tunnel et multiphotonique, mais bien en régime tunnel.

Bien entendu l'utilisation de source IR pour la GHOE ne présente pas que des avantages puisque la probabilité de recombinaison est, elle, dépendante en  $\lambda^{-5,-6}$  selon des simulations [Tate 07]. Cette dépendance a été vérifiée expérimentalement [Shiner 09]. Étant donné que le paquet d'ondes s'éloigne plus de l'ion, et passe aussi un temps plus important dans le continuum, la probabilité de recombinaison diminue du fait de la dispersion spatiale du paquet d'ondes électronique. Il est vrai que cette baisse est très importante et peut constituer un réel inconvénient même en comparaison des avantages cités ci-dessus.

Tous les paramètres variants sont résumés dans le tableau 5.1.

Dépendance en $\lambda$	Paramètre variant (pour $\lambda \nearrow$ )
$\nearrow U_p \Rightarrow \nearrow$ coupure	$\lambda^2$
$\nearrow$ nombre d'harmoniques observées	$\lambda^3$
$\nearrow$ de l'échantillonnage temporel (nb harm/durée)	$\lambda^2$
$\gamma < 1 \Rightarrow$ ionisation tunnel	$1/\lambda$
$\searrow$ efficacité de recombinaison	$\lambda^{-5,-6}$

TABLE 5.1: Effet de l'augmentation de la longueur d'onde de génération sur différents paramètres de la génération

Dans la salle d'expérience, nous disposons d'un HE-TOPAS (Light Conversion), c'est un amplificateur optique (OPA) permettant d'amplifier des longueurs d'onde dans l'infrarouge moyen. Son principe de fonctionnement est le même que celui du NOPA (partie 1.2), mais sa géométrie d'amplification est linéaire. Les longueurs d'onde amplifiées vont de 1100 à 2200 nm (suivant que l'on récupère le signal ou le complémentaire) pour une durée d'impulsion mesurée de 50 fs avec une énergie maximale de  $800\mu\text{J}$  par impulsion à

42.  $\lambda^3$  harmoniques réparties sur une période proportionnelle à  $\lambda$ .

1830 nm (complémentaire). Il faut tout de même environ 4.7 mJ d'énergie laser à 800 nm (35 fs) pour produire cette intensité en sortie du TOPAS.

La figure 5.10 illustre bien tout ce qui vient d'être discuté (surtout par comparaison au spectre de la figure 5.1 généré à 800 nm). Sur cette figure 5.10 deux points sont à noter : le spectre ne comporte que des trajectoires courtes et on remarque un minimum de signal sur le centre-droit de l'image, vers les hautes énergies.



FIGURE 5.10: *Spectre harmonique généré dans l'argon à 1830 nm.*

La présence de ce minimum, nommé minimum de Cooper (minimum dans la section efficace totale de photoionisation), atteste du fait que la génération d'harmoniques est sensible à la structure atomique (et par extension, moléculaire). En effet, le processus de photoionisation et le processus de recombinaison présentent de fortes similitudes. L'un est proportionnel au module au carré de l'élément de matrice de photoionisation, alors que l'autre est proportionnel au module au carré de l'élément de matrice de recombinaison. Ces deux éléments de matrice sont définis comme :

$$d_{\text{Rec}} = \langle \Psi_{\text{liée}} | \mathcal{D} | \Psi_{\text{libre}} \rangle = d_{\text{PI}}^* \quad (5.21)$$

où  $\Psi_{\text{liée}}$  et  $\Psi_{\text{libre}}$  représentent les fonctions d'ondes liée et libre de la molécule ou de l'atome, et  $\mathcal{D}$  est l'opérateur dipolaire électrique. Cette équation montre bien les analogies que l'on peut extraire des données collectées pour ces deux phénomènes physiques. Cette analogie photoionisation/recombinaison sera traitée plus en détail lors du prochain chapitre qui portera sur l'étude de ce minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon.

Nous voyons bien à travers cet exemple que la génération d'harmoniques peut être une sonde de la structure d'un système. Différents montages expérimentaux permettent de tirer profit de cette force. La dernière partie du présent chapitre traitera de l'utilité de la génération d'harmoniques d'ordre élevé pour sonder une dynamique moléculaire.

## 5.4 La génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde de la dynamique moléculaire

La génération d'harmoniques d'ordre élevé possède deux propriétés physiques, entre autres, très intéressantes : la capacité à générer une source de rayonnement femtoseconde accordable dans le domaine XUV et celle de pouvoir générer des impulsions attosecondes. Générer des photons VUV-XUV s'avère très intéressant dans le but d'ioniser des molécules avec un seul photon. La capacité à générer des pulses attosecondes est une seconde propriété remarquable afin de suivre des phénomènes photochimiques extrêmement rapides. Au CELIA, une expérience utilisant une source fs-VUV couplée à un nouveau VMI a été développée (voir figure 5.11 (haut)). Ces travaux font l'objet de la thèse de Charles Handschin.

Nous pouvons également suivre des réactions photochimiques en utilisant la génération d'harmoniques comme sonde de la dynamique moléculaire. Cette méthode est entièrement optique. De fait, l'analyse du spectre harmonique en lui même permet de remonter à des informations structurales sur des molécules [Itatani 04, Haessler 10] ou de suivre des dynamiques moléculaires de dissociation [Wörner 10]. Cette technique est appelée ENLOS (Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy) et est représentée sur la figure 5.11 (bas). Ce type d'expériences présente tout de même un inconvénient par sa difficulté d'interprétation. Il est donc nécessaire de travailler en étroite collaboration avec des théoriciens pour construire des modèles décrivant quantitativement le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Le modèle construit au laboratoire sera décrit brièvement dans le chapitre suivant lors de la présentation du minimum de Cooper dans le spectre harmoniques de l'argon.

Ces deux types d'expériences ont fait l'objet d'une collaboration entre le CELIA et le LCAR, ma thèse s'inscrit dans le cadre de ce projet HarMoDyn<sup>43</sup>.

### 5.4.1 Source accordable de rayonnements XUV et impulsions attosecondes

**Source accordable XUV** Cette région du spectre électromagnétique est impossible d'accès avec des mélanges non-linéaires classiques. La génération d'harmoniques d'ordre élevé permet d'obtenir ces gammes d'énergie de photons : de quelques dizaines, à quelques centaines d'eV. Elle est donc complémentaire de sources déjà existantes type synchrotron ou, désormais, les lasers à électrons libres (LEL). L'encombrement d'un dispositif expérimental de génération d'harmoniques est relativement restreint, il nécessite uniquement de disposer d'un laser femtoseconde et d'une chambre de génération, le tout pouvant tenir dans la salle expérimentale d'un laboratoire conventionnel. Ce type de source est donc bien avantageux comparativement aux soucis logistiques et économiques des grands instruments de type synchrotron ou LEL : temps de faisceau restreint, mise en oeuvre du dispositif expérimental, coût de fonctionnement et d'exploitation.

43. <http://harmodyn.celia.u-bordeaux1.fr/>

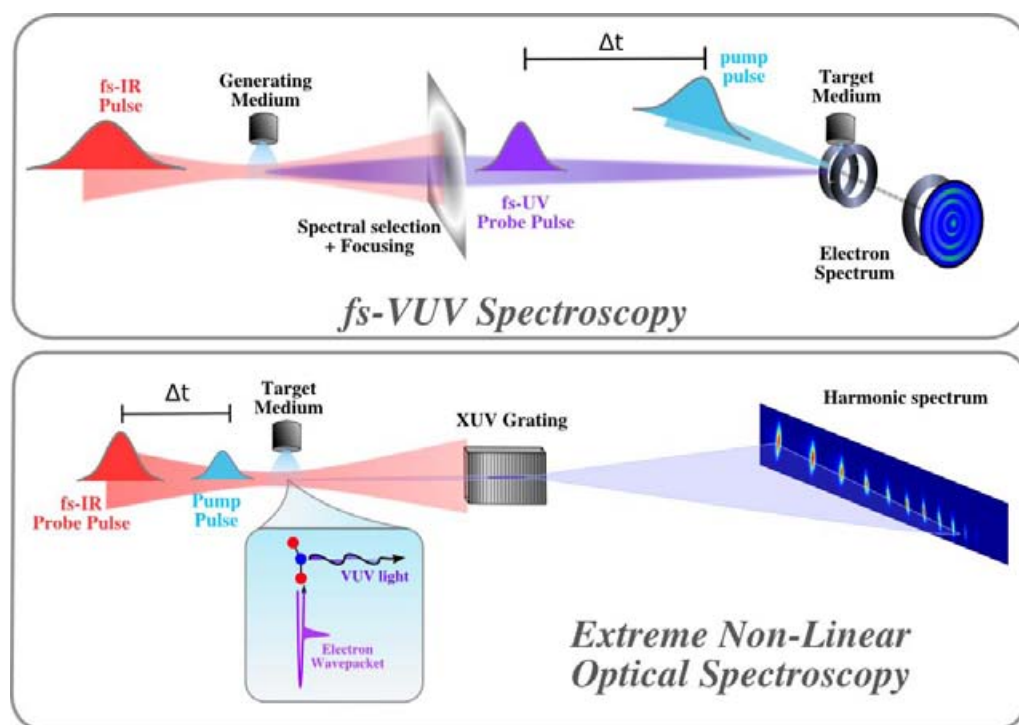


FIGURE 5.11: Schéma des expériences initiées par le projet HarMoDyn

Ce rayonnement peut être utilisé comme sonde d'une réaction photochimique initiée par une impulsion pompe femtoseconde « classique » (voir figure 5.11 (haut)). Les photons XUV ayant des énergies supérieures au potentiel d'ionisation des molécules, ces dernières peuvent donc être ionisée avec un seul photon. Cela évite des chemins d'ionisation complexes dus à des processus multiphotoniques. Ces longueurs d'ondes couplées à un imageur de vecteurs vitesses sont donc un outil très performant pour l'étude de la dynamique de systèmes polyatomiques ou moléculaires. De plus la durée des impulsions issues d'une harmonique est inférieure à la durée du laser générateur [Mairesse 05], typiquement pour une impulsion génératrice de 40 fs la durée de l'impulsion issue d'une harmonique est de 10-15 fs, ce qui permet une bonne résolution temporelle.

**Impulsions attosecondes** Nous savons que plus une impulsion a un spectre large plus la durée limitée par transformée de Fourier de cette dernière peut être courte. La largeur du spectre harmonique étant de plusieurs dizaines d'eV de bande, alors la construction d'une impulsion (ou d'un train d'impulsions) attoseconde est possible. On peut prendre comme exemple un spectre de 30 eV de bande, la durée de l'impulsion limitée par transformée de Fourier<sup>44</sup> résultant de cette largeur de bande serait de 180 as. Il faut tout de même faire la différence entre un train d'impulsions attosecondes, issue d'une succession d'instant de génération d'harmoniques (2 fois par période laser), et une impulsion attoseconde unique, résultant de la génération d'harmoniques par une impulsion très brèves de

44. Ce qui suppose une phase linéaire, donc l'absence de dérive de fréquence (chirp).

quelques cycles optiques<sup>45</sup> (qui peut atteindre 80 as [Goulielmakis 08]). Ces impulsions peuvent donc sonder des dynamiques extrêmement brèves [Sansone 10].

### 5.4.2 ENLOS (Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy)

Nous avons vu que le rayonnement harmonique possède des caractéristiques intéressantes, dans le but de sonder une dynamique, comme source d'impulsions XUV ou ultra-brèves.

Il est également possible d'analyser le spectre harmonique lui-même pour remonter à des informations structurelles, statiques ou dynamiques, d'un système atomique ou moléculaire. La génération d'harmoniques est un processus dans lequel le paquet d'ondes électronique se propage dans le continuum à des distances élevées du cœur ionique après l'ionisation tunnel. Lorsque la recombinaison a lieu, on peut considérer le paquet d'ondes libre comme une sonde de l'état électronique du système, par interaction avec la fonction d'onde liée. C'est cette interaction entre ces fonctions d'onde qui porte l'information structurelle.

Lors de la recombinaison du paquet d'ondes électronique sur le noyau ce dernier possède une longueur d'onde de de Broglie ( $\lambda_e = h/p \Rightarrow \lambda_e[\text{Å}] \approx 12.26/\sqrt{E_c[\text{eV}]}$ ) d'autant plus petite que l'énergie cinétique accumulée dans le continuum est grande. Il est courant d'obtenir des énergies cinétiques de plusieurs dizaines d'eV, conduisant à des longueurs d'onde de de Broglie inférieure à 2 Å. Cela permet d'obtenir une très bonne résolution spatiale, typiquement celle d'une orbitale.

Lorsque les électrons générant les différentes harmoniques recombinent sur le cœur ionique, ils auront passé des temps distincts dans le continuum. Cela permet d'encoder dans le spectre de chaque harmonique une information différente sur la dynamique ayant eu lieu entre l'instant d'ionisation et de recombinaison, et ce, en un seul spectre. Cette technique se nomme PACER (Probing Attosecond dynamics by Chirp Encoded Recollision) [Baker 06].

La reconstruction tomographique des orbitales de N<sub>2</sub> [Itatani 04, Haessler 10] est certainement l'une des expériences les plus remarquables réalisées en ENLOS. La reconstruction des orbitales de ce diatomique a ouvert la voie à d'autres expériences dont notamment le suivi de la dynamique de dissociation de Br<sub>2</sub> [Wörner 10]. Pour l'instant la taille des systèmes est limitée mais les systèmes étudiés vont tendre à se complexifier dans l'avenir au travers de nouveaux outils expérimentaux et théoriques.

Pour toutes les études structurelles (dynamiques ou statiques) l'avantage de travailler à des longueurs d'onde dans le domaine infrarouge moyen est considérable. En effet, il est possible de diminuer l'éclairement de génération, permettant ainsi de moins fragmenter des systèmes moléculaires de faible IP, tout en générant une quantité d'harmoniques suffisante. De plus, l'harmonique de coupure est décalée vers les hautes énergies. La partie 5.3 résume cela.

---

45. D'autres techniques, comme les portes de polarisation, permettent la génération d'impulsion attoseconde unique en ayant une polarisation linéaire (donc optimisant la génération) dans un laps de temps donné, plus court que l'impulsion totale [Corkum 94, Altucci 98, Constant 97, Sola 06].

Dans le chapitre qui suit, nous traitons de l'étude d'un minimum structurel qu'est le minimum de Cooper dans l'argon. Cette étude nous permettra de vérifier que la génération d'harmoniques est bien sensible à la structure atomique indépendamment des paramètres expérimentaux, mais aussi de construire un modèle théorique fiable pour l'interprétation des données issues des spectres harmoniques. Les chapitres suivants montreront que la GHOE peut être utilisée également pour sonder des systèmes moléculaires.

# Chapitre 6

## Mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'Argon

Pour utiliser la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde de la dynamique moléculaire il faut d'abord nous assurer qu'elle est sensible à la structure électronique d'un atome ou d'une molécule, et comprendre comment cette information est contenue dans le spectre. Dans ce chapitre, nous montrerons comment les harmoniques, tout comme la photoionisation, peuvent encoder une information structurale telle que le minimum de Cooper. La position du minimum dans l'argon sera étudiée en fonction de la variation de différents paramètres expérimentaux. Des modélisations théoriques fidèles ont pu être développées au laboratoire notamment par Baptiste Fabre et Bernard Pons.

Le minimum de Cooper correspond à un minimum dans la section efficace totale de photoionisation. Ce minimum porte le nom du scientifique qui a découvert et modélisé ce phénomène au début des années 1960 [Cooper 62], par l'étude de la section efficace totale d'ionisation des orbitales de Valence de gaz nobles et d'ions métalliques. Ce minimum pour la photoionisation, dans l'argon, se trouve entre 48 et 49 eV : [Marr 76, Chan 92, Samson 02] (voir figure 6.1).

Dans le chapitre introductif à la génération d'harmoniques d'ordre élevé nous avons montré que le processus de recombinaison était un processus analogue à la photoionisation. Ici nous allons montrer que le spectre harmonique encode cette information structurale de l'argon tout comme la section efficace totale de photoionisation.

### Analogie entre la photoionisation et la recombinaison

La section efficace totale de photoionisation est proportionnelle au module au carré de l'élément de matrice de photoionisation et est définie par :

$$\sigma \propto |d_{IP}|^2 \text{ avec } d_{IP} = \langle \Psi_e \times \Psi_{\text{ion}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Psi_{\text{neutre}} \rangle \quad (6.1)$$

où  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} = \mathcal{D}$  qui est l'opérateur dipolaire électrique.

Le minimum de Cooper en photoionisation dans l'argon est dû à un moment de transition dipolaire nul entre la fonction d'onde  $p$  du fondamental et la fonction d'onde  $d$  de l'électron photoionisé à une énergie de photon de 48-49 eV. Si le minimum n'est pas une



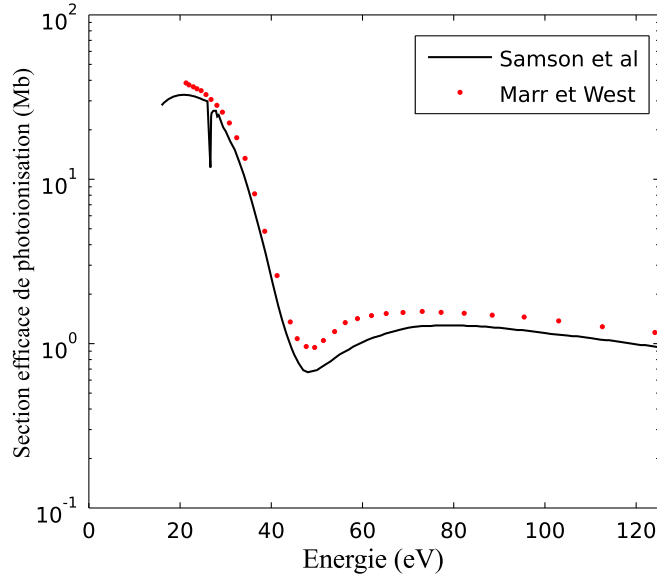


FIGURE 6.1: Section efficace totale de photoionisation de l'argon mesurée par [Marr 76] et [Samson 02]

absence complète de signal cela est lié au fait que le moment de transition dipolaire n'est pas nul entre la fonction d'onde  $p$  du fondamental et la  $s$  de l'électron photoionisé de 48-49 eV (la transition peut être d'une orbitale de symétrie  $p$  vers  $d$ , mais aussi d'une orbitale de symétrie  $p$  vers  $s$ ).

Pour la génération d'harmoniques d'ordre élevé, l'élément de matrice de recombinaison peut être défini par<sup>46</sup> :

$$d_{\text{Rec}} = \langle \Psi_{\text{neutre}} | \mathcal{D} | \Psi_{\text{e}} \times \Psi_{\text{ion}} \rangle = d_{\text{IP}}^* \quad (6.2)$$

où  $\Psi_{\text{e}}$ ,  $\Psi_{\text{ion}}$  et  $\Psi_{\text{neutre}}$  représentent respectivement les fonctions d'onde de l'électron émis, de l'ion et du neutre.

La recombinaison, qui est la dernière étape du modèle de génération d'harmoniques d'ordre élevé, est donc un processus dont les caractéristiques physiques sont très proches de la photoionisation. Le signal harmonique est défini par [Le 09] :

$$S(\omega) = W(\mathbf{E}, \omega) \cdot |d_{\text{Rec}}|^2 \quad (6.3)$$

Avec  $W(\mathbf{E}, \omega)$  le flux d'électrons qui recombinent, dépendant de la pulsation  $\omega$  et du champ électrique  $\mathbf{E}$ . Le spectre harmonique est donc proportionnel à  $|d_{\text{Rec}}|^2 = |d_{\text{IP}}|^2$ . Le lien entre la photoionisation et la recombinaison est donc établi. Des différences sont tout de même à noter entre la GHOE et la photoionisation. En effet la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un phénomène régi par un champ fort qui peut avoir une influence sur ce minimum. De plus la géométrie de l'interaction est différente, ce qui peut également avoir une importance. C'est ce que nous allons voir dans la partie 6.3.

46. Équation identique à celle présentée dans le chapitre précédent 5.21.



## Minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon

Le minimum de Cooper apparaît dans le spectre harmonique de l'argon à des énergies proches de celles observées pour la photoionisation XUV. Dès la découverte de la génération d'harmoniques d'ordre élevé ce minimum a été observé et identifié [L'Huillier 93] sans être étudié spécifiquement. Une publication de Wörner *et al* [Wörner 09] de 2009 traite de ce phénomène dans l'argon en fonction de l'éclairement et donne comme position de ce minimum dans le spectre harmonique :  $53 \pm 3$  eV indépendamment de cet éclairement. Cette valeur comporte une grande incertitude du fait de l'espacement de 3 eV entre deux harmoniques du fondamental ( $\lambda = 800$  nm). Cette position du minimum de Cooper a été mesurée au cours d'expériences utilisant un laser à 800 nm de longueur d'onde centrale et des impulsions lumineuses très courtes de 8-9 fs<sup>47</sup>. En utilisant l'équation 5.4 et en connaissant le potentiel d'ionisation de l'argon (IP=15.7 eV) on arrive à un éclairement de saturation de  $I = 2.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Or la coupure pour un champ générateur à 800 nm avec cette éclairement est à 63 eV (équations 5.10 et 5.16). La décroissance normale du signal harmonique est donc très proche de la zone comportant le minimum de Cooper. C'est ce qui explique, entre autres, l'incertitude sur leur mesure.

Dans nos expériences nous avons voulu déplacer cette coupure et limiter l'éclairement pour ne pas trop perturber la mesure par des effets de champ fort (comme la modification des orbitales atomiques par effet Stark). En utilisant un HE-TOPAS (voir 5.3) générant des impulsions entre 1700 et 2200 nm, nous avons pu effectuer des mesures plus précises. En effet la coupure est déplacée vers 100 eV pour un éclairement de seulement  $I = 0.8 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, ce qui permet d'étudier ce minimum se retrouvant alors dans le plateau du spectre harmonique. De plus en augmentant la longueur d'onde on accroît la résolution de la mesure puisque l'écart entre deux harmoniques est plus faible (de l'ordre de 1.4 eV).

## 6.1 Dispositif expérimental mis en œuvre au CELIA

Le dispositif expérimental permettant la génération d'harmoniques d'ordre élevé au CELIA se décompose en trois parties principales :

- un laser femtoseconde, pour induire un champ fort.
- un milieu de génération.
- un dispositif de détection du spectre harmonique.

### 6.1.1 Source laser

#### Aurore

La chaîne laser Aurore du CELIA est une chaîne laser femtoseconde développée par Dominique Descamps, Stéphane Petit et Capucine Medina. Un oscillateur titane-saphir délivre des impulsions centrées à 800 nm qui sont ensuite étirées, sélectionnées et amplifiées grâce à la méthode d'amplification à dérive de fréquence (Chirped Pulse Amplification : CPA [Strikland 85]). La longueur d'onde centrale des impulsions en sortie du laser est

---

47. Ce qui permet d'utiliser un fort éclairement sans dépleter complètement le fondamental.

située autour de 810 nm, la durée des impulsions est de l'ordre de 35 fs après recompression pour les travaux présentés ici, tout ceci à un taux de répétition de 1 kHz.

La figure 6.2 représente les différentes parties et caractéristiques de cette chaîne laser. Ce dispositif est mutualisé et peut délivrer des impulsions à trois salles d'expériences distinctes. Le faisceau laser généré par Aurore est divisé en deux parties énergiquement égales, et non comprimées pour éviter tous problèmes liés à la propagation d'une impulsion courte dans l'air<sup>48</sup>, pour alimenter simultanément deux de ces trois salles d'expériences. Depuis peu, les caractéristiques du laser ont été améliorées, puisque la bande est conservée durant l'amplification, ainsi la durée de l'impulsion est désormais de 25 fs après recompression pour une énergie d'environ 7 mJ (prochainement dans les trois salles simultanément). Un suivi de pointé automatisé à l'aide d'actuateurs installés sur différents miroirs de la chaîne va également être bientôt installé, évitant ainsi toute dérive lente du faisceau durant l'expérience.

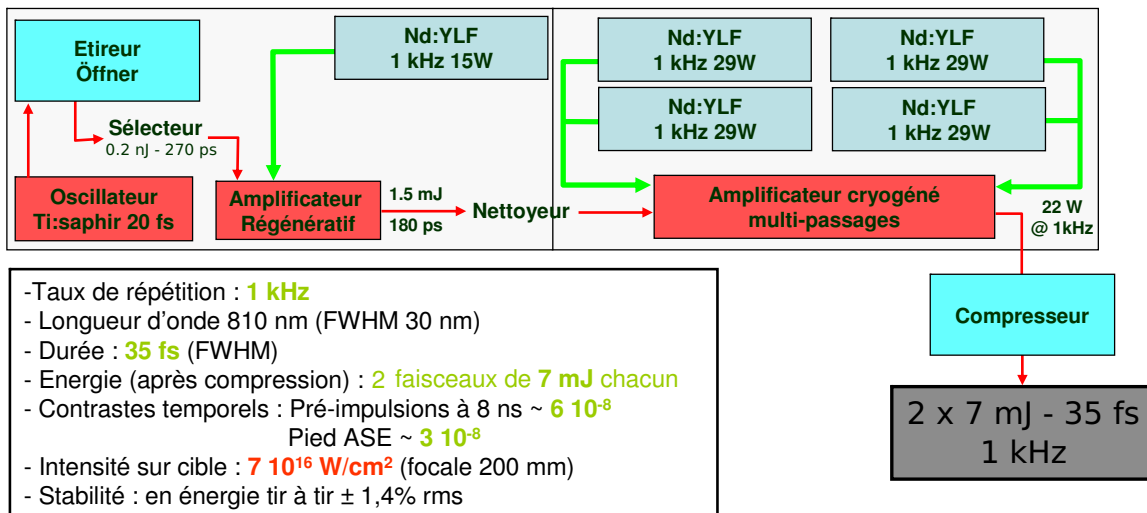


FIGURE 6.2: Schéma des différents éléments caractéristiques de la chaîne Aurore du CELIA telle qu'utilisée durant ma thèse.

Pour cette étude du minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon, ce laser a permis d'alimenter le HE-TOPAS et autorisé ainsi la création de longueurs d'onde dans le domaine de l'infrarouge moyen.

### 6.1.2 Milieu de génération

Étant donné que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un processus macroscopique provenant de la somme cohérente de plusieurs émetteurs, plus le nombre d'émetteurs sera grand, plus l'amplitude du signal harmonique sera importante (voir partie 5.1.2). Tout ceci dans la limite d'un compromis trouvé avec l'absorption et l'accord de phase. La den-

48. Dérive de fréquence, automodulation de phase et détérioration du mode spatial.

sité locale du milieu doit être plus importante que celle avec laquelle nous travaillons en imagerie de vecteurs vitesses au laboratoire de Toulouse.

Lors des expériences décrites dans cette thèse nous avons utilisé différents types de sources : une cellule de gaz (accollée à un four) ou bien une vanne pulsée<sup>49</sup> (Even-Lavie ou General Valve).

Pour l'étude du minimum de Cooper dans l'argon, une cellule de gaz métallique fermée à l'aide de Téflon et contenant de l'argon à des pressions allant jusque 100 mbar (durant cette expérience la cellule est laissée à température ambiante). Dans un premier temps, le laser focalise dans cette cellule d'environ 2 mm d'épaisseur afin de percer le Téflon sur un diamètre égal à celui du foyer du laser, soit environ 100  $\mu\text{m}$ . Le trou ainsi créé à un diamètre suffisamment faible pour obtenir une pression élevée dans la cellule (plusieurs dizaines de mbar) tout en conservant un bon vide résiduel dans la chambre (pression inférieure à  $10^{-2}$  mbar). Cette enceinte est pompée par une pompe turbomoléculaire à paliers magnétiques possédant une capacité de pompage de 500 l/s. La cellule est représentée sur la figure ci-dessous 6.3, la densité de molécules dans le milieu est de l'ordre de  $10^{18}$  molécules/cm<sup>3</sup>.

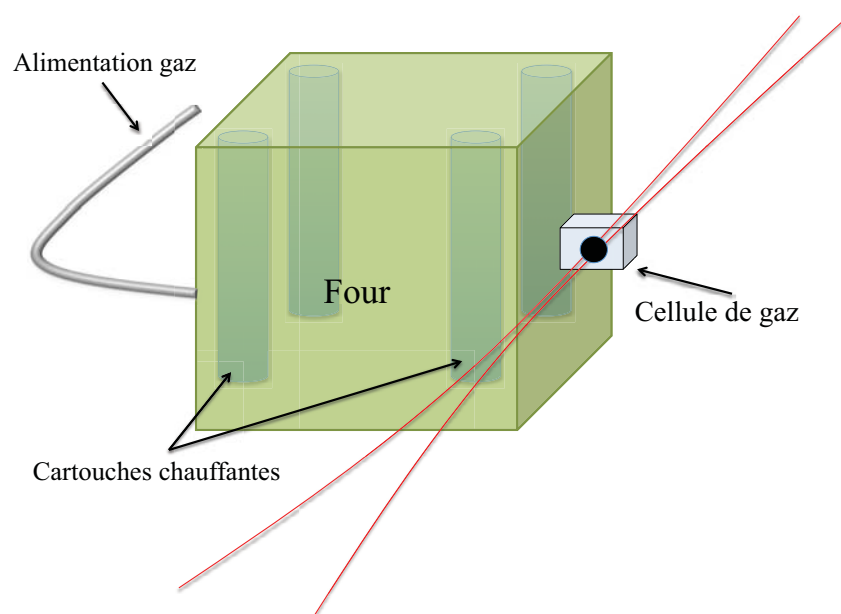


FIGURE 6.3: Four avec ces 4 cartouches chauffantes, sur ce schéma le Téflon n'est pas apposé sur la cellule

### 6.1.3 Dispositif de détection

Le dispositif de détection se compose d'un spectromètre XUV, permettant de séparer les différentes harmoniques en fonction de leur énergie à l'aide d'un réseau de diffraction, et d'un détecteur composé de galettes de microcanaux, d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD.

49. Les vannes pulsées permettent d'augmenter la densité moléculaire du jet, tout en minimisant la pression résiduelle dans l'enceinte.

Le réseau est un réseau XUV sphérique Hitachi dont les caractéristiques techniques sont décrites dans cette publication : [Harada 99]. Son angle d'incidence est de  $87^\circ$  : pour régler cette incidence rasante nous utilisons une rotation fine et un laser He-Ne. Par autocollimation on trouve l'angle zéro de la rotation fine puis on ajuste à l'angle voulu, soit  $87^\circ$ . Ce réseau XUV est blazé à l'ordre 1<sup>50</sup>. La dispersion a lieu dans le plan horizontal et les harmoniques sont focalisées sur le détecteur (perpendiculaire à la direction de propagation) qui image la fente d'entrée du spectromètre. L'axe vertical permet de mesurer la divergence de ces dernières. Ce réseau est à pas variable avec une moyenne de 1200 traits/mm. Le pas variable permet d'imager le spectre dans un plan dont la position dépend du pas du réseau et non de sa courbure. On obtient donc simultanément une information fréquentielle (axe horizontal) et spatiale (axe vertical). L'intérêt d'un tel dispositif est de pouvoir séparer les deux types de trajectoires (chapitre précédent, partie 5.2) mais aussi d'utiliser la méthode des réseaux transitoires (dernier chapitre).

Le détecteur à proprement parler est le même que celui installé pour le VMI du LCAR, ici seule la caméra change. C'est donc un dispositif composé de deux galettes de microcanaux d'un diamètre de 40 mm, organisées en chevrons qui permettent d'obtenir un gain de l'ordre de  $10^6$ . Les électrons accélérés en sortie des galettes de microcanaux vont entrer en collision avec l'écran de phosphore imagé par un caméra 12 bits refroidie par Pelletier ( $-30^\circ\text{C}/T_{\text{ambiante}}$ ). L'écran de phosphore est alimenté par une tension typique de 2800V alors que pour les galettes la tension est plutôt proche de -1800V. Pour éviter tout bruit provenant de réflexions sur des montures métalliques ou des parties de la chambre, une fente (découpée dans une boîte de conserve en aluminium<sup>51</sup>) permet de bloquer l'ordre zéro mais aussi de ne permettre qu'aux photons provenant des harmoniques de frapper le détecteur.

Dans cette chambre, le vide doit être de bonne qualité pour éviter tout claquage du détecteur (création d'arc électrique). L'enceinte contenant le milieu de génération (le gaz) est isolée de cette chambre par un trou de pompage différentiel (sa longueur est de 5 mm avec une section de 1mm, puis 75 mm avec une section de 5 mm). Ce qui permet de conserver un vide de quelques  $10^{-6}$  mbar environ dans la chambre de détection (pression obtenue à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (300 l/s))

#### 6.1.4 Spécificités du dispositif pour l'étude du minimum de Cooper dans l'argon

Le dispositif expérimental utilisé lors de cette expérience est schématisé sur la figure 6.4. Il se compose d'un TOPAS alimenté par le faisceau fondamental issu d'Aurore et délivrant des impulsions d'environ 40 fs à 800 nm. L'énergie par impulsion en entrée de TOPAS est de 4.7 mJ, en sortie les impulsions ont une longueur d'onde ajustable entre 1700 et 2200 nm avec une énergie de l'ordre de 800  $\mu\text{J}$  et une durée d'environ 50 fs. La variation d'énergie s'effectue en sortie, par l'intermédiaire d'une pellicule en nitrocellulose de 30 microns d'épaisseur dont la transmittivité varie en fonction de l'angle d'incidence.

---

50. L'ordre 2 est également réfléchi mais avec une efficacité d'un ordre de grandeur inférieur, voir partie 6.2.1.

51. C'était à la base une boîte de conserve contenant de la compote.

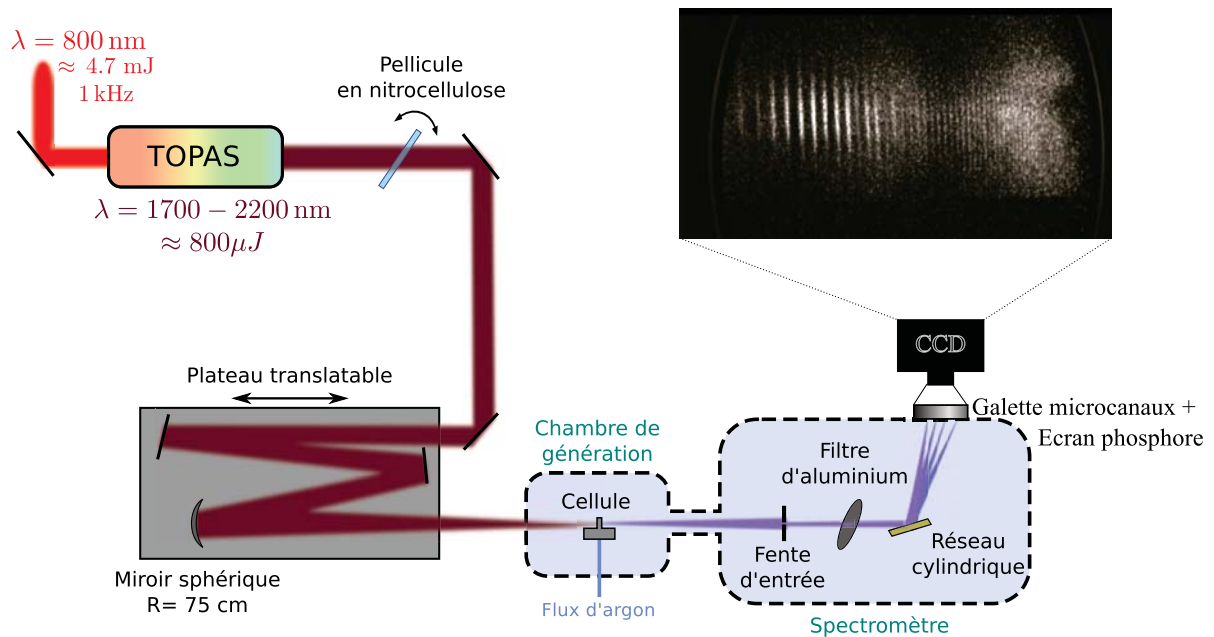


FIGURE 6.4: Montage expérimental pour la mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique généré dans l'argon.

Cette dernière ne déforme pas le mode spatial du faisceau et ne décale pas significativement son pointé. Étant donné que le faisceau laser est invisible, on utilise du papier thermique pour cet alignement, ce qui rend tout de même la procédure délicate.

Ce faisceau IR moyen est ensuite focalisé par l'intermédiaire d'un miroir sphérique ( $R = 70 \text{ cm} \Rightarrow f = 37.5 \text{ cm}$ ) dans le milieu générateur. Ce miroir est placé sur un plateau mobile permettant ainsi d'ajuster finement la position longitudinale du foyer sans désaligner le faisceau générateur. La pression de la cellule peut être ajustée et contrôlée à l'aide d'un détendeur.

Une fois les harmoniques générées, elles sont mesurées à l'aide du spectromètre dont la fente d'entrée est imagée sur un détecteur composé de deux galettes de microcanaux (en chevron) et d'un écran de phosphore. L'image de cet écran est enregistré numériquement par une caméra CCD 12 bits.

## 6.2 Procédés permettant une détection et une analyse rigoureuse du signal harmonique

Comme ce minimum dans le signal harmonique se situe aux alentours de 50 eV il nous faut prendre différentes précautions pour que nos mesures soient correctes et rigoureuses. Ci-après nous allons décrire le filtrage physique que nous avons utilisé permettant de s'affranchir de l'ordre 2 du réseau ainsi que les différents post-traitements numériques réalisés.

### 6.2.1 Pré-filtrage physique du spectre harmonique

Bien que l'efficacité de diffraction du réseau soit maximale pour l'ordre 1, le second ordre est également diffracté avec une efficacité d'un ordre de grandeur inférieure [Edelstein 84]. Comme la mesure que nous devons effectuer est une mesure précise d'un minimum de signal du premier ordre de diffraction, nous devons nous affranchir de ce second ordre.

La formule des réseaux est la suivante :

$$\sin \theta + \sin \theta_i = m \frac{\lambda}{a} \quad (6.4)$$

où  $\theta$  et  $\theta_i$ , sont respectivement, les angles de réflexion et d'incidence,  $m$  est un entier définissant l'ordre de diffraction,  $a$  le pas du réseau et  $\lambda$  la longueur d'onde des photons.

Si l'on fixe l'angle de réflexion, indiquant donc une position déterminée sur le détecteur, alors pour une longueur  $\lambda$  d'onde d'un photon du premier ordre, la longueur d'onde du second ordre sera  $\lambda' = \lambda/2$  pour la même position. Les harmoniques étant impaires, celles diffractées par l'ordre 2 du réseau arriveront donc entre celles diffractées de l'ordre 1. Lorsque l'on travaille avec une faisceau de génération à 800 nm le problème ne se pose pas puisque la séparation spatiale des harmoniques est suffisantes pour résoudre l'ordre 1 et l'ordre 2.

Sachant que le réseau de diffraction ne peut discrétiser les harmoniques ayant des énergies de photons supérieures à 80 eV (le spectre devient un quasi-continu, voir image sur le dispositif expérimental 6.4), cela pose donc réellement un problème lorsque la génération se produit avec un laser ayant une longueur d'onde comprise entre 1700 et 2200 nm. En effet l'énergie des harmoniques peut aller jusqu'à des valeurs supérieures à 100 eV. L'ordre 2 se retrouvera donc spatialement confondu avec le premier ordre. L'amplitude du spectre collecté sera donc affectée et l'information faussée par ce second ordre même si l'efficacité de diffraction de ce dernier est plus faible. Comme la position du minimum est aux alentours de 50 eV cela pose réellement un problème.

La figure 6.5 montre un spectre harmonique collecté pour une longueur d'onde de génération de 1830 nm. Le minimum est décalé de près de 10 eV par rapport à la position attendue. La simulation réalisée sur la figure 6.6 montre bien l'effet qu'a le second ordre sur le spectre collecté par le détecteur. Cette simulation prend en compte le fait que l'efficacité de diffraction est de 10 % par rapport à l'ordre 1, mais aussi le fait que la densité de photons par pixels sera deux fois plus élevée<sup>52</sup>. Le signal de second ordre représente donc 20 % de celui de l'ordre 1 sur le plateau. On remarque bien que le minimum apparaissant aux alentours de 50 eV est déplacé artificiellement vers les hautes énergies par la composante issue du second ordre de diffraction. Sur cette simulation, il est déplacé de 52 à 56.4 eV.

Pour palier ce problème nous avons utilisé un filtre en aluminium de 100 nm d'épaisseur placé entre la fente d'entrée du spectromètre et le réseau de diffraction. Ce filtre a une transmission qui induit une coupure nette à 73 eV. La figure 6.7 représente un spectre harmonique réalisé avec une longueur d'onde de génération de 1830 nm avec ce filtre, on y

---

<sup>52</sup>. Les harmoniques d'ordre 2 sont moins dispersées, pour un nombre de photons équivalent à l'ordre 1 il y en aura deux fois plus /pixel.

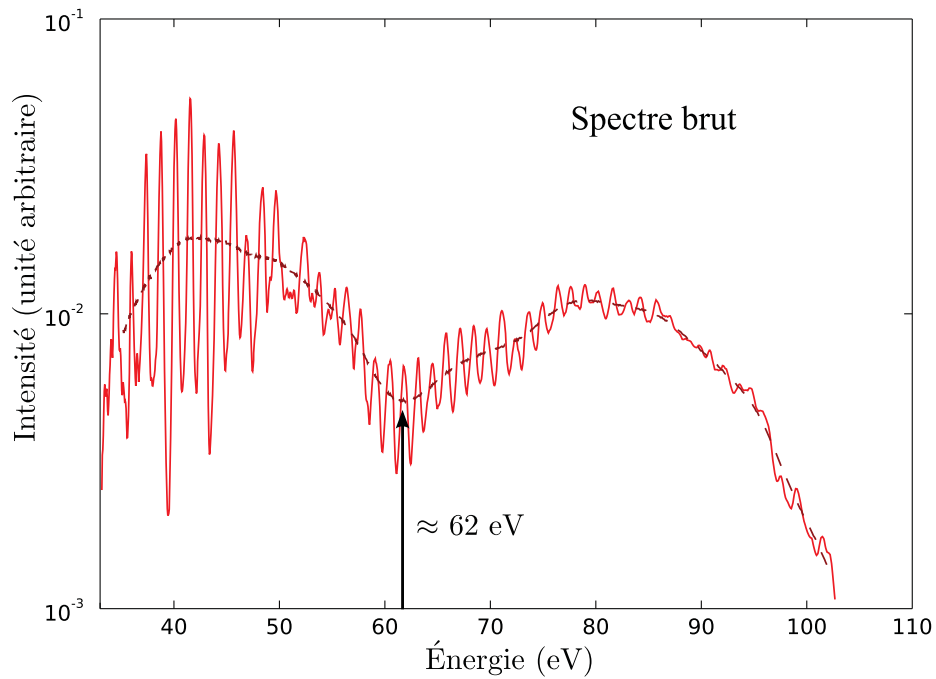


FIGURE 6.5: *Spectre harmonique de l'argon à 1830 nm sans filtrage ni traitement numérique. Le minimum est décalé vers les hautes énergies*

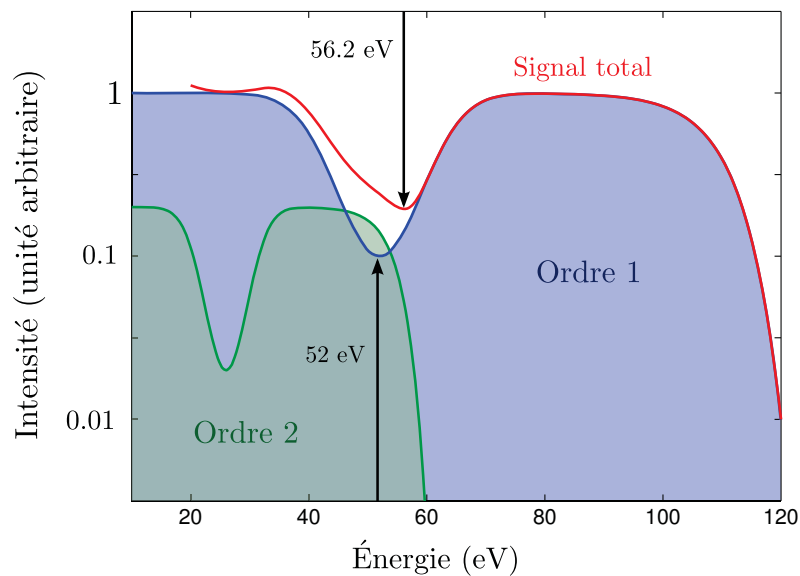


FIGURE 6.6: *Simulation de l'effet du non filtrage de l'ordre 2 sur le spectre harmonique collecté. L'enveloppe du spectre harmonique d'ordre 1 est représentée en bleu et celle de l'ordre 2 en vert. Depuis [Hiquet 10].*

voit clairement une coupure. On remarque également sur cette figure 6.7 que le minimum se trouve décalé d'environ 10 eV vers les basses énergies lorsque le filtre est apposé au



dispositif expérimental (par rapport à la figure 6.5). Grâce à ce filtre, et aux données du CXRO <sup>53</sup> (Center for X-Ray Optics) permettant d'obtenir sa courbe de transmission aux longueurs d'onde nous intéressant, nous pouvons vérifier la bonne calibration du spectromètre. La courbe extraite du site du CXRO prend en compte l'oxydation de l'aluminium par une couche de 50 Å sur chaque face [Mott 40]. La figure 6.8 montre que la position de la coupure est expérimentale correspond parfaitement à celle prédite théoriquement. L'accord concernant la forme du spectre est quant à lui satisfaisant, bien que des écarts existent pour les photons de basses et hautes énergies.

Ce filtre, placé sur le dispositif expérimental, permet donc de réaliser un filtrage physique du spectre, permettant de nous affranchir du second ordre et garantissant ainsi la précision de nos mesures.

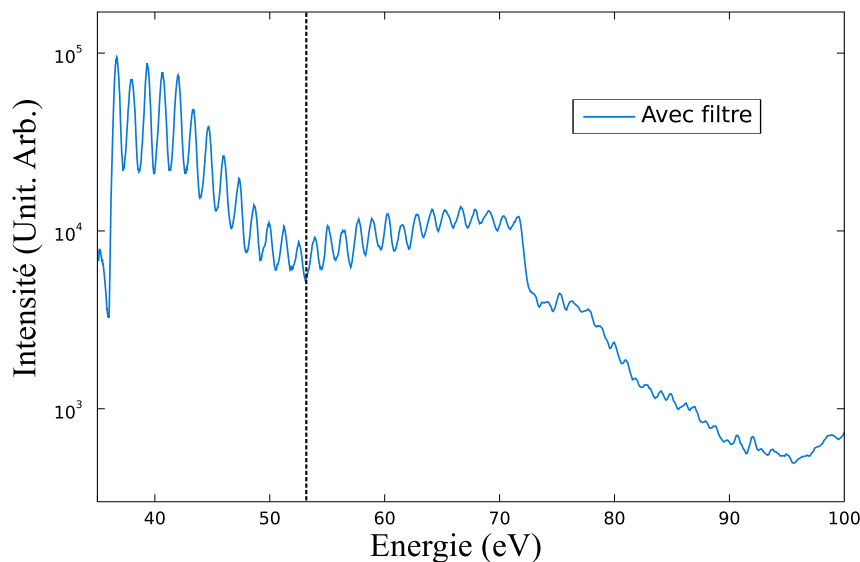


FIGURE 6.7: Spectre harmonique généré dans l'argon à 1830 nm avec le filtre d'aluminium.

## 6.2.2 Post-traitement numérique du spectre harmonique collecté

Lors de l'analyse de nos images plusieurs corrections doivent être pris en compte pour réaliser un traitement correct de ces données. Si l'on va dans l'ordre d'apparition des traitements à apporter en suivant la progression des harmoniques dans l'expérience :

- Lorsque les harmoniques traversent le filtre d'aluminium, la transmission au delà de 73 eV n'est pas nulle, il faut donc en tenir compte.
- L'efficacité de diffraction par le réseau varie légèrement en fonction de la longueur d'onde [Edelstein 84]. Même si cette différence ne montre pas d'influence notable sur les spectres, elle a été considérée.

53. [www.cxro.lbl.gov](http://www.cxro.lbl.gov)



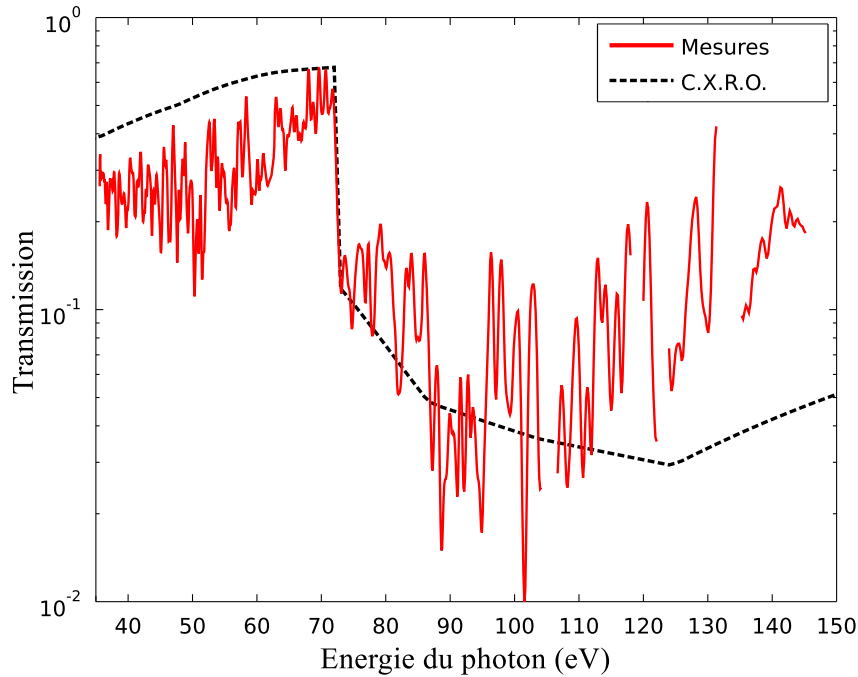


FIGURE 6.8: *Transmission mesurée du filtre d'aluminium en fonction de l'énergie des harmoniques comparée aux données CXRO.*

- Les galettes de micro-canaux ont une efficacité différente en fonction de l'énergie du photon incident, cette différence étant minimale dans les gammes d'énergies considérées elle n'a pas été prise en compte.
- La conversion pixel/énergie est le post-traitement le plus important. Elle est réalisée en ajustant la position théorique donnée par la loi des réseaux et la position des harmoniques collectées sur le détecteur. Après cela il faut diviser le spectre brut par le Jacobien de la transformation pixel/énergie. Cela permet de conserver la même intensité entre les pixels  $p_i$  et  $p_j$  qu'entre les énergies  $E_i$  et  $E_j$ . Si l'on ne réalise pas cela le signal aux grandes énergies est surestimé.

La figure 6.9 représente le spectre harmonique de l'argon généré par un laser à 1830 nm et ayant subi les post-traitements nécessaires. Le minimum se situe aux alentours de 54 eV et son amplitude est inférieure d'un ordre de grandeur au maximum. Cette valeur est plus élevée que la valeur du minimum de Cooper en photoionisation XUV (48-49 eV). La courbe en pointillée est obtenue par un lissage gaussien correspondant au produit de convolution de chaque harmonique ajustée par une gaussienne dont la largeur est supérieure à l'écart entre deux harmoniques.

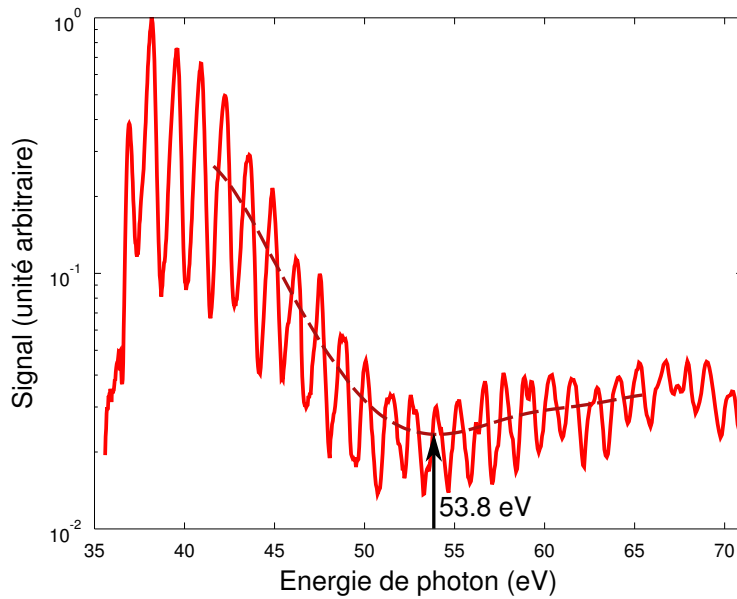


FIGURE 6.9: Spectre harmonique filtré et traité généré à 1830 nm dans l'argon. Le trait pointillé représente le lissage gaussien du signal harmonique brut

## 6.3 Influence des différents paramètres expérimentaux

Dans cette partie nous ferons une description phénoménologique de la variation des différents paramètres expérimentaux sur la position du minimum de Cooper. Ce minimum est un minimum structurel dû à un moment de transition dipolaire nul entre la fonction d'onde de diffusion  $d$  et la fonction d'onde initiale  $p$ . La génération d'harmoniques étant un processus en champ fort, la structure électronique et le potentiel pourraient donc se trouver modifiés et décaler ce minimum. Nous allons voir si des modifications de l'intensité et de la longueur d'onde de génération peuvent influencer sur cette position du minimum. Nous verrons aussi si ce minimum structurel est influencé ou non par de possibles variations dans le processus de construction macroscopique du champ de génération. Il est important de noter que seules les trajectoires courtes sont visibles dans ces spectres.

### 6.3.1 Variations des paramètres du champ générateur

Dans cette partie nous traiterons de l'influence des paramètres du champ laser générateur sur la position du minimum de Cooper dans le spectre harmonique. Nous avons donc fait varier l'énergie des impulsions de générations, *i.e* l'éclairement du champs laser, ainsi que la longueur d'onde de génération.

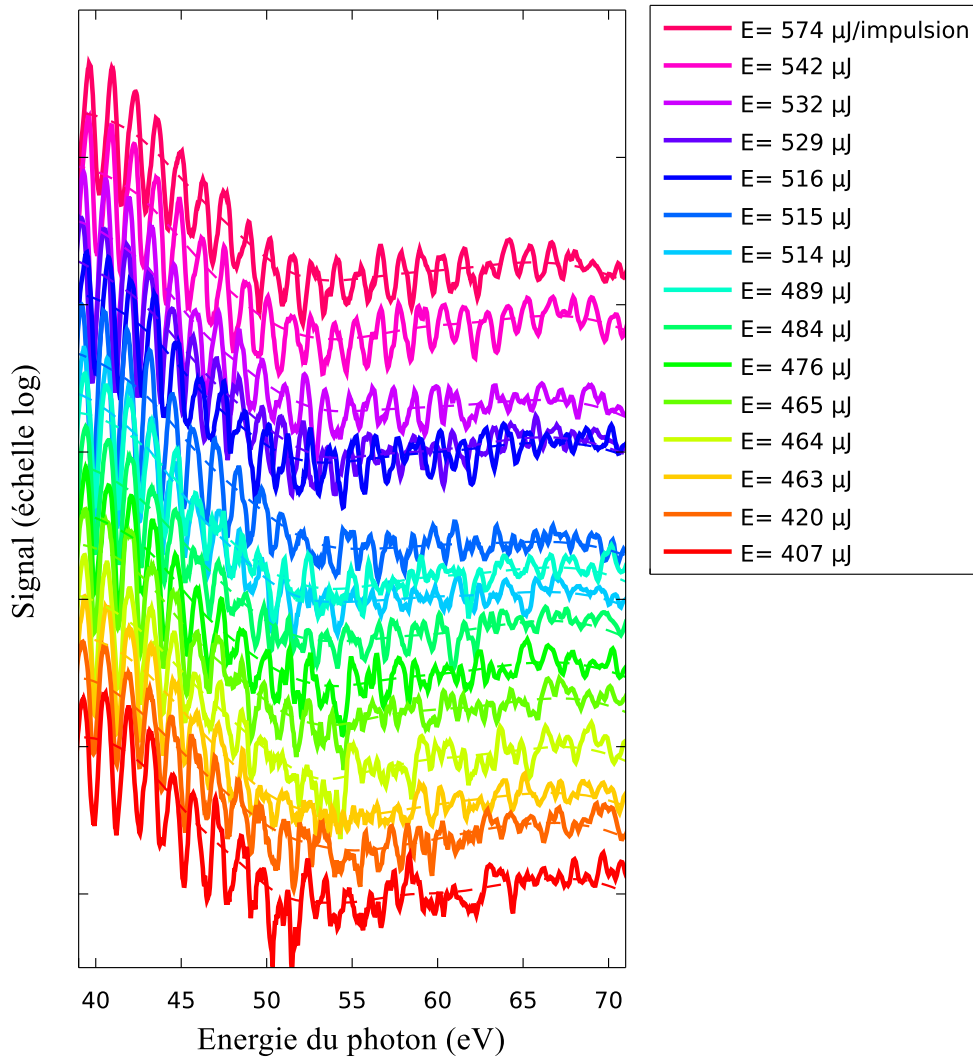


FIGURE 6.10: Spectres générés dans l'argon à 1830 nm avec des énergies allant de 400 à 600  $\mu\text{J}$ , les courbes pointillées représentent le lissage. Les spectres sont volontairement décalés verticalement pour une meilleure lecture. Chaque spectre est une moyenne de 25000 tirs laser.

### Variation de l'énergie du faisceau générateur

La modification de l'énergie du faisceau générateur se fait par la rotation de la membrane de nitrocellulose ; toutes choses étant égales par ailleurs. La figure 6.10 représente les différents spectres harmoniques enregistrés pour des énergies d'impulsions génératrices variant entre 400 et 600  $\mu\text{J}$ . La mesure de la coupure, réalisée sans le filtre d'aluminium<sup>54</sup>, permet de déterminer l'éclairement de génération  $I$ , qui varie de  $0.5 \times 10^{14}$  à  $1 \times 10^{14}$   $\text{W}/\text{cm}^2$ .

La figure 6.11 représente la position des minima dans les spectres harmoniques de la figure 6.10 en fonction de l'éclairement de génération. Cette position a été déterminée en effectuant un lissage gaussien sur les spectres traités. On ne distingue pas de variations

54. Les spectres de la figure 6.10 sont bien sur collectés avec le filtre.

systématiques<sup>55</sup> de ce minimum mesuré à 53.8 eV, l'incertitude de mesure de la position de ce minimum est principalement liée à l'écart entre deux harmoniques :  $2 \times h\nu_{1830\text{nm}} = 2 \times 0.7$  eV. La déviation standard de nos mesures est de  $\pm 0.6$  eV. Cette valeur est en parfait accord avec celle mesurée par [Wörner 09] à  $53 \pm 3$  eV avec des éclaircements plus élevés à 800 nm (entre  $2.5$  et  $3.5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>). Cependant notre mesure est plus précise.<sup>56</sup> La valeur d'éclaircissement, qui ne peut être mesurée qu'en repérant la position de la coupure, est réalisée en relevant le filtre (à l'aide d'un dispositif présent sur la chambre sans casser le vide) et en mesurant la position de la coupure après chaque prise de données.

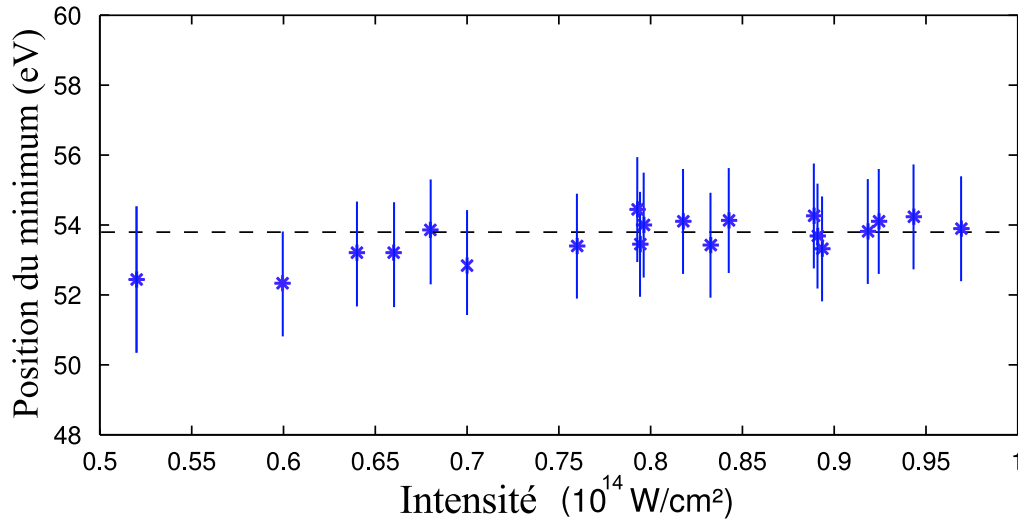


FIGURE 6.11: Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de l'éclaircissement (sans filtrage du second ordre avec le filtre en aluminium). En pointillé : la position moyenne générale à 53.8 eV.

### Variation de la longueur d'onde de génération

Le TOPAS nous permet une certaine accordabilité de la longueur d'onde de génération, même si les meilleures caractéristiques en terme de stabilité, énergie et mode spatial sont à 1830 nm. La figure 6.12 montre la position du minimum de Cooper en fonction de la longueur d'onde de génération commandée issue du TOPAS.

Sur cette figure 6.12 la position du minimum ne fluctue pas aux incertitudes de mesures près. Ce dernier demeure stable aux alentours de 53-54 eV.

La première information que nous pouvons tirer de cette étude est qu'il n'y a pas de variations systématiques sur la position du minimum de Cooper dans les spectres harmonique en fonction de l'éclaircissement et de la longueur d'onde de génération. Les paramètres

55. On remarque que les deux premiers points pour des éclaircissements plus faibles sont légèrement décalés vers des valeurs plus basses. Cela s'explique par le fait que la coupure arrive plus près de la valeur du minimum, ce qui le fait apparaître plus bas.

56. Le minimum est donc mesuré au même endroit pour deux longueurs d'onde différentes, ce qui est en désaccord avec [Minemoto 08] qui voit un léger désaccord entre des expériences à 800 et 1300 nm.

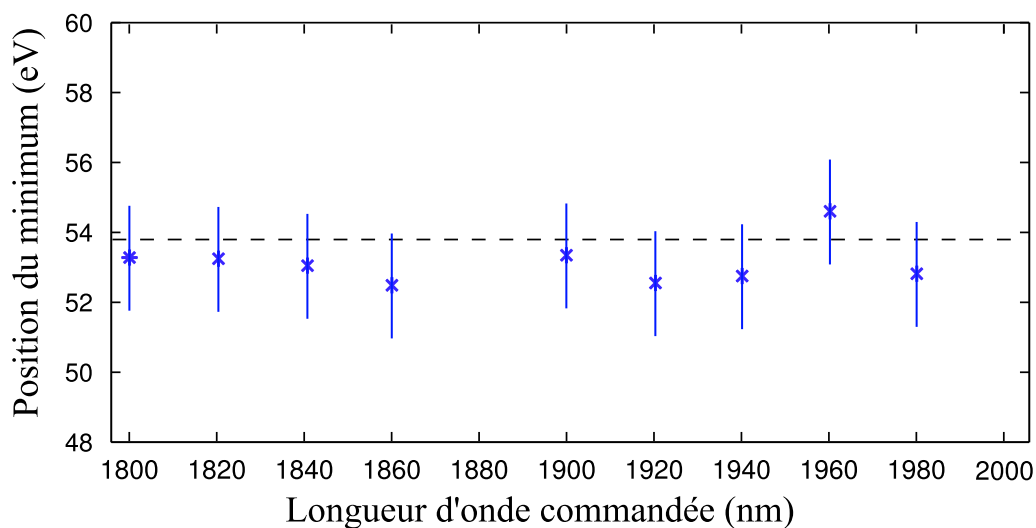


FIGURE 6.12: Position du minimum du spectre harmonique généré en fonction de la longueur d'onde de génération (1800 -1980 nm). En pointillé : la position moyenne générale à 53.8 eV.

intrinsèques du laser n'influencent donc pas le système que l'on vient sonder par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Cette étude apporte une réponse définitive sur le déplacement du minimum de Cooper en fonction de la longueur d'onde de génération ([Minemoto 08]).

### 6.3.2 Variation des paramètres macroscopiques, influence sur l'accord de phase

Dans la partie précédente, nous avons étudié l'influence de paramètres agissant sur l'émetteur unique. Ici nous verrons les mesures de la position du minimum en fonction de paramètres pouvant influencer la construction macroscopique du champ harmonique durant la propagation dans le milieu.

#### Variation de la position du foyer

L'annexe F décrit bien le fait que la position du foyer influence les conditions d'accord de phase de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. En modifiant la position longitudinale du foyer, tout en conservant son alignement, on modifie également l'éclairement laser (celui-ci n'a pas d'influence sur la position du minimum comme vu précédemment) et ainsi la coupure. La figure 6.13 indique les positions des minima repérés sur les spectres harmoniques en fonction de la position du foyer de génération. La valeur du paramètre confocal pour un faisceau de diamètre  $d = 15$  mm est donnée par l'équation ci-dessous :

$$b = \frac{2 \cdot r_{\text{waist}} \cdot f}{d/2} = \frac{2\lambda f^2}{\pi(d/2)^2} \quad (6.5)$$

Avec  $f$  la focale (375 mm ici) et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de génération, soit ici 1830 nm. Cela nous donne une valeur d'environ 2.9 mm. Rappelons que cette formule

est valable si le faisceau laser est gaussien, ce qui n'est pas vraiment le cas du faisceau issu du TOPAS. En effet, après les multiples mélanges non-linéaires le mode spatial du faisceau est dégradé. Cependant, cela nous donne un ordre de grandeur de la longueur du paramètre confocal.

La position du minimum de Cooper ne varie pas en fonction la position du foyer sur l'axe  $z$ . Elle reste une nouvelle fois stable, mais avec une valeur de 53.1 eV et un écart type de 0.7 eV. Cette valeur est légèrement inférieure à celle trouvée précédemment, mais reste tout de même en bon accord.

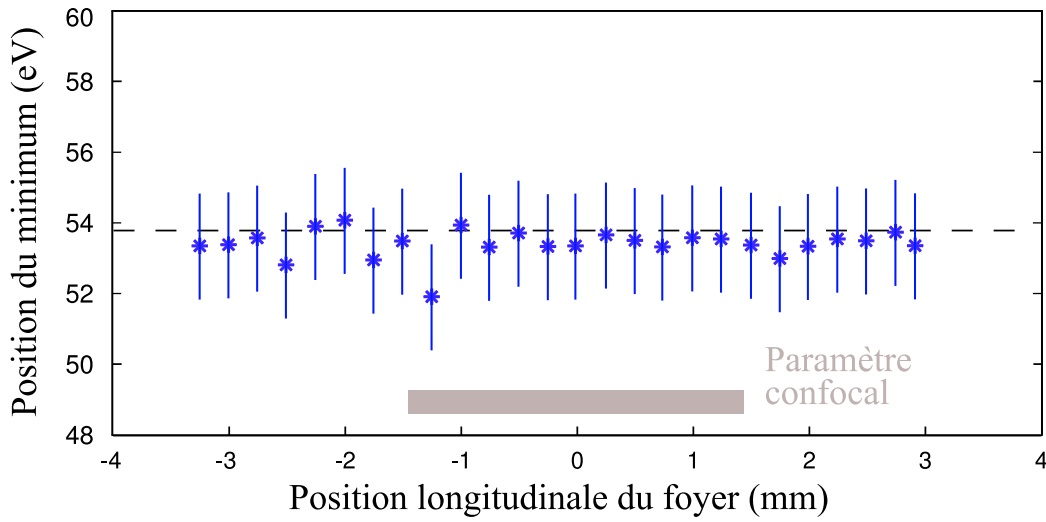


FIGURE 6.13: Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de la position longitudinale du foyer. En grisé le paramètre confocal du faisceau. En pointillé la position moyenne générale à 53.8 eV.

### Variation de la taille du foyer

Grâce à un diaphragme réglable situé avant le miroir de focalisation, nous pouvons ajuster la valeur  $d$  du diamètre du faisceau. Cette valeur permet donc de modifier la taille du foyer (assimilé au waist ici) comme indiqué dans la formule 6.5. Encore une fois cette modification d'un paramètre de génération n'a pas d'influence sur la position du minimum dans les spectres comme illustré sur la figure 6.14.

### Variation de la pression dans la cellule de génération

La densité du milieu de génération est modifiée en ajustant la pression dans la cellule. L'absorption peut ainsi varier tout comme les conditions d'accord de phase. Plus cette pression est grande plus la densité du milieu de génération est élevée. La figure 6.15 représente la position du minimum en fonction de cette pression. Une nouvelle fois le minimum est stable et se situe aux alentours de 53.8 eV.

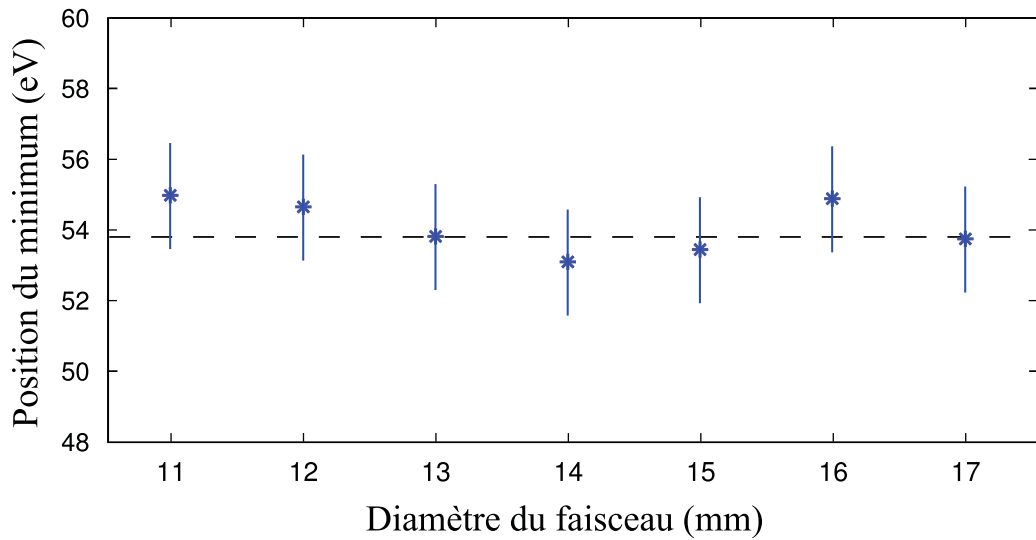


FIGURE 6.14: Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction du diamètre du faisceau générateur. En pointillé : la position moyenne générale à 53.8 eV.

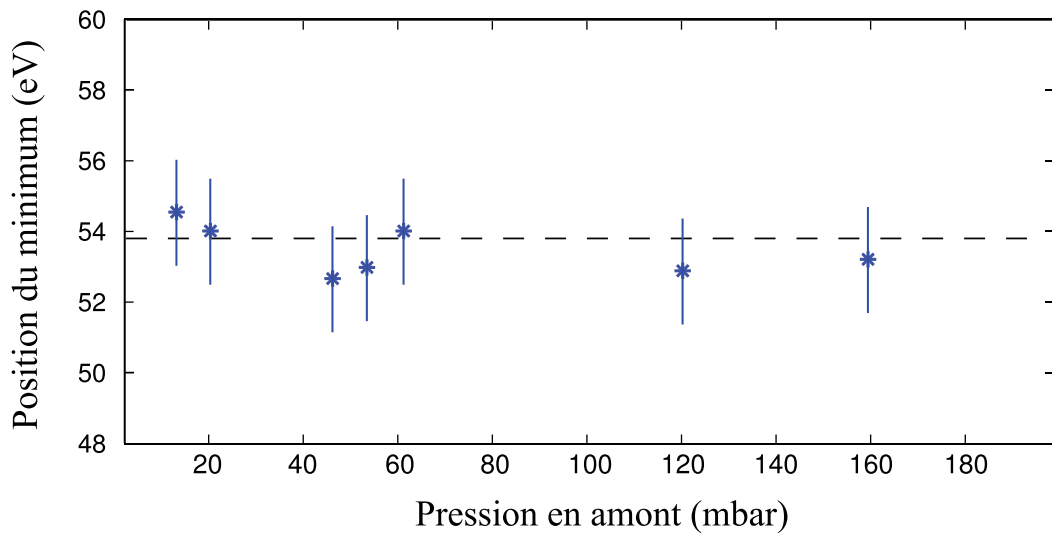


FIGURE 6.15: Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de la pression dans la cellule de gaz. En pointillé : la position moyenne générale à 53.8 eV.

Contrairement au travail réalisé par [Farrell 11], nous ne voyons aucune variation dans la position du minimum en modifiant les conditions d'accord de phase.

### 6.3.3 Conclusion des variations dans le processus de génération

Différents paramètres expérimentaux ont été modifiés lors de ces expériences, aucun n'a montré de variation du minimum de Cooper dans le spectre harmonique. Ce dernier est toujours situé aux alentours de  $53.8 \pm 0.7$  eV. Par cette étude systématique, nous démontrons que ce minimum structurel n'est pas influencé par les conditions de génération, ce qui est un point important pour la suite de nos expériences. En effet, les caractéristiques

intrinsèques d'un système, ici un atome, ne varient pas même sous l'effet du champ fort générant les harmoniques. Ces dernières sont donc un outil tout à fait adéquat pour sonder un système atomique ou moléculaire<sup>57</sup>.

Cependant il faut tout de même noter que la position de ce minimum de Cooper dans le spectre harmonique n'est pas le même que celui mesuré dans la section efficace totale de photoionisation. En effet ce dernier se situe aux alentours de 48-49 eV alors que nous trouvons une valeur proche de 54 eV. La modélisation théorique décrite succinctement ci-après permettra de nous éclairer sur les origines de ce décalage.

## 6.4 Modélisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé

Fort de la certitude que ce minimum ne se déplace pas en fonction des différents paramètres mis en jeu, l'équipe du CELIA a pu développer et valider un nouveau modèle théorique pour le calcul du spectre harmonique. L'argon est un système atomique, donc « relativement simple » à modéliser. Le code développé par Bernard Pons et Baptiste Fabre ([Higuet 11]) pour modéliser ce minimum de Cooper dans l'argon et permettra à l'avenir de développer des calculs pour des systèmes plus complexes, tels que des systèmes moléculaires.

### 6.4.1 Potentiel, Hamiltonien et choix de la fonction d'onde libre

Étant donné que le processus de photoionisation peut être considéré en première approximation comme la réciproque du processus de recombinaison, savoir calculer l'un permet de connaître le second. Dans un premier temps il faut donc chercher à modéliser correctement le processus de photoionisation pour être capable par la suite de modéliser la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

Tous les calculs qui vont être présentés, succinctement ici, sont réalisés dans le cadre de l'approximation à un électron actif (SAE : Single Active Electron). L'interaction de cet électron avec le cœur ionique est régi par ce potentiel modèle [Muller 99] :

$$V(r) = -\frac{1}{r} - \frac{Ae^{-Br} + (17 - A)e^{-Cr}}{r} \quad (6.6)$$

Avec  $A = 5.4$ ,  $B = 1$  et  $C = 3.682$ . On remarque que les conditions aux limites sont respectées. En effet on a  $V(r \rightarrow 0) = -18/r$ , qui est l'interaction coulombienne exercée par le noyau et  $V(r \rightarrow \infty) = -1/r$ , qui correspond au fait que la charge vue par l'électron est de +1, soit celle du cœur écrantée par les 17 autres électrons. Les paramètres  $A$ ,  $B$ , et  $C$  ont été ajustés de manière empirique pour reproduire la fonction d'onde des états électroniques excités de l'argon  $\Psi_{(n,l)}$  pour  $n \geq 4$ .

---

57. Il faut tout de même faire attention puisque pour un atome comme l'argon. Si le champ fort n'a pas d'influence, cela provient sans doute du grand écart entre les niveaux électroniques. Dans le cas d'une molécule l'éclairage jouerait sans doute un rôle, cependant les autres paramètres modifiés ne devraient pas influencer le système moléculaire sondé.



Pour trouver les fonctions propres du système, il faut diagonaliser cet Hamiltonien hydrogénoïde :

$$\mathbf{H} = -\frac{p^2}{2} + V(r) = -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{L}^2}{2r^2} + V(r) \quad (6.7)$$

Ses fonctions propres sont factorisables en deux parties : une partie radiale et l'autre angulaire. Le potentiel étant un potentiel central (symétrie sphérique) la diagonalisation de l'hamiltonien est réduite à l'obtention des parties radiales  $R_{n/k,l}$ , où  $n$  est le nombre quantique principal et  $k$  le module du vecteur d'onde. La partie angulaire est écrite sur la base des harmoniques sphériques  $Y_l^m$  et dépend des nombres quantiques  $l$  et  $m$ . On a donc :  $\Psi_{(n,l,m)}(\mathbf{r}) = R_{n/k,l}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ .

Pour calculer  $|d_{\text{IP}}|^2$ , il nous faut connaître la fonction d'onde liée, qui correspond à l'état fondamental, et la fonction d'onde libre. La fonction d'onde liée de l'électron de valence est une orbitale  $3p_z$ , ce qui donne :  $\Psi_{(3,1,0)}(\mathbf{r}) = R_{3,1}(r)Y_1^0(\theta, \varphi)$ , la diagonalisation de l'Hamiltonien est réalisée en utilisant une base d'orbitales de Slater permettant de déterminer sa partie radiale. La fonction d'onde électronique libre  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  est définie par son vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , repéré par les angles  $(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) = \Omega_{\mathbf{k}}$ <sup>58</sup>. Elle peut être modélisée par des ondes planes ou des ondes de diffusion.

Pour le modèle des ondes planes, qui néglige l'influence du potentiel  $V(r)$ , la fonction d'onde est exprimée par :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.8)$$

La justification de cette approximation provient du fait que, lorsque la fonction d'onde recombine, après avoir subie une extension latérale importante lors de la propagation dans le continuum, le front d'onde peut être considéré comme plan par rapport à la taille de l'orbitale. Du fait de sa simplicité de calcul c'est un modèle qui a été utilisé avec succès, pour reconstruire les orbitales de valence de  $\text{N}_2$  [Itatani 04, Haessler 10] lors d'expériences de tomographie. Cette approximation sur la fonction d'onde peut paraître drastique mais l'information que nous cherchons à récupérer, à savoir « l'empreinte » de l'orbitale de laquelle elle a été éjectée, est préservée dans le cadre de cette approximation (notamment la symétrie et son extension spatiale). Cependant, si l'on veut prendre en compte l'effet du potentiel il est nécessaire d'effectuer un développement en ondes partielles de la fonction d'onde libre :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (i)^l e^{\delta_{k,l}} R_{k,l}(r) (-1)^m Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (6.9)$$

Pour déterminer la partie radiale de la fonction d'onde, on ne peut plus utiliser une base d'orbitales de Slater, il faut donc résoudre numériquement l'Hamiltonien grâce à l'algorithme de Numérov [Tannor 07]. Ce calcul est donc plus lourd que le calcul réalisé à partir de la modélisation en ondes planes.

---

58. Pour le calcul réalisé par Julien Higuët, Baptiste Fabre et Bernard Pons l'axe  $z(\theta = 0)$  est défini comme l'axe de quantification.

### 6.4.2 Calcul de la section efficace de photoionisation

Une fois les fonctions d'ondes électroniques libres déterminées, à partir de la modélisation en ondes planes ou en ondes de diffusion, le taux de photoionisation par un champ d'amplitude  $E_0$  et d'axe de polarisation  $\mathbf{n}$  est donné par la règle d'or de Fermi :

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{n}) = \frac{\pi}{2} k |\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathcal{D} | \Psi_{(3,1,0)} \rangle|^2 \quad (6.10)$$

où  $\mathcal{D} = E_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$ . On peut donc avoir accès à la section efficace d'ionisation différentielle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}}} = \frac{w(\mathbf{k}, \mathbf{n})}{I/\omega} = \frac{4\pi^2}{c} k \omega |\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathcal{D} | \Psi_{(3,1,0)} \rangle|^2 \quad (6.11)$$

où  $I$  est l'éclairement laser et  $I/\omega$  le flux de photon incident. La pulsation de la radiation incidente correspond à l'énergie nécessaire pour extraire l'électron du cœur ionique additionnée à l'énergie cinétique de l'électron dans le continuum :  $\omega = \text{IP} + k^2/2$ .

Le calcul de la section efficace totale de photoionisation sur toutes les orientations possibles entre le moment électronique et la polarisation de la lumière est donc le suivant :

$$\sigma(k) = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}}} d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (6.12)$$

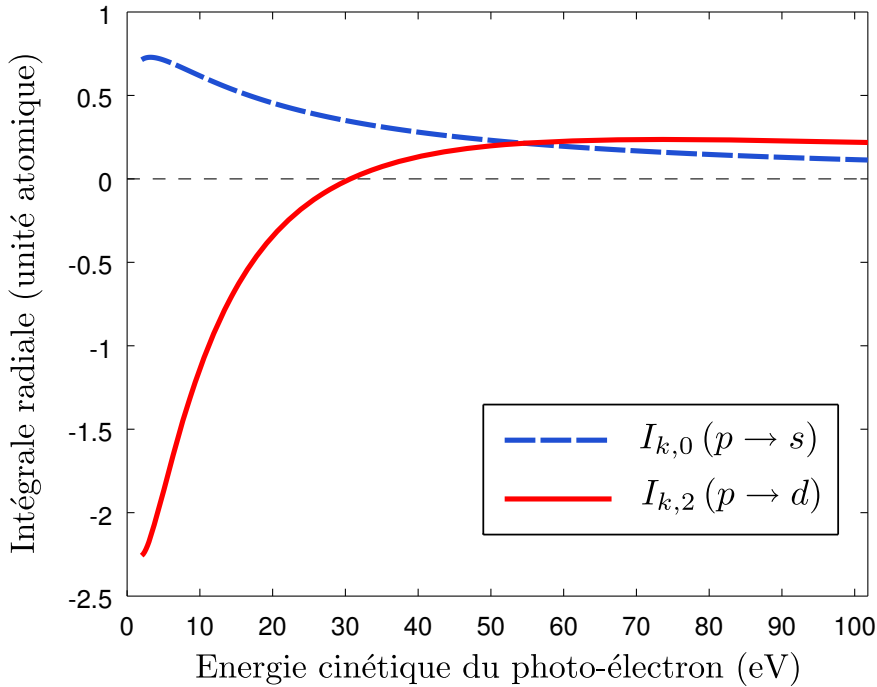


FIGURE 6.16: Intégrales radiales  $I_{k,0}$  et  $I_{k,2}$  en fonction de l'énergie cinétique de photoélectrons

Étant donné la règle de transition  $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Psi_{\mathbf{k}}$  ne pourra prendre comme valeur de  $l$  que  $l = 0$  et  $l = 2$  pour une transition  $p \rightarrow s$  et  $p \rightarrow d$  respectivement. Le calcul de la

partie angulaire peut être fait de manière analytique et l'expression de la section efficace de photoionisation devient :

$$\sigma(k) = \frac{16\pi^3\omega}{9k_C} (I_{k,0}^2 + I_{k,2}^2) \quad (6.13)$$

avec  $I_{k,l} = \int R_{k,l}(r)R_{3,1}(r)r^3 dr$ . Si l'on trace cette intégrale radiale en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, on obtient la figure 6.16. Cette figure permet de comprendre l'origine physique du minimum de Cooper. Ainsi, lorsque l'intégrale radiale  $I_{k,2}$  passe par zéro, pour une énergie cinétique de photoélectrons d'environ 32 eV, le moment dipolaire d'ionisation sera minimal. Cette valeur calculée est en accord avec celle mesurée. En effet le minimum dans la section efficace de photoionisation se situe aux alentours de 48-49 eV, ce qui nous donne une énergie cinétique de photoélectron environ égale à 32 eV (48-IP=48-15.7 $\approx$ 32 eV).

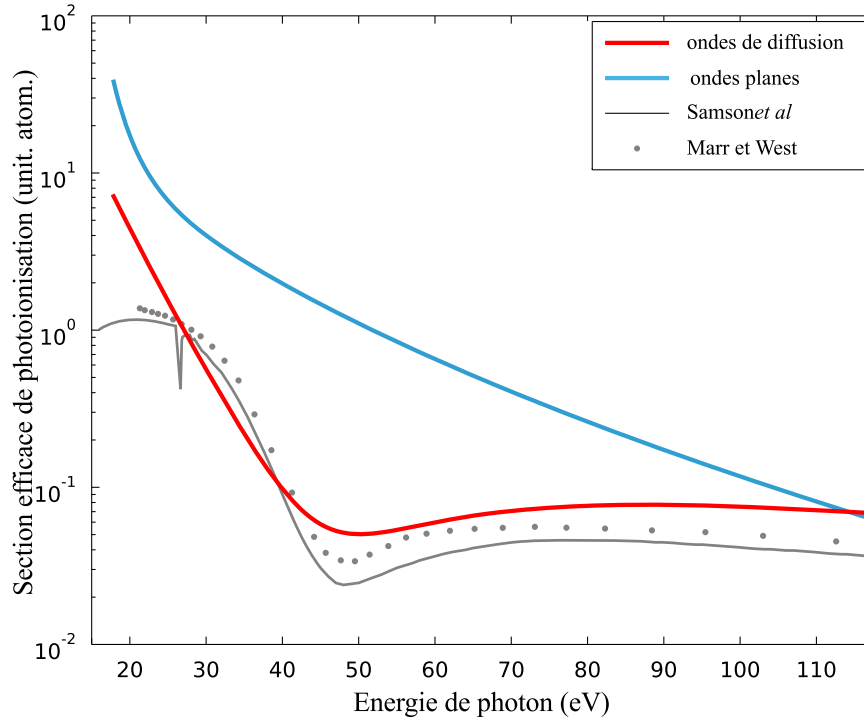


FIGURE 6.17: Comparaison du calcul de la section efficace de photoionisation obtenue en utilisant le modèle des ondes planes et des ondes de diffusion avec l'expérience [Marr 76, Samson 02].

La figure 6.17 représente la superposition de la section efficace de photoionisation obtenue par [Marr 76] et [Samson 02] avec le calcul utilisant la fonction d'onde électronique libre obtenue avec les modèles des ondes planes et des ondes de diffusions. Sur cette figure les photoélectrons sont émis dans toutes les directions de l'espace.

Il est clair que le modèle des ondes planes n'est pas adapté à cette description. En effet, le minimum n'est pas représenté et la valeur de la section efficace est largement surestimée (plus d'un ordre de grandeur). Le modèle ne représente ni quantitativement ni qualitativement la section efficace de photoionisation de l'argon.

Le modèle des ondes de diffusion pour la modélisation de la fonction d'onde libre est quant à lui en bon accord avec l'expérience, la valeur du minimum est légèrement surestimée à 50.1 eV et ce dernier est moins marqué que dans la mesure. Aux basses énergies de photons, cette modélisation montre des limites dues à l'approximation de départ qui ne prend en compte qu'un seul électron actif (SAE).

La figure 6.17 montre aussi que le modèle basé sur les ondes de diffusion pour la représentation de la fonction d'onde libre électronique est la plus appropriée. Même si le modèle est plus lourd à mettre en œuvre, il ne serait pas correct de travailler dans cette étude avec le modèle des ondes planes. Pour la suite du calcul, nous possédons donc un modèle qui reproduit de manière tout à fait correcte, que ce soit de manière quantitative ou qualitative, la section efficace de photoionisation.

### 6.4.3 Calcul de l'élément de matrice de recombinaison

Dans nos études sur le minimum de Cooper dans le spectre harmonique, nous avons mesuré une position énergétique égale à 53.8 eV. C'est à dire à des valeurs plus élevées que pour la section efficace totale de photoionisation. Maintenant que nous disposons d'un modèle fiable, nous allons pouvoir chercher à comprendre la différence entre la photoionisation et le processus de recombinaison. L'égalité  $|d_{\text{Rec}}|^2 = |d_{\text{IP}}|^2$  est bien entendu toujours valable, puisque les dipôles sont les conjugués l'un de l'autre. Cette différence provient de la géométrie de l'interaction.

Pour ce qui est de la photoionisation, un photon XUV vient ioniser le système et les photoélectrons sont collectés dans un angle solide de  $4\pi$  stéradians, c'est à dire dans toutes les directions de l'espace.

Dans le cas de la génération d'harmoniques par un champ laser polarisé linéairement, cette isotropie de la distribution est brisée. L'ionisation tunnel va sélectionner un axe de quantification de l'orbitale atomique  $z$  parallèle à la polarisation du laser [Young 06, Loh 07, Shafir 09]. Cet axe sera alors conservé lors de la propagation dans le continuum, toujours régi par le champ laser générateur. Ainsi lors de la recombinaison le photon émis aura une polarisation parallèle à cet axe de quantification. À la différence des expériences de photoionisation qui prennent en compte toutes les orientations des vecteurs  $\mathbf{n}$  et  $\mathbf{k}$ , pour le calcul de l'élément de matrice de recombinaison, il ne faut donc prendre en compte que les composantes ayant les vecteurs  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{k}$  et l'axe  $z$  parallèle ( $\theta_n = \theta_k = 0$ ). Cela est schématisé sur la figure 6.18. On obtient donc :

$$|d_{\text{Rec}}|^2 = |\langle \Psi_{3,1,0} | \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 \quad (6.14)$$

$$= \frac{1}{12\pi k^2} |I_{k,0} e^{\delta_{k,0}} - 2I_{k,2} e^{\delta_{k,2}}|^2 \quad (6.15)$$

Donc  $|d_{\text{Rec}}|^2$  est légèrement différent de  $|d_{\text{IP}}|^2$ . La figure 6.19 représente le module au carré de l'élément de matrice de recombinaison, ainsi que la section efficace de photoionisation en fonction de l'énergie du photon (collecté pour les harmoniques ou ionisant dans le cas de la section efficace de photoionisation). Les termes de phase  $\delta_{k,0}$  et  $\delta_{k,2}$  représentent le déphasage entre les ondes partielles. Lorsque l'axe de quantification pour l'ionisation et

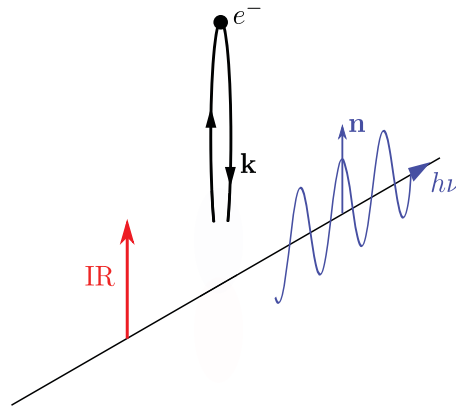


FIGURE 6.18: Schéma de la génération d'harmoniques depuis une orbitale de type p. Le champ infrarouge détermine un axe de quantification pour l'ionisation et la recombinaison de l'électron.

la direction de recombinaison (parallèle l'un à l'autre) sont respectées alors le minimum se décale vers les hautes énergies à 51.6 eV, ce qui fait un décalage de 1.5 eV par rapport au minimum calculé de la section efficace totale (à 50.1 eV). On remarque donc que le fait d'intégrer cet axe de quantification (et donc la direction de recombinaison) dans le calcul permet de tendre vers la valeur expérimentale mesurée du minimum dans le spectre harmonique (53.8 eV), d'accentuer le contraste de ce minimum, mais pas de le reproduire fidèlement. Le modèle est donc toujours limité, il faut lui adjoindre d'autres hypothèses pour expliquer quantitativement ce minimum structurel dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

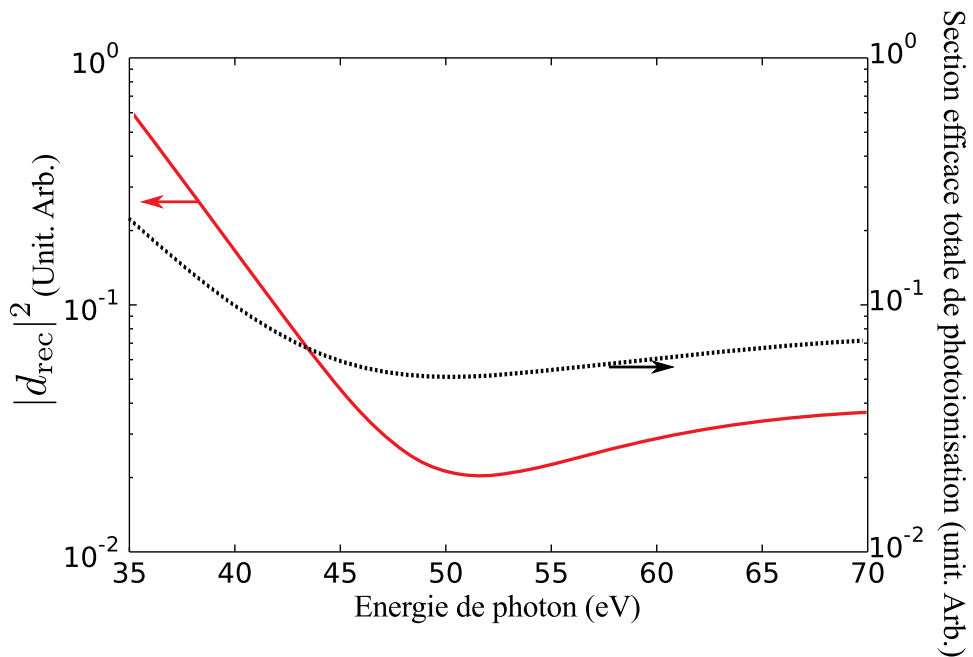


FIGURE 6.19: Module au carré de l'élément de matrice de recombinaison au carré (courbe rouge) et section efficace totale de photoionisation (courbe noire) en fonction de l'énergie de photon.

## 6.5 Description théorique complète

Le nom du modèle utilisé est CTMC-QUEST (Classical Trajectory Monte Carlo-QUantum Electron Scattering Theory). Cette description théorique complète est basée sur une approche combinée classique-quantique du modèle à trois étapes. Ce modèle ne va pas, non plus, être décrit en détail mais cette partie va tenter de l'introduire de manière très succincte pour que le lecteur en comprenne la philosophie générale. Pour une description complète de celui-ci on se référera à la publication [Higuet 11].

La méthode CTMC permet de construire le paquet d'ondes recombinant en terme de trajectoires. La méthode QUEST est utilisée lorsque les trajectoires du paquet d'ondes électronique sont définies.

Nous avons vu que lorsque l'on intègre le moment dipolaire de recombinaison suivant un axe, on décale le minimum du spectre harmonique vers les hautes énergies. Mais cela ne suffit pas à expliquer totalement le décalage observé.

Le modèle CTMC utilise un ensemble statistique de particules dont les positions et vitesses initiales sont choisies de manière à représenter classiquement l'état fondamental de l'argon. La trajectoire de chacune de ces particules est alors calculée sous les effets combinés du champ et du potentiel coulombien.

Pour certaines de ces trajectoires, l'énergie totale devient positive<sup>59</sup>, ce qui se traduit par l'ionisation du système. Les trajectoires peuvent ensuite, après propagation dans le continuum, revenir sur le cœur ionique pour s'y recombiner et contribuer alors au signal harmonique. Pratiquement on sélectionne les trajectoires participant activement au signal harmonique en définissant un sphère centrée autour de l'atome<sup>60</sup>. Ces trajectoires doivent donc répondre à toutes les conditions suivantes : être ionisées, être sorties de la sphère, revenir vers le cœur ionique et pénétrer dans la sphère. La recombinaison est définie comme le moment où ces trajectoires entrent dans la sphère.

Lorsque, en fonction de sa trajectoire, l'électron recollisionne, on peut calculer sa probabilité de recombinaison en fonction de son angle et de son énergie cinétique (on procède à un calcul du carré de l'élément de transition dipolaire). Une fois que l'on a accès à cette probabilité (figure 6.20), on remarque que le nombre de points en fonction de l'énergie est différent. Le flux d'électrons recombinant dépend donc de leur énergie cinétique, ce qui déplacera le minimum du signal harmonique par rapport au minimum de probabilité. C'est ce que l'on voit sur la figure 6.20 où les deux minima sont décalés. La probabilité de photorecombinaison est définie par :

$$P_{PR}(E, \hat{\mathbf{k}}, t) = \frac{\sqrt{2E}}{24} |I_{E, \hat{\mathbf{k}}, 0} e^{i\delta_{E, \hat{\mathbf{k}}, 0}} - I_{E, \hat{\mathbf{k}}, 2} (3 \cos^2 \theta_k - 1) e^{i\delta_{E, \hat{\mathbf{k}}, 2}}|^2 \quad (6.16)$$

où  $\theta_k$  est l'angle entre l'axe  $z$  (axe de polarisation du laser) et  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde de la fonction d'onde libre. A l'aide de cette équation on peut calculer le signal harmonique :

$$S(\omega, \hat{\mathbf{n}}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_{Ret}(t)} P_{PR}(E_i(t), \hat{\mathbf{k}}_i(t)) f(E_i(t), \omega) \quad (6.17)$$

59. L'électron à assez d'énergie pour s'échapper du potentiel.

60. Ici la sphère à un rayon de  $5 \times a_0$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr, ce qui correspond à l'extension spatiale de l'orbitale  $3p$  de l'argon.

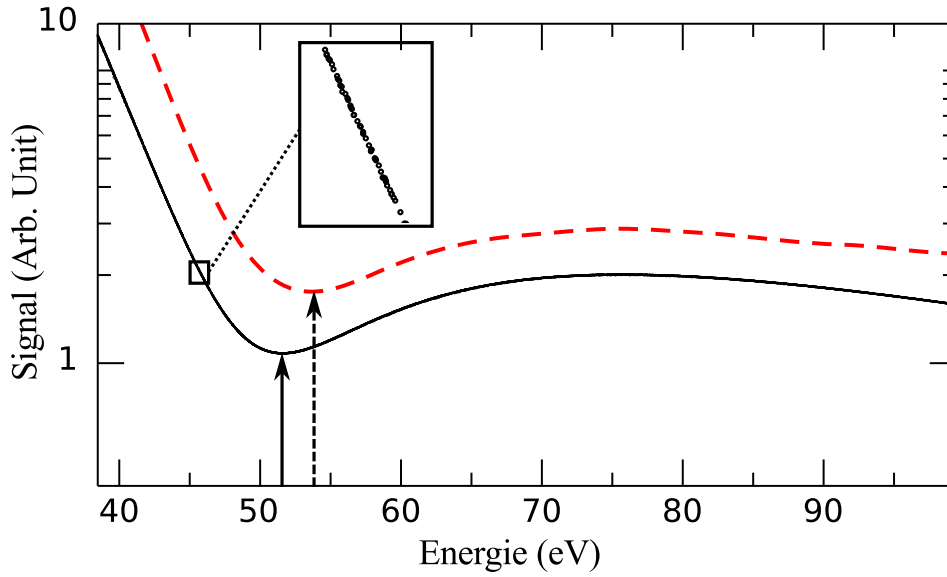


FIGURE 6.20: *Probabilité de recollision (noir discret) et signal harmonique (rouge pointillé) en fonction de l'énergie de photon*

avec  $f(E_i(t), \omega) = 1$  si  $E_i(t) + \text{IP} = \omega$  et 0 autrement. Ce calcul est donc une somme discrète sur tous les électrons recombinants. A l'aide de cette équation, nous remarquons que la probabilité de recombinaison combinée à la détermination du nombre de trajectoires recombinantes pour une énergie donnée, nous permet d'obtenir la forme du spectre harmonique. La somme discrète traduit le caractère statistique de la méthode.

Un autre avantage du calcul CTMC (par rapport à un calcul TDSE par exemple) est que les deux types de trajectoires (courtes et longues) sont facilement séparables. Leurs densités d'électrons recombinants en fonction de l'énergie de photon sont représentées sur la figure 6.21. Comme ce qui est observé sur les spectres expérimentaux on remarque que la majeure partie du spectre provient des électrons recombinants après une trajectoire courte. Ce qui est cohérent puisque l'extension spatiale des trajectoires longues est trop importante pour que leur probabilité de recombinaison soit grande.

La figure 6.22 met bien en exergue le fait que la position du minimum est différente en fonction de la famille de trajectoire. La position du minimum des trajectoires longues est clairement décalée vers les basses énergies alors que celui des trajectoires courtes est à une position de 53.7 eV.

Pour comparer l'expérience à ce modèle il convient de ne prendre que les trajectoires courtes. La figure 6.23 représente donc le minimum calculé à l'aide de ce modèle et le spectre expérimental. On remarque que le minimum théorique à 53.7 eV est un excellent accord avec l'expérience. Mais plus encore, toute la forme du spectre est représenté par ce modèle.

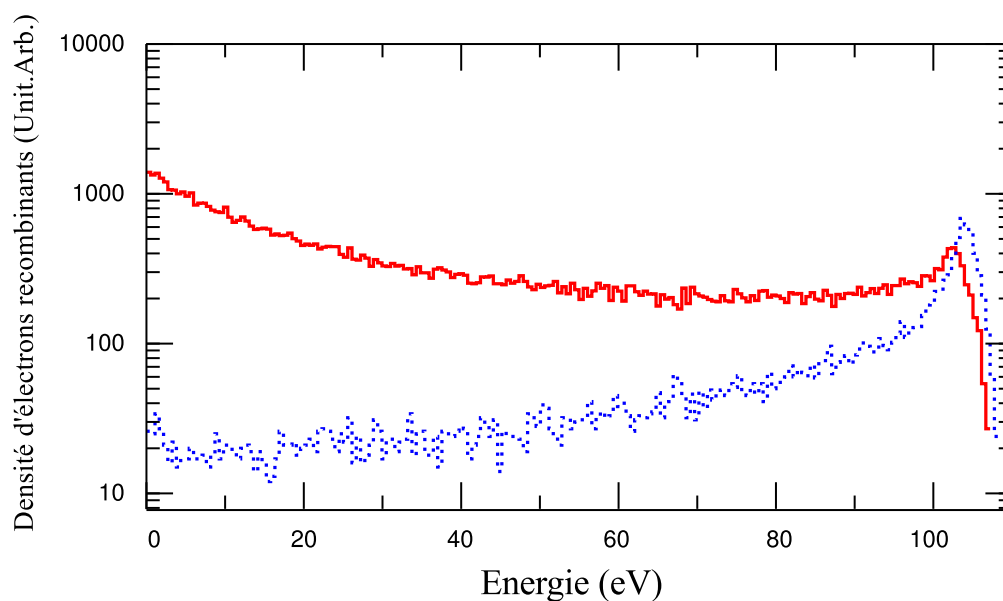


FIGURE 6.21: Densité d'électrons recombinants en fonction de l'énergie et du type de trajectoires. Les trajectoires longues sont représentées en bleu et les courtes en rouge.

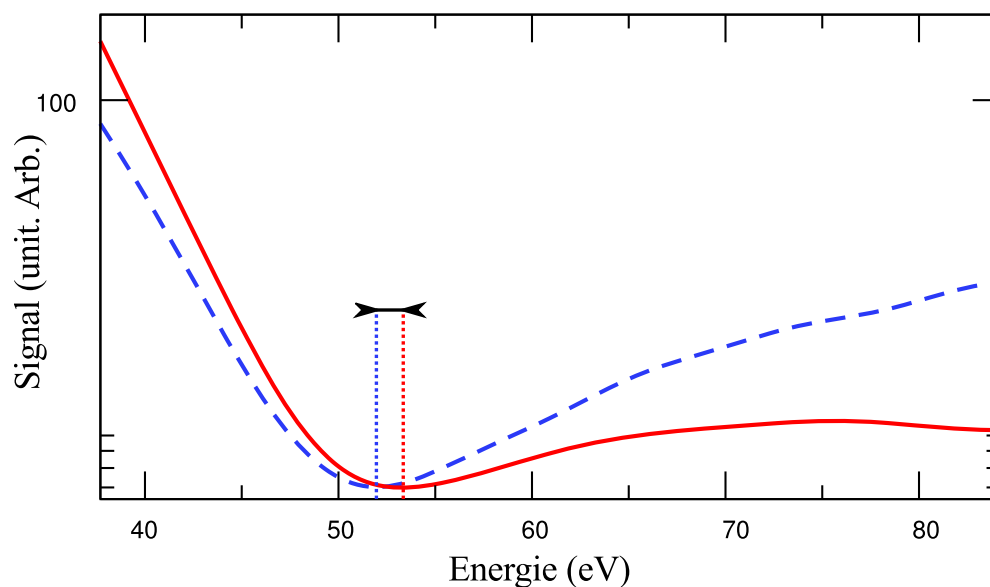


FIGURE 6.22: Signal harmonique en fonction de l'énergie et du type de trajectoires. Les trajectoires longues sont représentées en bleu (trait pointillé) et les courtes en rouge (trait plein).



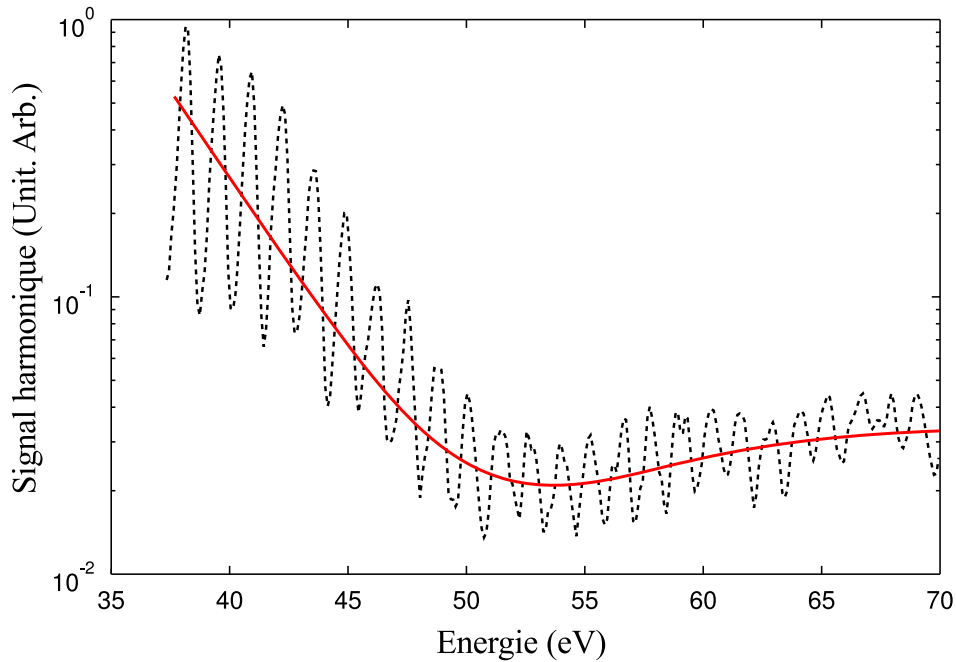


FIGURE 6.23: *Spectre harmonique de l'argon, comparaison entre le modèle CTMC-QUEST et l'expérience (à  $\lambda = 1830$  nm et pour  $I = 1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>)*

## 6.6 Conclusions et perspectives

La position du minimum de Cooper de la section efficace totale de photoionisation de l'argon a été mesurée aux alentours de 48-49 eV [Marr 76, Chan 92, Samson 02]. Ce minimum structurel est dû à un moment de transition dipolaire entre la fonction d'onde libre  $d$  et la fonction d'onde liée  $p$  de l'argon minimal pour ces valeurs d'énergie de photon. La génération d'harmoniques d'ordre élevé est le processus inverse, à savoir la recombinaison d'un électron et l'émission d'un photon XUV. Elle est également sensible à ce minimum dépendant de la structure interne des orbitales électroniques de l'argon. Nous avons vu que ce dernier est décalé vers les hautes énergie à 53.8 eV en GHOE.

L'utilisation du HE-TOPAS pour générer des longueurs d'onde comprises entre 1700 et 2200 nm, nous donne une bonne résolution pour déterminer cette position ( $53.8 \pm 0.7$  eV) de par le faible écart entre les harmoniques et l'extension de la coupure. De plus l'éclairement peut être minimisé pour ne pas influencer par un champ trop fort la structure des orbitales électroniques de cet atome. A l'inverse d'autres études [Minemoto 08, Farrell 11] les différentes conditions expérimentales, intrinsèques au laser ou jouant sur l'accord de phase, que nous avons fait varier n'influencent pas la position de ce minimum. Cela est important dans le but de sonder la structure atomique ou moléculaire à l'aide de la génération d'harmoniques. L'influence de l'éclairement, de la longueur d'onde de génération, de la position du foyer et la taille du foyer ainsi que de la pression dans la cellule de génération ont fait l'objet de cette étude systématique.

La construction d'un modèle théorique [Higuet 11] fiable réalisé à l'aide de la modélisation des fonctions d'ondes par des ondes de diffusion prenant en compte l'effet du

potentiel coulombien, nous a permis de déterminer les conditions faisant varier la position du minimum dans le spectre harmonique par rapport à la photoionisation. Ces différents aspects traités par le modèle CTMC-QUEST permettent de reproduire parfaitement le spectre harmonique de l'argon observé :

- Lors du processus de génération un axe de quantification est sélectionné, celui de la polarisation du laser générateur, expliquant une partie de ce décalage<sup>61</sup>.
- La probabilité de recombinaison (le flux d'électrons recombinant) varie en fonction de l'énergie cinétique de ces derniers.
- Seules les trajectoires courtes prennent part à la construction du champ macroscopique.

Un autre aspect notable de la génération d'harmoniques d'ordre élevé tient au fait que le spectre collecté, dans certaines conditions expérimentales, peut s'affranchir des effets macroscopiques et traduire principalement la réponse de l'atome unique.

Cette première étape dans l'utilisation des harmoniques pour la détection de structure atomique ou moléculaire validée, nous allons discuter dans les chapitres suivants de la possibilité de sonder une structure moléculaire (chapitre suivant) ainsi qu'une dynamique moléculaire (dernier chapitre) à l'aide de la technique ENLOS (section 5.4.2).

---

61. On peut faire une analogie entre une section efficace d'ionisation différentielle, qui correspondrait au processus de recombinaison, alors que le spectre de photoionisation mesure les électrons provenant d'un angle de  $4\pi$  stéradians : une section efficace d'ionisation totale.

# Chapitre 7

## Génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des molécules chirales à l'aide d'un champ laser elliptique

### 7.1 Chiralité et détection

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Les molécules chirales ne présentent intrinsèquement aucun plan ou centre de symétrie. Le meilleur exemple de chiralité est le couple main gauche main droite, ou encore une paire de chaussures ou de ciseaux. Une molécule chirale est donc présente sous deux formes, droite et gauche. Elle possède un stéréoisomère<sup>62</sup> qui est son image dans un miroir, elles forment donc un couple où chacune est l'énantiomère de l'autre. En laboratoire la synthèse symétrique ne permet pas de favoriser une forme par rapport à l'autre, la proportion des deux énantiomères est identique : on parle alors de mélange racémique<sup>63</sup>. Ces molécules ont des effets sur la lumière, on nomme dextrogyre (+) les molécules chirales qui ont la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite (si l'observateur est face à la source lumineuse) et levogyre (−) si cette rotation s'effectue vers la gauche<sup>64</sup>. Cela s'appelle le pouvoir rotatoire ou l'activité optique. Une molécule de la forme droite (nommée « D » du latin dexter = droite) aura un pouvoir rotatoire strictement opposé à la même molécule mais de la forme gauche (nommée « L » du latin leavus = gauche). Il faut noter que toutes les molécules présentant un carbone asymétrique sont chirales.

Ces molécules chirales sont étudiées, de par leurs propriétés particulières, dans plusieurs domaines scientifiques.

Du point de vue de la physique moléculaire, la courbe d'énergie potentielle montre deux minima strictement identiques, un pour chaque énantiomère. Ce système permettrait

---

62. Les diastéréoisomères sont deux isomères ni superposables, ni images l'un de l'autre dans un miroir

63. La symétrie de parité prédit que les deux énantiomères ont la même probabilité d'être synthétisés, ce qui a été confirmé par les travaux de Pasteur réalisés à partir de 1848.

64. C'est Jean Baptiste Biot qui fit cette découverte en 1815, ceci fut ensuite théorisé par Augustin Fresnel.

donc de montrer une violation de la parité si ces minima, sous l'influence d'une interaction faible<sup>65</sup>, n'étaient pas strictement identiques. L'expérience discutée dans [Darquié 10], serait la première démonstration sur un système moléculaire de cette violation de la parité<sup>66</sup>.

Au niveau biologique, les molécules - ou macromolécules pour les protéines - qui composent le vivants sont homochirales, c'est à dire qu'un seul des deux énantiomères est présent. Par exemple, le squelette de l'ADN se compose exclusivement de la forme D du desoxyribose, alors que les protéines sont composées d'acides aminés qui sont exclusivement L. Certains scientifiques supposent que la compréhension de l'homochiralité est une condition pour expliquer l'origine de la vie [Bonner 95, Bonner 91]. De plus, la découverte d'un acide aminé ayant un excès énantiomérique levogyre sur une météorite [Cronin 97, Engel 97, Pizzarello 03, Breslow 06] attesterait que l'homochiralité - et donc la vie - viendrait de l'espace. Une des pistes pour expliquer cette homochiralité d'origine spatiale proviendrait de la découverte d'une source de lumière polarisée circulairement dans l'espace [Bailey 98] pouvant interagir préférentiellement avec l'un des deux énantiomères.

En chimie, les caractéristiques de ces molécules peuvent être différentes si l'énantiomère interagit avec une système asymétrique, même si la plupart des propriétés physico-chimiques (température de fusion, de vaporisation, masse volumique, solubilité, niveaux énergétiques, géométrie...) sont semblables.

Ainsi on remarque que deux énantiomères peuvent avoir une odeur différente<sup>67</sup> [Brenna 03], ou alors qu'un médicament composé d'un énantiomère se transformera en poison ou sera inactif s'il est composé de l'autre forme [Rouhi 04] (du fait de sa réactivité ou non avec d'autres énantiomères du corps, *i.e* un autre système asymétrique). Pouvoir sélectionner un énantiomère plutôt qu'un autre lors d'une synthèse en laboratoire est donc une nécessité pour les industries chimiques ou pharmaceutiques [Rouhi 03]. Ce processus, appelé synthèse asymétrique, a d'ailleurs été récompensé par un prix Nobel de chimie en 2001 (William S. Knowles, Ryoji Noyori et K. Barry Sharpless<sup>68</sup>).

Des travaux théoriques, portant sur l'utilisation de sources lumineuses laser polarisées linéairement ou circulairement, tentent de démontrer que l'on peut faire passer un énantiomère d'une forme à l'autre (stéréomutation) en l'excitant puis en le désexcitant dans l'état fondamental [Marquardt 96, Marquardt 00, Shao 97]. Toutefois cela ne peut être appliqué à un mélange racémique. Des schémas à plusieurs niveaux électroniques ont été proposés pour réaliser ce mécanisme avec une lumière polarisée circulairement [Salam 97, Salam 98].

65. En 1956 il a été prouvé qu'une interaction faible brise le principe de parité [Lee 56], prix Nobel 1957.

66. La différence en énergie entre les deux niveaux fondamentaux, sous l'effet de cette interaction faible, serait de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ , soit  $10^{-16} \text{ eV}$ .

67. La (+)-limonène (énantiomère R) est caractéristique de l'odeur du citron alors que la (-)-limonène (énantiomère S) est caractéristique de l'odeur de l'orange.

68. Il s'agit d'une méthode de synthèse asymétrique permettant de briser la symétrie. Elle est basée sur l'introduction d'un catalyseur sous la forme d'un énantiomère pur (D ou L) favorisant la production d'un produit sous la forme D ou L.

Ces derniers permettent d'obtenir un léger excès énantiomérique.

À partir d'un mélange racémique, la photolyse par de la lumière polarisée circulairement permet de favoriser l'un ou l'autre des énantiomères [Balavoine 74]. Ces dernières expériences montrent que l'on peut influencer ces systèmes par de la lumière.

Ces molécules étant optiquement actives, il est possible de tirer profit de leur pouvoir rotatoire pour les différencier. La solution la plus utilisée par les chimistes est de mesurer la polarisation en analysant le degré de rotation ou d'ellipticité du faisceau incident en fonction de la longueur d'onde. Étant donné que deux énantiomères interagissent différemment avec la lumière polarisée circulairement cela mène à une rotation optique (biréfringence circulaire) et à un dichroïsme circulaire (absorption différente de la lumière polarisée gauche ou droite) caractéristique pour chacune des deux molécules en fonction de l'énergie des photons incidents. Le dichroïsme circulaire est un phénomène faible difficile à observer (différence d'absorption de l'ordre de  $10^{-5,-6}$ ), il faut donc un temps d'acquisition long pour le déterminer et remonter ainsi à l'activité optique. De ce fait, il est difficile de suivre des dynamiques dans ce type de système. Une nouvelle technique, basée sur l'utilisation d'un laser femtoseconde, a été mise au point en 2009 [Rhee 09]. Elle permet de réaliser des études dynamiques de ces systèmes en sondant le dichroïsme circulaire vibrationnel. Ces techniques de mesures sont utilisées en phase solide et liquide.

En phase gazeuse, du fait de la faible densité moléculaire, le dichroïsme circulaire est extrêmement difficile à détecter. L'étude de la chiralité se fait donc par la détection de photoélectrons émis lors de la photoionisation par un champ laser, dans les rayons X mous, polarisés circulairement. La théorie décrivant la distribution angulaire des photoélectrons en fonction de l'énantiomère a été publiée en 1976 [Ritchie 76]. La première expérience de détection de photoélectrons a été réalisée à la fin des années 1990 [Heiser 96]. Depuis, nombre d'expériences de collecte de photoélectrons par des imageurs de vecteurs vitesses ont été réalisées pour étudier les molécules chirales en phase gazeuse. La mesure consiste à analyser la distribution angulaire de photoélectrons de la même manière que les études traitées dans la première partie de ce manuscrit. Les différences obtenues sur les paramètres des courbes d'ajustement, permettant de distinguer les énantiomères, sont de l'ordre de quelques pour cent. Cette publication : [Nahon 06] explique de manière complète et succincte les avantages de cette technique d'imagerie de photoélectrons par mesure du dichroïsme circulaire. Par ailleurs un ouvrage datant de 2010 résume parfaitement les différentes techniques utilisées en phase gazeuse pour l'étude des molécules chirales [Zehnacker 10].

Le nombre de techniques permettant de sonder la chiralité en phase gazeuse reste limité, nous allons donc voir si la génération d'harmoniques d'ordre élevé peut y être également sensible. Pour cela nous avons réalisé une étude de l'amplitude du champ macroscopique généré en fonction de l'ellipticité du champ harmonique de génération, dans les deux énantiomères de la fenchone. Nous avons également mesuré l'angle de polarisation du rayonnement harmonique.

Nous savons d'ores et déjà que les harmoniques sont sensibles à la structure des orbitales atomiques grâce à l'étude réalisée sur le minimum de Cooper dans l'argon. Il est déjà

connu que la direction de polarisation des harmoniques est très sensible à la structure moléculaire [Levesque 07, Mairesse 08b, Zhou 09], qu'elle peut encoder l'interaction entre différents canaux d'ionisation [Smirnova 09, Mairesse 10] et la signature d'effets multiélectronique [Zhao 07]. La question est donc de savoir si le spectre harmonique montre une sensibilité à la chiralité, lorsque le milieu générateur interagit avec un champ elliptique.

## 7.2 Dispositif expérimental

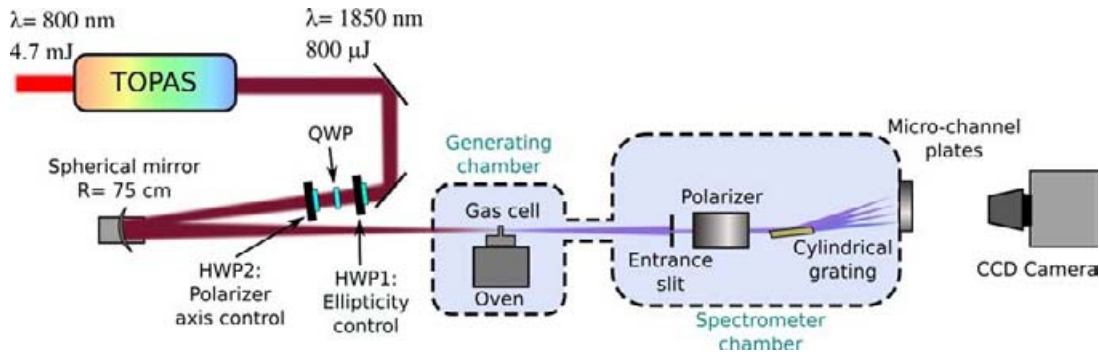


FIGURE 7.1: Dispositif expérimental mis en place pour la génération d'harmoniques dans la fenchone.

Les particularités du dispositif expérimental sont présentées sur la figure 7.1. Ce dispositif nous permet de mesurer le spectre harmonique ainsi que la direction de polarisation du rayonnement harmonique, tout en contrôlant l'ellipticité du champ laser générateur.

Nous utilisons donc, comme dans l'étude sur le minimum de Cooper, le faisceau issu du TOPAS (voir partie 5.3) d'une durée d'environ 50 fs. Le potentiel d'ionisation de la fenchone ( $C_{10}H_{16}O$ ) est très bas : 8.7 eV. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser des longueurs d'ondes de génération dans l'infrarouge moyen, afin de diminuer l'éclairement laser (pour cette expérience  $I \approx 2.10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) et ainsi limiter la fragmentation tout en conservant une fréquence de coupure assez élevée pour obtenir suffisamment d'information.

Le faisceau issu du HE-TOPAS va ensuite traverser une lame demi-onde et une lame quart d'onde, notées HWP1 et QWP sur la figure 7.1. La première de ces deux lames est installée dans une monture motorisée dont la rotation est contrôlée par un programme labview. Le fait de pouvoir faire tourner cette lame demi-onde HWP1 permet de contrôler l'ellipticité du champ laser induite par la lame quart d'onde QWP, qui elle est fixe. Cela est schématisé sur la figure 7.2 :  $\mathbf{E}_0 \xrightarrow{\text{HWP1}} \mathbf{E}_1 \xrightarrow{\text{QWP}} \mathbf{E}_2$ . Ensuite une rotation motorisée permet de modifier l'orientation de l'axe rapide de la lame demi-onde HWP2 et contrôle ainsi l'orientation du grand axe de l'ellipse  $\mathbf{E}_2 \xrightarrow{\text{HWP2}} \mathbf{E}_3$  (voir figure 7.2). Après avoir traversé ces trois lames d'onde le faisceau est focalisé par un miroir sphérique  $R=37.5 \text{ cm}$  dans la cellule de génération. La fenchone (+) ou (-)<sup>69</sup> étudiée est placée dans le four

69. Cette étude est réalisée sur (1S,4R)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one (D-fenchone, notée fenchone (+) dans ce manuscrit), et la (1R,4S)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one (L-fenchone, notée fenchone (-) dans ce manuscrit).

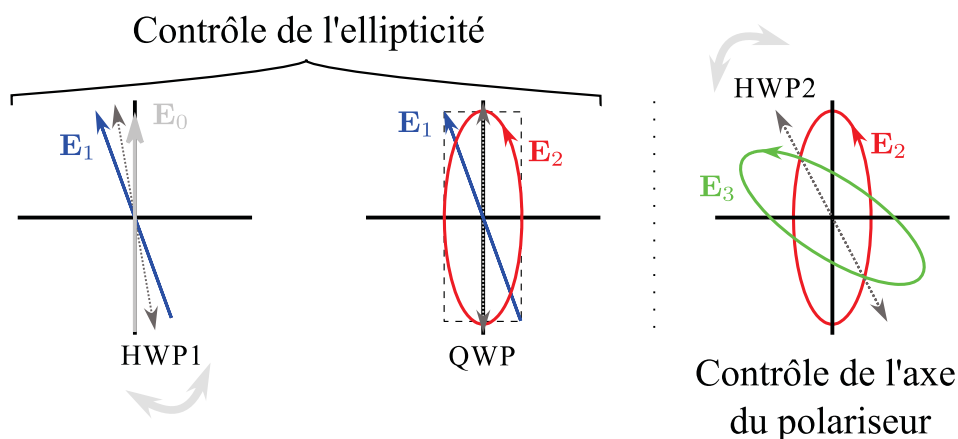


FIGURE 7.2: Schéma décrivant le contrôle de l'ellipticité du champ de génération et de la mesure de la polarisation du rayonnement harmonique par la rotation du grand axe de l'ellipse.

chauffé à 110°C afin d'obtenir une pression de vapeur saturante d'environ 70 mbar dans la cellule.

La direction de polarisation des harmoniques ainsi générées est analysée à l'aide d'un polariseur fixe (décrit ci-après) couplé à un spectromètre XUV (réseau + galettes de microcanaux + écran de phosphore imagé par une caméra 12 bits). Les mesures de l'amplitude du signal harmonique sont réalisées en remplaçant le polariseur par un miroir unique, cela permettant d'obtenir signal plus important. Il est important de préciser que quelque soit la configuration du montage expérimental (avec le polariseur ou pas), il est impossible de mesurer une fréquence de coupure nette. La décroissance du signal est continue.

Pour éviter de contaminer les pompes et la chambre de génération, la fenchone, préalablement vaporisée, se condense sur un morceau de cuivre en contact thermique avec de l'azote liquide contenu dans un doigt froid fabriqué sur mesure au laboratoire. Ce morceau de cuivre est placé dans la chambre de génération à en face de la cellule de génération.

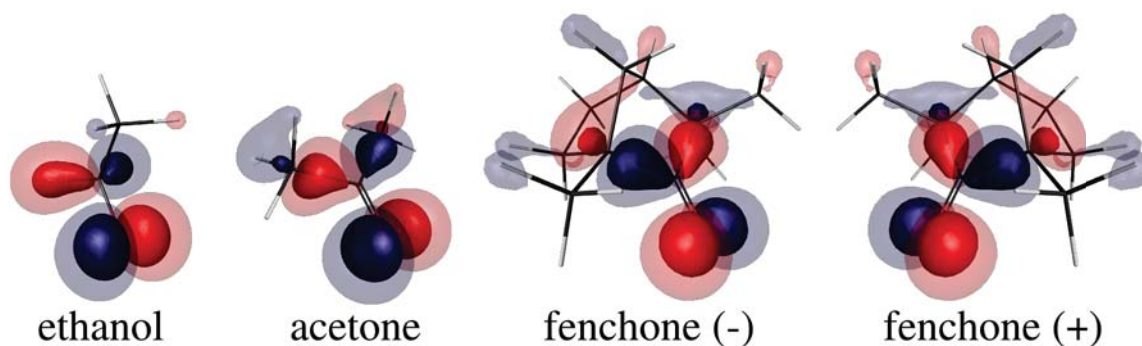


FIGURE 7.3: Vue de la HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) des différentes molécules étudiées dans ce chapitre.



Afin d'obtenir un signal de référence, nous mesurons également le processus de génération depuis l'éthanol et l'acétone. Ces deux espèces ne sont pas chirales, mais possèdent une orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) proche de la fenchone, comme illustré sur la figure 7.3. Ces orbitales ont été obtenues à l'aide du programme de chimie quantique Firefly (ex PC-GAMESS) en utilisant un calcul Hatree-Fock sur une base 6-311 g<sup>++</sup>.

## 7.2.1 Mesure de l'ellipticité et de l'angle de polarisation

### Polariseur XUV

Le système choisi pour réaliser le polariseur XUV est composé de miroirs en argent non traités, dont la réflexion dépend de la polarisation et de l'énergie du photon incident. La photo 7.4 est une vue de la chambre de détection. Le champ harmonique passe à travers une fente d'entrée ajustable fixée ici à 250  $\mu\text{m}$ , le faisceau est ensuite réfléchi par trois miroirs en argent non traités avec des angles d'incidence de 42°, 59° et 79°. La figure 7.5 représente le taux de réflexion ainsi que le rapport entre la réflexion des polarisations *s* et *p* en fonction de l'énergie du photon incident.

Le principal inconvénient de ce type de polariseur est sa très faible réflectivité. Ainsi la quantité de signal collectée est fortement atténuée, de par à cette faible réflectivité mais également à cause de la probabilité de recombinaison qui décroît fortement en augmentant la longueur d'onde du laser générateur. Il nous faut donc appliquer les tensions maximales autorisées sur les galettes de micro-canaux ainsi que sur l'écran de phosphore (-2 kV, et 3 kV respectivement). Il est également possible d'augmenter le temps d'intégration de la caméra de manière à accentuer le rapport signal/bruit (pour chaque image le temps d'intégration est compris entre 500 et 1000 ms). Malgré ces précautions expérimentales, le signal est tellement faible pour les harmoniques les plus élevées, qu'il nous est impossible de mesurer la fréquence de coupure.

### Loi de Malus

Un polariseur parfait projette sur son axe de polarisation l'amplitude de l'onde qu'il reçoit pour une polarisation linéaire.

$$E_t = E_0 \cos \theta_p \quad (7.1)$$

où  $\theta_p$  est l'angle entre le rayonnement transmis et l'axe du polariseur,  $E_t$  et  $E_0$  sont respectivement les intensités transmise et incidente. L'amplitude transmise sera donc maximale si l'on se place dans l'axe du polariseur, soit pour  $\theta_p = 0$ . Dans notre montage, un minimum de signal transmis indique une polarisation *p* de l'onde incidente. À l'inverse, pour un maximum cela indique une polarisation *s*.

La forme caractéristique de l'intensité transmise en fonction de l'angle  $\theta_p$  du polariseur porte le nom de loi de Malus :

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta_p \quad (7.2)$$



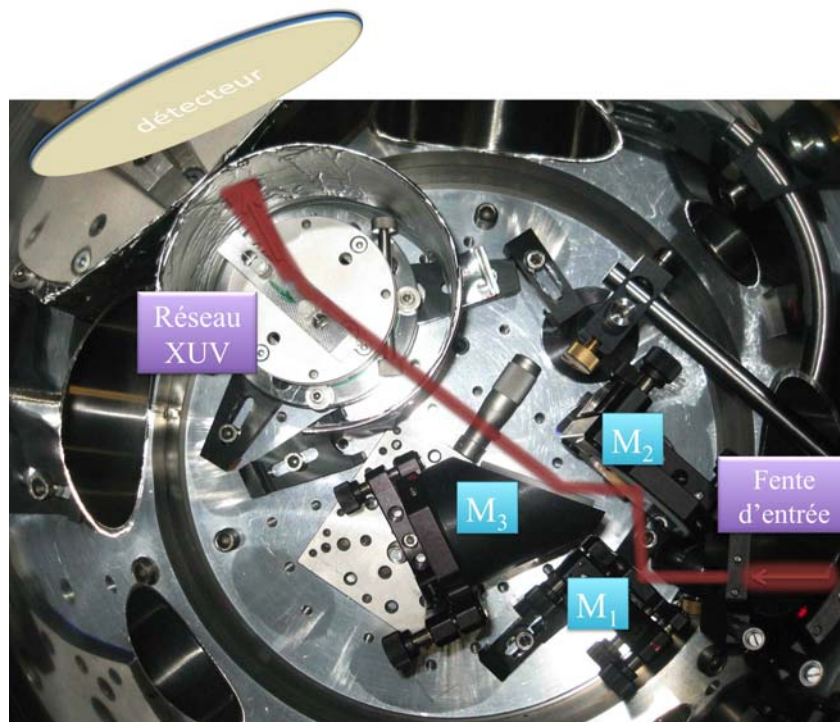


FIGURE 7.4: Photo de la chambre de détection contenant le polariseur constitué de trois miroirs ( $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$ ) en argent non traités.

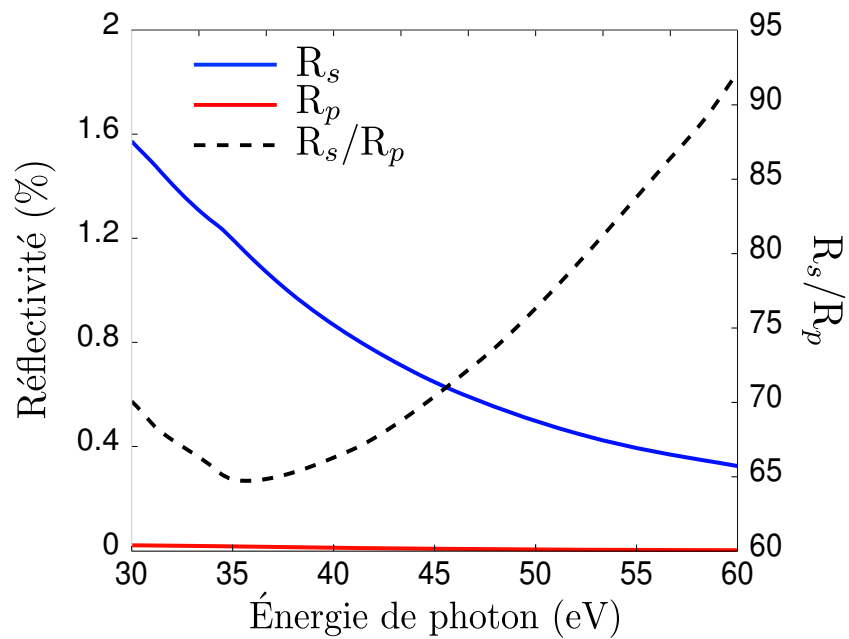


FIGURE 7.5: Courbe de réflectivité après réflexion sur 3 miroirs Ag non traités avec un angle d'incidence de  $42^\circ$ ,  $59^\circ$  et  $79^\circ$  en fonction de l'énergie de photon incident.

Cette intensité peut donc être enregistrée et présente des modulations en fonction de l'angle  $\theta_p$ . Cette courbe permet de définir l'axe de notre polariseur. Cela correspond à faire varier l'angle de rotation de la lame demi-onde HWP2 de notre dispositif expérimental (avec les axes rapides de HWP1 et QWP alignés, la polarisation du laser est linéaire).

Pour un champ laser elliptique :

$$\mathbf{E}(t) = \begin{pmatrix} E_x \cos \omega_0 t \\ E_y \sin \omega_0 t \end{pmatrix}_{(x,y)} = E_x \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \pm \varepsilon \sin \omega_0 t \end{pmatrix}_{(x,y)} \quad \text{avec } \varepsilon = \frac{E_y}{E_x} \quad (7.3)$$

où l'ellipticité  $\varepsilon$  est définie comme étant le rapport entre l'amplitude du champ sur le petit axe de l'ellipse  $E_y$  (polarisation p) sur l'amplitude du champ le long du grand axe de l'ellipse  $E_x$ . On remarque que pour retrouver une polarisation linéaire il suffit que l'ellipticité soit nulle, et que si cette dernière vaut 1 alors la polarisation sera circulaire. Le signe  $\pm$  signifie que l'ellipticité est droite ou gauche.

L'amplitude transmise par le polariseur est donc :

$$E_t = E_x (\cos \theta_p \cos \omega_0 t \pm \varepsilon \sin \theta_p \sin \omega_0 t) \quad (7.4)$$

On a donc une intensité transmise par le polariseur qui vaut :

$$I_t = (E_t)^2 \propto \cos^2 \theta_p + \varepsilon^2 \sin^2 \theta_p = \varepsilon^2 + (1 - \varepsilon^2) \cos^2 \theta_p \quad (7.5)$$

Cette équation nous donne la loi de Malus généralisée résumée pour une intensité normalisée sur la figure 7.6. Si  $\varepsilon = 1$  alors la polarisation est circulaire et l'intensité transmise sera constante. Pour une polarisation linéaire,  $\varepsilon = 0$  alors la courbe sera proportionnelle à  $\cos^2 \theta_p$  et l'on retrouve l'équation 7.2. Dans le cas d'une polarisation elliptique, la modulation du signal sera également en  $\cos^2 \theta_p$ , mais avec une amplitude de  $(1 - \varepsilon^2)$ .

La position des maxima nous donne l'orientation des axes de polarisation pour une ellipticité non nulle et de l'axe de polarisation pour une ellipticité nulle (polarisation linéaire). L'amplitude des oscillations nous donne l'ellipticité du champ en suivant la formule :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{I_{min}}{I_{max}}} \quad (7.6)$$

Cela nous permet donc de remonter à l'état de polarisation. Cependant nous ne caractérisons pas totalement le champ analysé. Tout d'abord, nous ne pouvons pas connaître le signe de l'ellipticité  $\varepsilon$ . Ensuite, on ne peut savoir si le champ incident est polarisé ou alors partiellement polarisé (somme d'une polarisation linéaire et non polarisée par exemple). En effet, la rotation de l'axe du polariseur ne fait pas varier l'intensité transmise si la lumière incidente est non polarisée. Ce que l'on mesure, si le contraste entre minimum et maximum n'est pas de 1, n'est donc pas forcément un champ elliptique. Cela peut être un champ linéaire additionné d'une lumière non polarisée. La valeur qu'il est possible de mesurer est donc ( $\varepsilon_{max}$ ), qui est une limite supérieure à l'ellipticité  $\varepsilon$  [Antoine 97].

Pour réaliser une série de mesures en fonction de  $\theta_p$ , il faut tout de même faire attention à l'intensité du signal reçu par la caméra. Cette dernière ne doit pas saturer lorsque

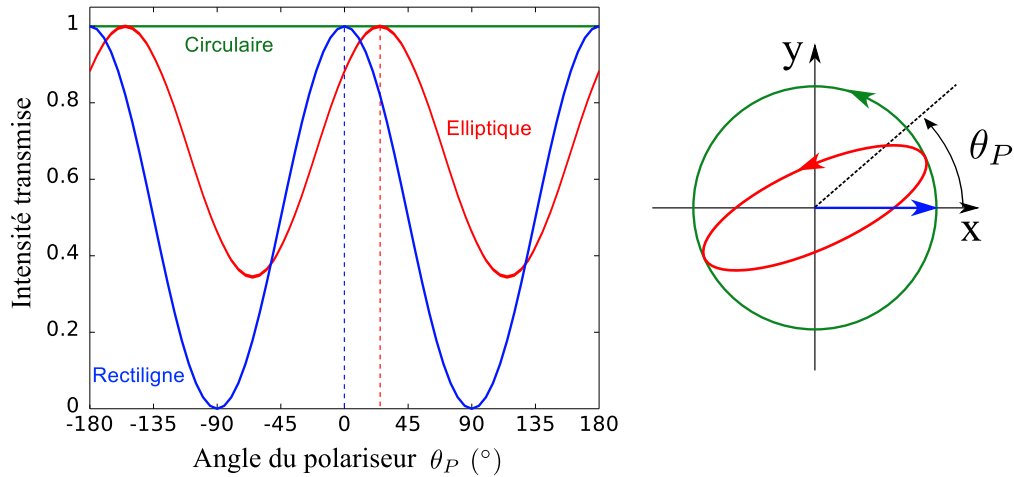


FIGURE 7.6: Intensité normalisée transmise en fonction de l'angle de polarisation  $\theta_p$ .

que le signal est maximal, mais doit toujours détecter un signal lorsque les oscillations sont minimales. Ces deux conditions alliées à la soustraction du fonds électronique de la caméra permettent d'obtenir une loi de Malus de bonne qualité sans grande déformation de l'amplitude des oscillations (très important pour un champ polarisé elliptiquement).

**Analyse** Lorsque les images sont enregistrées en faisant varier  $\theta_p$  (soit HWP2 dans notre montage), on peut tracer l'intensité du signal en fonction de l'angle du polariseur et remonter ainsi à l'angle de polarisation et à l'ellipticité du champ. Pour cela, une transformée de Fourier rapide (FFT) est réalisée sur la loi de Malus. Lors de la réalisation de cette FFT, trois composantes apparaissent, correspondant à la composante continue du signal et à la composante oscillante (une composante négative et une composante positive). L'amplitude du pic nous renseigne sur le degré de polarisation (qui varie de 0 à 1) et sa phase sur la direction (axe) de polarisation. Pour remonter à la valeur de l'ellipticité on utilise la formule :

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\frac{I_{cont} - 2I_{osc}}{I_{cont} + 2I_{osc}}} \quad (7.7)$$

où  $I_{cont}$  est l'amplitude de la composante continue et  $I_{osc}$  l'amplitude de la composante oscillante.

Malheureusement, lors de ces expériences, nous n'avons pu avoir accès à l'ellipticité du champ harmonique. En effet, le minimum de signal ne peut être déterminé avec précision du fait de la très faible quantité de signal. Les mesures se sont donc restreintes à la **direction de polarisation** déterminée par les maxima de la loi de Malus. Cette faible quantité de signal est due à une réflectivité faible du polariseur mais aussi à l'augmentation de la longueur d'onde de génération. De plus la génération d'harmoniques à l'aide d'un champ laser elliptique est un processus dont la probabilité de recombinaison diminue en fonction de l'augmentation de l'ellipticité laser du champ [Budil 93]. Lorsque l'ellipticité du champ augmente, la dérive latérale des électrons se propageant dans le continuum augmente. L'électron ayant été accéléré se retrouve avec une composante de vitesse latérale d'autant

plus importante que l'ellipticité est grande. Cela entraîne une efficacité de génération qui diminue en fonction de l'ellipticité du champ générateur, étant donné que l'électron à une probabilité de recombinaison plus faible<sup>70</sup>.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats expérimentaux concernant la direction de polarisation du champ harmonique. L'amplitude du signal collectée en fonction de l'ellipticité du laser générateur a également été mesurée. Finalement, dans une dernière partie, nous mettrons en place une interprétation qualitative permettant une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.

### 7.3 Résultats expérimentaux

Pour introduire cette partie traitant des résultats expérimentaux, nous avons recours à la figure 7.7 qui représente deux spectres harmoniques pris à deux longueurs d'onde différentes avec une polarisation linéaire du champ laser générateur. Cette dernière montre clairement l'avantage de la génération à plus grande longueur d'onde pour l'extension du plateau, mais aussi pour l'augmentation du nombre d'harmoniques collectées, donc l'augmentation de la quantité d'information sur un spectre. On remarque également que la fréquence de coupure ne peut être déterminée puisque le signal décroît progressivement.

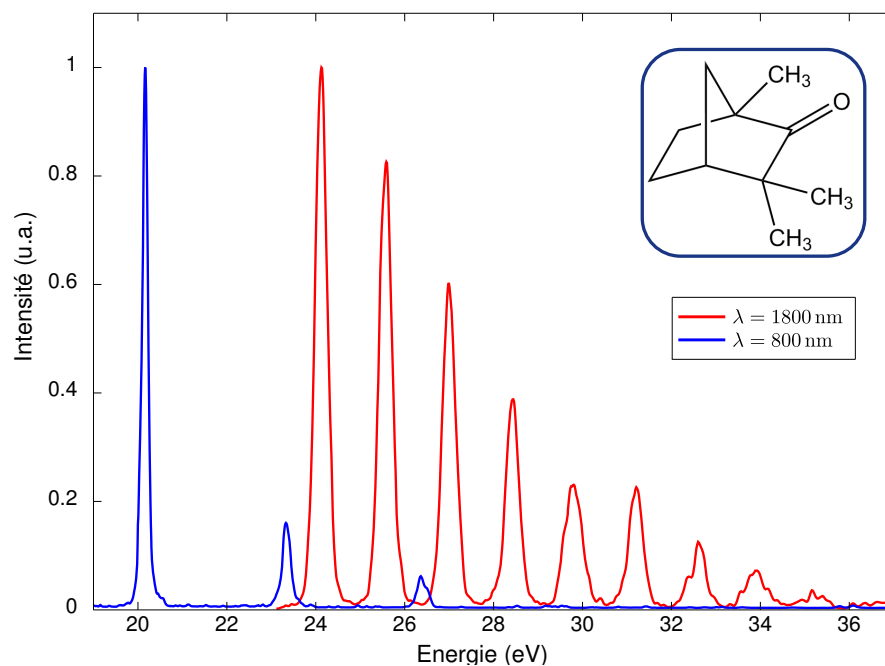


FIGURE 7.7: *Signal harmonique de la fenchone à 800 et 1800 nm, la molécule est représentée dans l'encart en haut à droite.*

Dans la suite de cette partie, les résultats expérimentaux marquants de cette série d'expériences sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les molécules chirales

70. L'annexe G décrit la trajectoire d'un électron, traitée classiquement, dans un champ laser elliptique.

seront présentés. La figure 7.8 représente la quantité de signal harmonique collectée en fonction de l'ordre harmonique. La polarisation du laser est ici linéaire, l'interaction avec le système chiral est symétrique, le champ collecté est donc le même pour la fenchone (+) et pour la fenchone (-). Sur cette figure on remarque aussi que le signal provenant de la fenchone décroît plus rapidement avec l'ordre harmonique que celui de notre molécule de référence : l'éthanol<sup>71</sup>. Cette observation est une preuve supplémentaire de la sensibilité des harmoniques à la structure moléculaire.

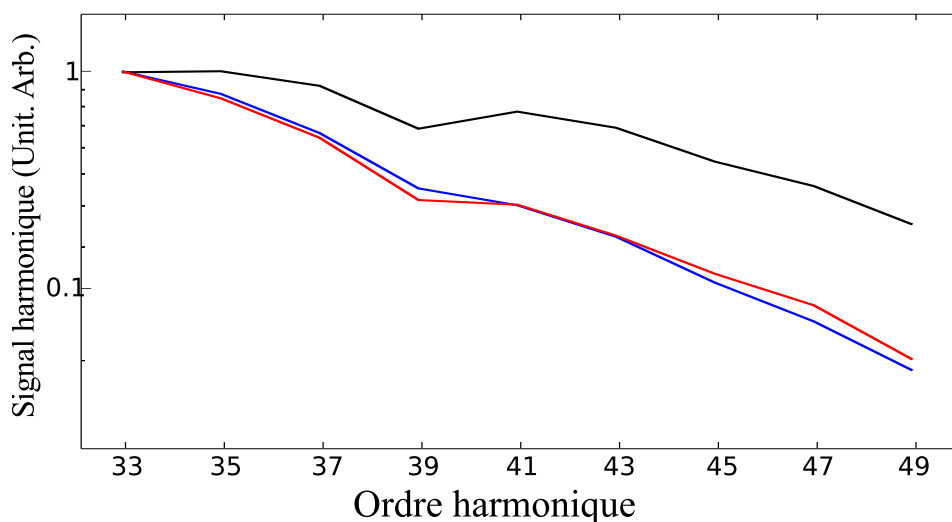


FIGURE 7.8: *Signal de spectre harmonique en fonction de l'ordre harmonique pour un champ laser de génération polarisé linéairement à 1850 nm. Le signal de la fenchone (+) (courbe bleue), fenchone (-) (courbe rouge) et l'éthanol (courbe noire).*

Pour ce qui est de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à l'aide d'un champ elliptique, l'étude est divisée en deux parties : l'une traitant de l'influence de l'ellipticité sur le signal harmonique, l'autre discutant de la direction de polarisation des harmoniques émises en fonction de l'ellipticité.

### 7.3.1 Signal harmonique en fonction de l'ellipticité

Il est raisonnable de penser que l'interaction d'un système chiral avec un champ laser asymétrique, ici elliptique, pourrait mener à une différence dans le spectre harmonique généré depuis les deux énantiomères.

La figure 7.9 représente le signal harmonique total collecté en fonction de l'ellipticité du champ laser de génération. On remarque effectivement que le signal harmonique total, provenant de la fenchone (+) et (-), est maximal pour deux valeurs de l'ellipticité différentes. La courbe d'ajustement du signal harmonique en fonction de l'ellipticité de la

<sup>71</sup>. Sur cette courbe on remarque également une baisse de signal sur l'harmonique 39, cela est dû à l'endommagement d'une partie du détecteur.

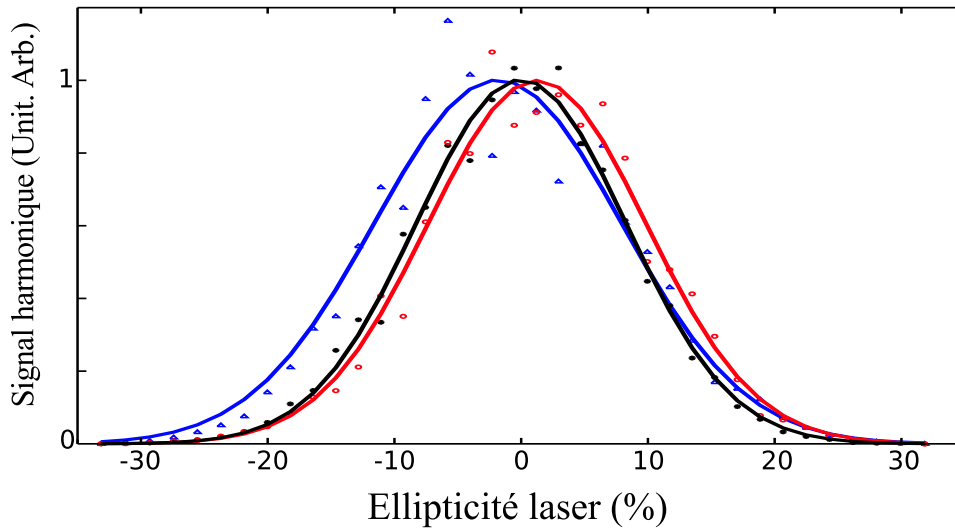


FIGURE 7.9: Intensité du signal harmonique total en fonction de l'ellipticité pour les énantiomères de la fenchone ((+) courbe bleue et (-) courbe rouge). L'éthanol (courbe noire) à son maximum de signal à zéro d'ellipticité.

figure 7.9 est définie par :

$$I_q = I_q^0 e^{-\beta_q(\varepsilon - \varepsilon_0)^2} \quad (7.8)$$

où  $\varepsilon$  est l'ellipticité du champ de génération,  $\varepsilon_0$  est la valeur de l'ellipticité maximisant le signal harmonique total et  $\beta_q$  est un facteur représentant le taux de décroissance. Pour avoir la certitude que ces prises de données ne montrent pas un comportement dû à des artefacts expérimentaux, les spectres de la figure 7.9 sont la somme de quatre expériences réalisées d'une ellipticité négative vers une ellipticité positive, puis de positive vers négative, alternativement. Tous les spectres présentent le même comportement, à savoir un décalage du maximum de signal pour une ellipticité non nulle mais de signe opposé en fonction de l'énantiomère.

La figure 7.10 représente la valeur de l'ellipticité maximisant le signal  $\varepsilon_0$  en fonction de l'ordre harmonique. Les traits continus représentent le signal obtenu pour un éclairage relativement faible et ceux en pointillés pour un éclairage du laser de génération plus important<sup>72</sup>. On s'aperçoit que le maximum de signal pour l'éthanol est obtenu lorsque l'ellipticité du champ générateur est nulle. Le comportement de l'ellipticité maximale pour chaque harmonique est le même que celui du spectre harmonique total. Ainsi le signal est maximal pour une ellipticité non-nulle et de signe opposé en fonction de l'énantiomère. Le comportement de l'ellipticité maximisant le signal pour la fenchone (-) (ligne pointillée rouge sur la figure 7.10) est intéressant puisque pour une intensité laser plus importante, à partir de l'harmonique 49, on remarque que cette l'ellipticité tend vers zéro. Il est très probable que vers cette coupure le signal harmonique provenant des deux énantiomères soit maximal pour une ellipticité nulle. Il est possible que cela soit le signe de différents canaux d'ionisation. En effet si pour des harmoniques plus élevées les électrons proviennent d'or-

<sup>72</sup>. Les valeurs de l'éclairage ne peuvent être connues puisque la fréquence de coupure n'est pas mesurable, cependant nous devons nous situer à quelques  $10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>.

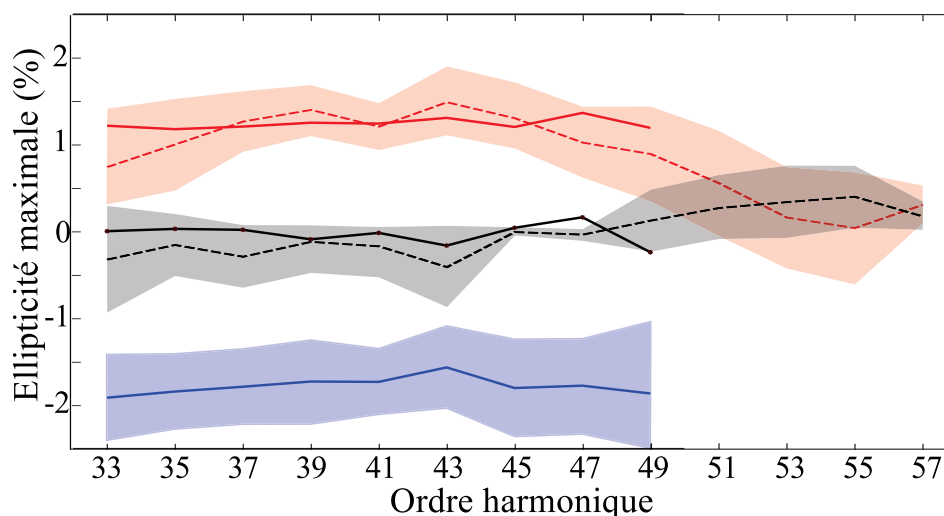


FIGURE 7.10: *Ellipticité maximisant le signal en fonction de l'ordre harmonique. En bleu la fenchone (+), en rouge la fenchone (-) et en noir l'éthanol. Les pointillés représentent la même étude avec un éclairage laser plus important.*

bitales moléculaires différentes (HOMO-1, HOMO-2...) des harmoniques d'ordre inférieur, alors il se peut que le signal ne soit plus maximal pour la même ellipticité. Cela confirmerait les observations de [Nahon 06], où le signe du dichroïsme circulaire peut changer en fonction des orbitales moléculaires ionisées.

La première information que nous pouvons tirer de cette étude est le fait que le signal harmonique total est maximal pour une ellipticité non nulle et de signe opposé suivant l'énantiomère considéré.

### 7.3.2 Polarisation du signal harmonique en fonction de l'ellipticité

Dans le précédent paragraphe, nous avons montré que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est sensible à la chiralité d'un système (figures 7.9 et 7.10). Notre dispositif expérimental nous permet aussi de remonter à la direction de polarisation du champ harmonique qui est très sensible à la structure moléculaire [Levesque 07, Mairesse 08b, Zhou 09]. Cette mesure de polarisation est expliquée dans la partie 7.2.1.

La figure 7.11 représente le signal obtenu à une ellipticité donnée en fonction de l'angle de polarisation <sup>73</sup> dans l'éthanol. Sur cette figure on remarque que l'angle de polarisation maximisant le signal se déplace en fonction de l'ellipticité laser, montrant que l'axe de polarisation des harmoniques est modifiée par l'ellipticité du champ générateur.

<sup>73</sup>. Angle de polarisation  $\theta_p$  que l'on fait varier dans notre dispositif expérimental en faisant tourner la lame demi-onde HWP2.



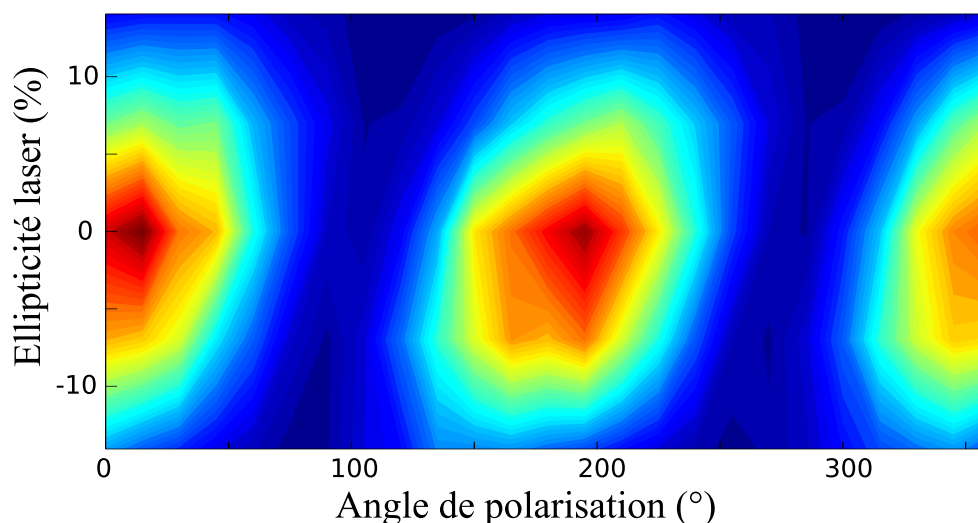


FIGURE 7.11: *Loi de Malus : evolution du signal en fonction de l'angle de polarisation et de l'ellipticité dans l'éthanol.*

À l'aide de la loi de Malus (équation 7.2), on peut extraire la direction de polarisation et ainsi tracer celle-ci en fonction de l'ellipticité. La figure 7.12 représente donc cette évolution de la polarisation en fonction de l'ellipticité pour les harmoniques 35, 37 et 39 produites dans l'éthanol et dans l'acétone pour un même éclairage. Sur cette figure, on note trois points importants : tout d'abord la direction de polarisation varie en fonction de l'ellipticité pour ces deux molécules qui sont l'éthanol et l'acétone. Ensuite, la pente négative est différente pour ces deux espèces chimiques, ce qui montre une nouvelle fois que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est bel et bien sensible à la structure électronique. Pour finir, cette pente est la même pour les différents ordres harmoniques (ici les harmoniques 35, 37 et 39 sont comparées).

Lorsque l'on réalise la même étude pour la fenchone (+) et (-), on obtient une pente différente de celle de l'éthanol et de l'acétone. Afin de mieux voir les dissemblances entre les signaux des deux énantiomères nous avons représenté, sur la figure 7.13, la différence de direction de polarisation entre la fenchone (+) et (-) en fonction de l'ellipticité. Cette figure permet donc de comparer les deux pentes observées sur la courbe d'angle de polarisation en fonction de l'ellipticité laser. Cette différence est nulle à la barre d'erreur près, ce qui signifie que s'il y a une différence de direction de polarisation entre les deux énantiomères, elle est très faible, de l'ordre de quelques degrés.

Les expériences réalisées montrent donc une sensibilité des harmoniques à la chiralité lorsque le champ générateur est asymétrique, c'est à dire elliptique. Le signal harmonique des deux énantiomères est maximisé pour une ellipticité de signe opposé. En revanche, aucune variation de la direction de polarisation n'a été mesurée entre la fenchone (+) et (-), à une ellipticité donnée. La partie suivante tentera d'expliquer ces comportements par une approche qualitative du modèle à trois étapes.



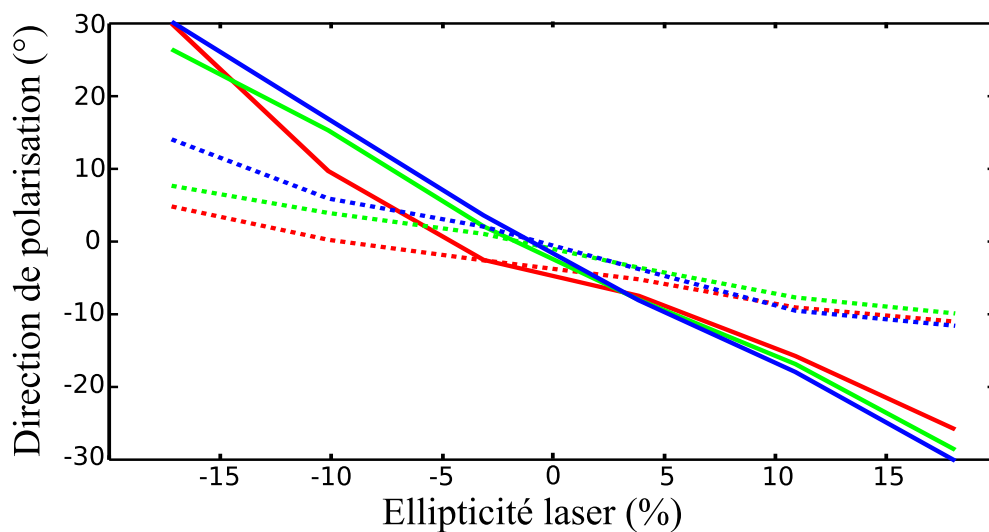


FIGURE 7.12: Direction de polarisation des l'harmoniques 35 (rouge), 37 (vert) et 39 (bleu) produites dans l'éthanol (lignes continues) et l'acétone (lignes pointillées) en fonction de l'ellipticité pour un même éclaircissement.

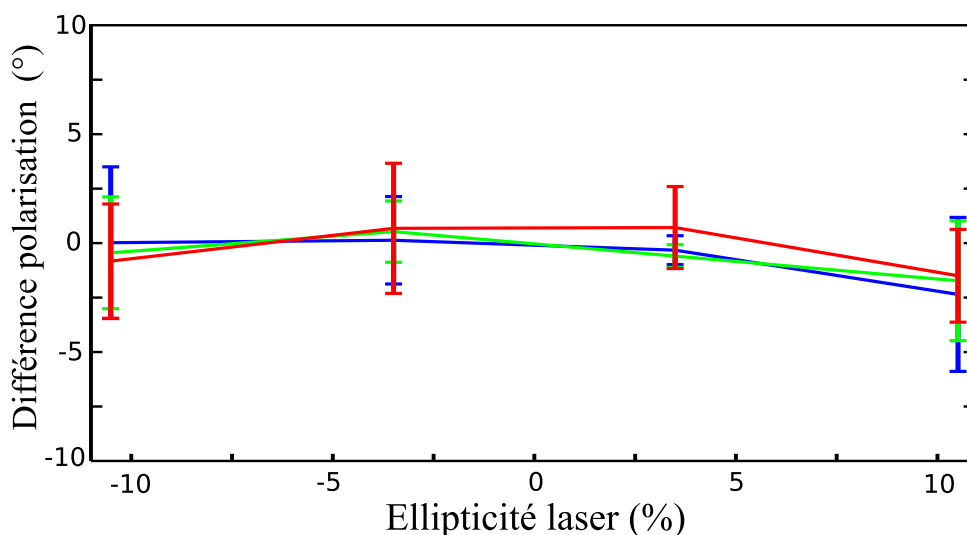


FIGURE 7.13: Différence de la direction de polarisation des harmoniques 35 (rouge), 37 (vert) et 39 (bleu) générées dans la fenchone (+) et (-), en fonction de l'ellipticité du champ laser de génération.

## 7.4 Interprétation des résultats expérimentaux

Le signal issu de la génération d'harmoniques d'ordre élevé est en général maximal pour une ellipticité nulle :  $\epsilon = 0$ . Cependant lorsque la symétrie du milieu est brisée, par de l'alignement moléculaire, le maximum de signal harmonique peut être mesuré pour une ellipticité non nulle [Mairesse 08a]. C'est ce que nous observons sur la figure 7.14.

La figure 7.14 représente le spectre harmonique de  $N_2$  et  $CO_2$  en fonction de l'ellipticité laser. Sur cette figure le maximum de signal du diazote se situe, lorsque la molécule

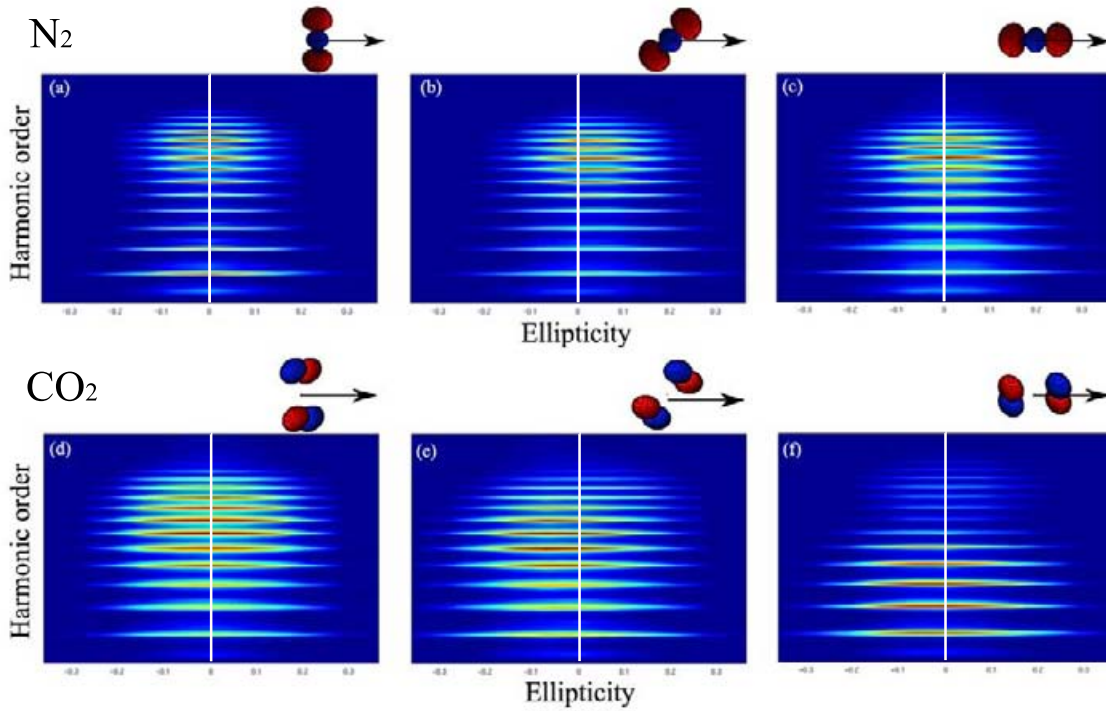


FIGURE 7.14: Spectres harmoniques en fonction de l'alignement moléculaire dans  $N_2$  et  $CO_2$  et de l'ellipticité laser. (a), (b) et (c) représentent l'intensité du signal harmonique de  $N_2$  en fonction de l'ordre harmonique et de l'ellipticité laser pour un alignement de  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $0^\circ$  par rapport à l'axe de polarisation (grand axe de l'ellipse) du laser générateur. (d), (e) et (f) représentent les mêmes données pour  $CO_2$ . Figure issue de [Mairesse 08a].

est alignée à  $45^\circ$ , à une ellipticité de  $\varepsilon = 4\%$ . Ce maximum dans le dioxyde de carbone est mesuré lorsque la molécule est alignée à  $45^\circ$  pour  $\varepsilon = -5\%$ . Lorsque ces molécules sont alignées à  $0$  ou  $90^\circ$ , alors le signal harmonique est maximal pour une ellipticité nulle du laser de génération. Ce phénomène est dû au fait que le signal harmonique dépend fortement du recouvrement entre la fonction d'onde électronique libre et liée. Ce dernier peut être optimal pour une combinaison, angle de recombinaison-ellipticité, ou aucun de ces paramètres n'est nul [Mairesse 08a].

Maintenant, intéressons-nous à l'intensité d'une distribution angulaire de photoélectrons issue de la photoionisation à un photon d'une espèce neutre qui est définie par :

$$I_p(\theta) = 1 + b_1^p P_1 \cos \theta + b_2^p P_2 \cos^2 \theta \quad (7.9)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe de propagation du faisceau et celui d'émission des photoélectrons,  $P_n$  représente le polynôme de Legendre de degré  $n$ ,  $b_n^p$  sont des paramètres dépendants du type d'ionisation et  $p$  prend les valeurs  $0$ ,  $-1$  et  $+1$  suivant que la polarisation de l'onde lumineuse incidente est linéaire, polarisée circulairement droite ou polarisée circulairement gauche respectivement. Pour une ionisation à un photon avec un champ laser polarisé linéairement, on a  $b_1^0 = 0$ . On retrouve donc la formule définissant la courbe d'ajustement utilisée pour les distributions angulaires de photoélectrons de la

première partie du manuscrit. Le paramètre  $b_2^p$  ne dépend pas de la polarisation circulaire ( $b_2^{+1} = b_2^{-1}$ ).

Lors d'une interaction avec un système asymétrique, à l'image de molécules alignées ou de molécule chirales, la réponse peut être asymétrique. Dans le cas de molécules chirales, le comportement d'un énantiomère est le complémentaire de l'autre. La réponse d'un milieu composé de molécules d'un énantiomère (+) à un champ polarisé circulairement droit ( $\propto [b_1^{-1}]_{(+)}$ ) sera la même que pour un milieu composé de molécules de l'énantiomère (-) à un champ polarisé circulairement gauche ( $\propto [b_1^{+1}]_{(-)}$ ). Ceci provient des égalités ci-dessous :

$$[b_1^p]_{(+)} = -[b_1^p]_{(-)} \quad (7.10)$$

$$b_1^{+1} = -b_1^{-1} \text{ alors } [b_1^{-1}]_{(+)} = [b_1^{+1}]_{(-)} \quad (7.11)$$

Le dichroïsme circulaire pour la photoionisation est défini comme étant la différence de signal, pour un énantiomère donné, entre la distribution angulaire des photoélectrons provenant d'un système ionisé par de la lumière polarisée circulaire gauche (*pcg*) et de la lumière polarisée circulaire droite (*pcd*) :

$$\Gamma(\theta) = I_{pcg}(\theta) - I_{pcd}(\theta) = (b_1^{+1} - b_1^{-1}) \cos \theta = 2b_1^{+1} \cos \theta \quad (7.12)$$

Ce dichroïsme circulaire est de signe opposé en fonction des énantiomères ionisés. Rappelons tout de même que cette différence est relativement faible : de l'ordre de quelques pourcents.

Ivan Powis ([Powis 20]) explique cette différence avec une analogie extrêmement simple, même si elle n'est pas rigoureusement exacte. Si l'on considère la molécule comme étant une tige filetée et la polarisation du photon comme l'action de la main tournant un écrou (analogie avec l'électron) sur cette tige filetée, alors la main tourne l'écrou dans le sens horaire et celui ci avance donc vers l'avant pour un observateur (référentiel du laboratoire). Si l'on tourne la tige filetée de  $180^\circ$  et que la main continue de faire tourner l'écrou vers la droite alors ce dernier continuera d'avancer vers l'avant. Maintenant si l'on considère une tige filetée tournant dans le sens anti-horaire et la main gauche tournant vers la gauche, alors l'écrou avancera vers l'arrière pour ce même observateur. Cette analogie permet de comprendre que les électrons sont émis vers l'avant ou l'arrière suivant l'énantiomère et la polarisation circulaire droite ou gauche considéré. En fait il y a transfert du moment angulaire du photon (main) à l'électron (écrou) par l'intermédiaire du potentiel moléculaire chiral (écrou + tige filetée). Ceci explique l'asymétrie observée en ionisation XUV avec un VMI perpendiculaire à l'axe de propagation du faisceau. Ici la détection des harmoniques se place dans l'axe optique.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé dans des molécules chirales à l'aide d'un champ laser elliptique montre un décalage du maximum de signal harmonique des deux énantiomères pour une ellipticité non nulle mais de signe opposé (voir figure 7.9). L'analyse qui suit va tenter d'expliquer quelle(s) étape(s) du processus de génération d'harmoniques intervien(nen)t dans cette asymétrie. La direction de polarisation des harmoniques en fonction de l'ellipticité n'a pas été différenciée par rapport à l'énantiomère dans lequel elles sont générées. Cela peut être dû à une résolution insuffisante. On donnera des pistes

de réflexion également pour expliquer ce phénomène.

La discussion s'appuiera, à certains moments, sur des résultats préliminaires de calculs en cours. Deux types de calculs ont été effectués. L'un, quantique, pour calculer l'ionisation tunnel (type MO-ADK [Murray 11]) et l'autre, classique, pour calculer la statistiques du nombre de particules recombinant sur la molécule en fonction du champ laser et du potentiel de la molécule (CTMC : Classical Trajectory Monte-Carlo, comme pour l'argon). L'un des avantages du calcul de l'ionisation (type MO-ADK) est, par exemple, qu'il prend en compte les plans nodaux de la molécule. Pour les calculs CTMC, il faut d'abord trouver le potentiel de la molécule. Ces calculs sont compliqués puisque la molécule possède 27 atomes et 82 électrons actifs répartis sur 41 orbitales moléculaires (OM). La construction du potentiel a été effectuée en calculant tout d'abord ces 41 OM à l'aide de la méthode Restricted Hartree Fock (RHF). Ceci permet d'obtenir le potentiel SCF (Self Consistent Field), soit le potentiel vu par une charge positive placée à proximité de la molécule. Pour avoir le potentiel vu par l'électron de la HOMO, ce potentiel est recalculé en enlevant un électron de la HOMO, sans modifier les autres orbitales. On suppose dès lors qu'il n'y a pas de réarrangement, ce potentiel est en fait très proche du potentiel de l'ion. Ensuite, ce potentiel est ajusté en plaçant des charges ponctuelles sur chacun des noyaux en imposant que la charge totale soit de 1. Cela permet d'obtenir ce que l'on appelle un potentiel ESP (Electrostatic Potential Fitting). On se sert ensuite de ce potentiel modèle pour propager les différentes trajectoires, exactement comme dans le cas de l'argon.

### 7.4.1 Ionisation tunnel

L'ionisation tunnel, qui est la première des trois étapes, apparaît au voisinage du maximum du champ (voir figure 5.6 et 5.3 du chapitre 5). Lorsque le champ laser de génération a suffisamment abaissé la barrière de potentiel, l'électron le moins lié peut traverser cette dernière. Il provient généralement de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, à savoir la HOMO, même s'il a été montré que plusieurs canaux d'ionisation pouvaient participer au processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé [Smirnova 09, Mairesse 10]. Dans une molécule comme la fenchone, les orbitales moléculaires sont plus proches énergétiquement et ne sont séparées que de quelques centaines de meV (IP depuis la HOMO : 8.6 eV, HOMO-1 : 10.4 eV, HOMO-2 : 10.7 eV, HOMO-3 : 11.2 eV [Powis 08]). Leurs contributions ne doivent pas être négligeables et ceci expliquerait pourquoi sur la figure 7.10 le signal de la fenchone (-) est maximisé avec un champ elliptique nul pour les harmoniques de plus grands ordres. En effet, ces harmoniques pourraient provenir de la recombinaison d'électron émis depuis une orbitale moléculaire insensible à la chiralité.

Les conditions initiales permettant l'ionisation tunnel sont déterminées par la distribution spatiale et la vitesse des charges sur la molécule par rapport au champ de génération et au potentiel. Au regard du phénomène ayant lieu lors de mesures de dichroïsme circulaire, favorisant ainsi l'extraction de l'électron du cœur ionique dans certaine direction de l'espace en fonction de l'axe principal de la polarisation elliptique du laser, on pourrait penser que l'ionisation tunnel en ferait de même. Ceci pourrait sans doute expliquer en partie le décalage du maximum de signal pour une ellipticité non nulle observé sur la figure 7.9. La distribution angulaire des électrons émis reflète généralement la forme de l'orbi-

tale moléculaire (nous prenons généralement la HOMO, mais l'utilisation de l'orbitale de Dyson<sup>74</sup>, qui est très proche de la HOMO, est plus rigoureux). La forme de l'orbitale joue un rôle, ainsi que le champ laser. Les calculs préliminaires réalisés par Baptiste Fabre et Bernard Pons tendent à montrer que l'angle d'émission des électrons par ionisation tunnel est sensible à la chiralité<sup>75</sup>. Ils sont réalisés en prenant en compte la HOMO, et montrent bien une dissymétrie dans la direction d'émission. Le calcul consiste à obtenir le courant d'ionisation pour une orientation du laser par rapport à la molécule et à changer cette orientation de manière à obtenir la distribution angulaire.

## 7.4.2 Propagation dans le continuum

Le fait d'avoir un champ laser elliptique engendre la présence d'une composante transverse d'énergie cinétique. Dans un milieu symétrique, lorsque cette composante transverse augmente, alors le signal harmonique diminue. Dans notre cas, la symétrie du milieu est brisée et ce maximum de signal, concordant avec la probabilité maximale de recombinaison, est atteint pour une ellipticité, certes faible, mais non nulle (1 ou 2 %).

Pour simuler ces dernières dans le continuum, le même modèle que celui utilisé pour l'argon va être utilisé [Higuet 11] (CTMC). À partir du potentiel calculé, une seule microcanonique (reliée à l'énergie de la HOMO) simulera l'état initial de la molécule. Un ensemble de particules qui ont comme énergie celle de la HOMO interagissent avec le potentiel, nous donnant une distribution de vitesses et de positions initiales. Ensuite des trajectoires sont lancées et l'on détermine si les électrons peuvent ou non sortir de la molécule (en modélisant le centre émetteur de la molécule comme étant une sphère de rayon  $5a_0$  sur le centre de masse de la molécule), et recombinaison (traitement classique). Ce procédé ne reproduit pas exactement l'ionisation tunnel mais s'est révélé très efficace dans le calcul du minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon. Pour les électrons s'étant extraits de la molécule leurs trajectoires sont calculées sous l'influence du champ laser mais aussi du potentiel de l'ion.

Durant cette propagation la composante transverse joue un rôle fondamental. Ce processus pourrait permettre d'expliquer le décalage dans nos mesures du maximum de signal collecté en fonction de l'ellipticité. En effet, si les électrons se propagent suivant certaines trajectoires en interaction avec le potentiel d'un énantiomère et le champ laser ayant une certaine ellipticité, alors pour l'autre énantiomère la trajectoire des électrons sera symétrique pour une ellipticité du champ générateur de signe opposé. Il faut cependant distinguer ce processus de celui de la mesure du dichroïsme circulaire<sup>76</sup> puisque dans notre cas la discrimination sur la direction des électrons se fait latéralement (à gauche ou à droite) dans l'axe de polarisation du laser (perpendiculaire à la propagation du laser). Alors que pour la mesure du dichroïsme circulaire la différence entre les deux énantiomères pour un champ laser polarisé circulairement dans une direction se fait par l'éjection d'un électron

---

74. Qui représente le recouvrement entre les fonctions d'onde liée (du neutre) et libre (de l'ion).

75. Les calculs de l'ionisation tunnel sont réalisés à l'aide d'une méthode type MO-ADK [Murray 11], qui est une adaptation de la méthode ADK [Delone 91] à des orbitales moléculaires.

76. Que celui-ci soit mesuré avec une ionisation à 1 photon ou alors en multiphotonique, puisque des travaux récents du groupe du Pr Wollenhaupt montre que le dichroïsme circulaire mesuré lors d'une ionisation multiphotonique est proche de celui d'une ionisation à un photon XUV.

vers l'avant ou l'arrière (dans l'axe de propagation du laser).

### 7.4.3 Recombinaison radiative

La dernière étape du processus de génération est la recombinaison radiative. La description de ce phénomène de manière théorique n'a pas encore été réalisée.

C'est ce processus qui détermine la polarisation des harmoniques en fonction de l'angle de recollision de celles-ci sur le cœur ionique. Les mesures n'indiquent pas une différence mesurable sur la direction de polarisation, mais cela ne veut pas dire que cette direction de polarisation est identique. Elle peut être différente mais d'un angle trop faible pour être mesuré par notre dispositif expérimental. Si ce processus est très proche de la photo-ionisation, comme expliqué dans la partie 6.0.2.0, il est tout de même régi par un champ fort et l'étude sur le minimum de Cooper dans l'argon nous montre qu'il faut prendre en compte un axe de quantification (parallèle à la direction du champ laser lors de la recombinaison). Étant donné que la polarisation évolue dans le temps du fait de l'ellipticité du champ générateur ce calcul devrait être plus compliqué. De plus, la forme du potentiel assez complexe ne facilite pas les calculs. Dans un premier temps le modèle des ondes planes devrait être utilisé avant d'étendre le modèle aux ondes de diffusion.

Pour comprendre la direction de polarisation et l'intensité du signal harmonique, il faut prendre en compte le carré du module de l'élément de matrice de recombinaison faisant intervenir le recouvrement entre la fonction d'onde libre et la fonction d'onde liée. Cet élément de matrice est composé d'une amplitude et d'une phase. Une augmentation de l'amplitude de cet élément de matrice se traduit par une probabilité de recombiner plus importante et ainsi à un signal harmonique plus important. C'est cette partie qui explique sans doute une partie du décalage du maximum du signal harmonique pour des ellipticités de signe opposé en fonction de l'énantiomère. En revanche, la phase de cet élément de matrice a plus d'influence sur la polarisation du rayonnement harmonique. Il se peut donc que l'élément de matrice n'est qu'une composante maximale et qui est la même quel que soit l'énantiomère (par exemple aligné sur la direction du champ laser). Ces hypothèses ne peuvent être confirmées que par le calcul.

Pour ce qui est du calcul CTMC, la recombinaison n'est pas à proprement parler prise en compte. Ce que l'on mesure c'est une quantité de particules recombinant dans cette sphère représentant la molécule. Le calcul préliminaire ne montre que très peu de différences, lorsque l'on prend comme milieu émetteur une distribution isotrope de molécules, dans le nombre de particules recombinants entre les deux énantiomères en fonction d'une certaine chiralité. Cet argument permet de dire qu'une certaine forme d'alignement (sélection d'un axe au moment de l'ionisation), une sélection des molécules interagissant avec le champ générateur, doit avoir lieu pour expliquer la détection d'un maximum de signal pour une ellipticité de signe opposé en fonction de l'énantiomère considéré.

## 7.5 Conclusions et perspectives

Nous avons vu dans ce chapitre que la génération d'harmoniques d'ordre élevé était sensible à la chiralité. L'amplitude du signal mesurée en fonction de l'ellipticité du champ de génération montre effectivement que le signal est maximal pour une ellipticité non nulle et de signe opposé selon l'énantiomère sondé. En revanche, aucune différence de polarisation entre les deux énantiomères et pour une ellipticité donnée n'a pu être mesurée.

Des calculs théoriques en cours nous permettront de connaître l'étape prépondérante du processus de GHOE expliquant la sensibilité à la chiralité. Il paraît tout de même cohérent de penser que l'étape suivant l'ionisation tunnel doit permettre d'obtenir ces différences dans le signal. Lorsque l'électron subit l'effet du champ elliptique et de la géométrie de la molécule (potentiel) une direction d'éjection, qui doit être différente d'un énantiomère à l'autre, serait privilégiée. Le champ elliptique favorisant cette éjection serait donc le même pour les deux énantiomères à la différence de signe près. Il faut tout de même faire attention, cette étape seule ne peut expliquer l'optimisation du signal harmonique pour une ellipticité non-nulle. Cette ellipticité non nulle est donc une valeur optimisant ces trois phénomènes intimement liés : l'ionisation tunnel, la propagation dans le continuum et la recombinaison.

Les calculs en cours permettront également de mieux comprendre l'éventuelle influence de la sélection de molécule (orientation voire alignement) par le champ laser en convoluant les résultats de l'ionisation tunnel avec ceux du calcul CTMC.

Ces calculs nous en apprendront également plus sur l'origine de la sensibilité à la chiralité qu'à le processus de la génération d'harmoniques : éjection latérale d'un électron (suivant le signe de l'ellipticité), par rapport au dichroïsme circulaire de photoélectrons où la différence se fait par l'éjection d'électrons vers l'avant ou l'arrière (dans la direction de propagation du laser).

L'intérêt d'utiliser des longueurs d'onde de génération dans le domaine infrarouge moyen est encore une fois démontré, si tant est que l'on puisse collecter suffisamment de signal.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé peut donc se révéler efficace dans le but de différencier des énantiomères mis en phase gazeuse, si le champ générateur est elliptique. Elle est clairement un phénomène physique sensible à des géométries différentes des orbitales moléculaires. Nous allons donc, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, utiliser cette sonde du milieu moléculaire pour étudier la dynamique résultant l'excitation de la molécule NO<sub>2</sub> avec un photon aux alentours de 400 nm.





## Chapitre 8

# Étude dynamique de relaxation électronique de $\text{NO}_2$ excité aux environs de 400 nm, par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Les conclusions des chapitres précédents nous indiquent que la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) est bien sensible à la configuration électronique du système sondé. Dans ce dernier chapitre, nous traiterons de l'étude d'une dynamique moléculaire, initiée dans  $\text{NO}_2$ , et sondée par génération d'harmoniques d'ordres élevées. Cette étude vise tout d'abord à démontrer que les harmoniques peuvent être un bon outil pour étudier des dynamiques moléculaires mais aussi que certaines de ces dynamiques ne sont accessibles que lorsque la GHOE est utilisée comme sonde.

$\text{NO}_2$  est une molécule très connue des physico-chimistes puisqu'elle est très réactive<sup>77</sup> et oxydante. Cela est dû à sa structure radicalaire puisqu'un électron est délocalisé sur la molécule. Cette dernière est également un acteur principal de pollution issue des moteurs diesels et à fioul [Gardiner 99].  $\text{NO}_2$  joue également un rôle important dans la chimie de la haute atmosphère puisqu'elle intervient dans le cycle de l'ozone [Finlayson-Pitts 99]. D'un point de vue plus fondamental ce système triatomique qui ne possède que deux degrés de liberté (élongation N-O et l'angle O-N-O) révèle une spectroscopie étonnamment riche. Ce petit nombre d'atomes engendrant une spectroscopie aussi vaste donne à cette molécule une particularité permettant l'élaboration de modèles théoriques. Ces derniers vont pouvoir être comparés à des expériences de spectroscopie statique ou résolue en temps. Cette molécule, dont le potentiel d'ionisation est de 9,58 eV (le potentiel d'ionisation vertical est de 11.2 eV), révèle une grande quantité de schémas d'excitation/relaxation en fonction des longueurs d'ondes excitatrices, mais aussi du nombre de photons mis en jeu dans cette excitation. Pour se faire une idée de la diversité spectroscopique de dioxyde d'azote pour des énergies d'excitation comprises entre 0 et 20 eV, on peut lire cette article de revue :

---

77. Notamment avec l'eau (hydratation), réaction qui forme de l'acide nitrique responsable des pluies acides.

[Wilkinson 10].

Dans ce chapitre, nous parlerons des dynamiques moléculaires initiées dans  $\text{NO}_2$  par un photon aux alentours de 400 nm. Cette énergie de photon permet l'excitation du dioxyde d'azote, depuis son état fondamental  $X, {}^2A_1 (C_{2v})$ <sup>78</sup> vers son premier état excité  $A, {}^2B_2 (C_{2v})$ . Tout d'abord nous traiterons de la photodissociation de  $\text{NO}_2$  initiée par une impulsion de longueur d'ondes inférieure à 398 nm ( $D_0 = 25128.57 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$  [Jost 96]) [Busch 72, Ionov 93, Hamard 10]. En effet, si l'énergie d'excitation est supérieure à  $D_0$ , alors le système relaxera depuis son premier état excité ( $1$ ) ${}^2B_2 (C_{2v})$  vers son état fondamental (noté  ${}^2\Pi_u (D_{2h})$ ) puis, après un temps de l'ordre de la picoseconde, dissociera. En revanche si cette longueur d'onde excitatrice est supérieure à 398 nm, il y aura transfert de population vers le premier état excité ( $1$ ) ${}^2B_2 (C_{2v})$ <sup>79</sup>. Puis le paquet d'ondes retournera dans son état fondamental ( $1$ ) ${}^2A_1 (C_{2v})$ <sup>80</sup> via une intersection conique due à un fort couplage vibronique [Santoro 99, Mahapatra 00, Kurkal 03, Arasaki 07, Arasaki 10]. Cette dynamique a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Tout cela est résumé sur la figure 8.1. La transition de ( $1$ ) ${}^2A_1 \rightarrow (1)$  ${}^2B_2$  est une transition faisant intervenir un moment dipolaire de transition suivant  $y$ , sachant que l'axe de plus grande symétrie est  $z$ , alors les molécules excitées auront leurs axes  $z$  perpendiculaire à la polarisation du laser pompe (voir figure 8.2 pour une description de ces axes)<sup>81</sup>.

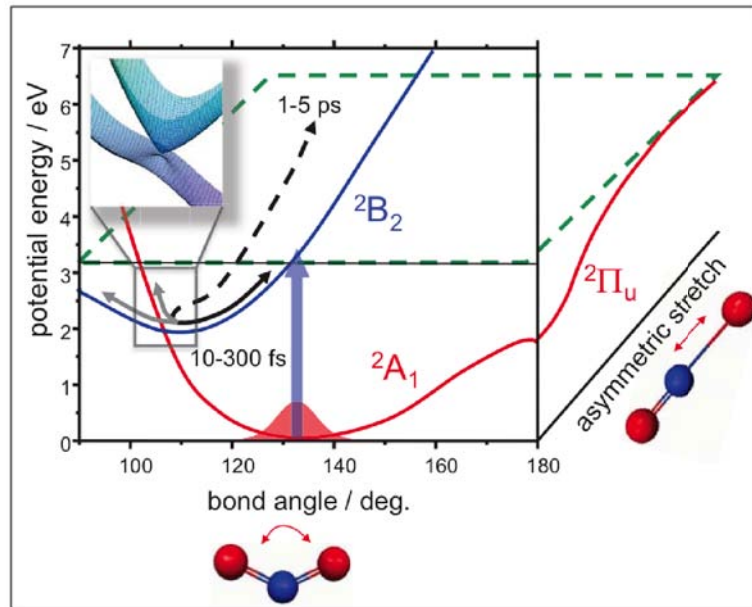


FIGURE 8.1: Courbes de potentiel de  $\text{NO}_2$ , en fonction de l'angle de déformation et d'élongation

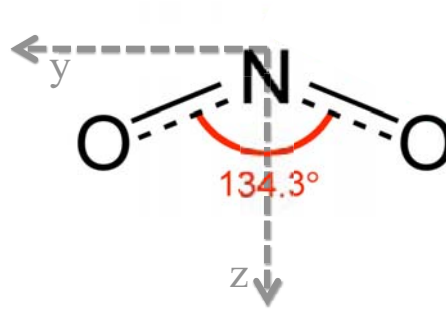
L'expérience consistera donc à exciter le  $\text{NO}_2$  avec une impulsion pompe ayant une

78. L'angle O-N-O vaut  $135^\circ$ .

79. La configuration électronique du premier état excité  $A {}^2B_2 (C_{2v})$  est  $[...](b_2)^1(a_1)^2$

80. La configuration électronique de l'état fondamental  $X {}^2A_1 (C_{2v})$  est  $[...](b_2)^2(a_1)^1$

81. Dans la limite du temps que mettrait la molécule à tourner.

FIGURE 8.2: Géométrie de  $NO_2$  et définition des axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

longueur d'onde centrale d'environ  $\lambda_p \approx 400$  nm. Ensuite, une impulsion laser à 800 nm, en polarisation croisée ou parallèle, permettra la génération d'harmoniques d'ordre élevé. L'ajustement du délai entre ces deux impulsions permettra de suivre la dynamique de relaxation initiée par la pompe.

Pour améliorer le contraste de détection, une technique se nommant « réseau transitoire d'excitation », a été utilisée. Cette technique, mise au point dans la spectroscopie « classique » [Rouzée 07] et transposée à la génération d'harmoniques d'ordre élevé [Mairesse 08c], permet d'amplifier le contraste de détection grâce à l'apparition d'ordres de diffraction supérieurs sur le signal collecté. Cela est décrit dans la partie suivante.

## 8.1 Principe du réseau transitoire d'excitation

La figure 8.3 représente un schéma du principe du réseau transitoire d'excitation. Au lieu d'utiliser un seul faisceau pour exciter les molécules, on en utilise deux qui sont focalisés dans le jet de gaz avec un angle  $\theta$  entre eux. Bien entendu ces faisceaux se recouvrent spatialement et temporellement. Lorsqu'ils se croisent, il y a création d'interférences destructives et constructives, d'où l'apparition d'un réseau vertical. Les franges brillantes de ce réseau permettent d'exciter les molécules. Il y a donc création d'un réseau où, alternativement, les molécules sont excitées ou laissées dans leur état fondamental. Le champ électrique créé par ces deux impulsions pompes séparées par un angle  $\theta$  s'écrit :

$$E_{\text{réseau}} = 2E_p(t) \cos\left(\frac{\pi\theta z}{\lambda_p}\right) \cos(\omega_p t) \quad (8.1)$$

où  $E_p(t)$  est l'enveloppe temporelle de l'impulsion pompe,  $\lambda_p$  sa longueur d'onde et  $\omega_p$  sa pulsation. A l'aide de cette équation on peut remonter au pas du réseau (à l'interfrange) :

$$a = \frac{\lambda_p f}{d} \quad (8.2)$$

avec  $a$  le pas du réseau,  $f$  la focale du miroir focalisant les deux impulsions dans le jet et  $d$  la distance entre les deux faisceaux sur le miroir.

Après un délai  $\Delta t$  un troisième faisceau, se propageant suivant l'axe  $x$  sur la figure 8.3, vient sonder le milieu en générant des harmoniques. Le champ harmonique détecté

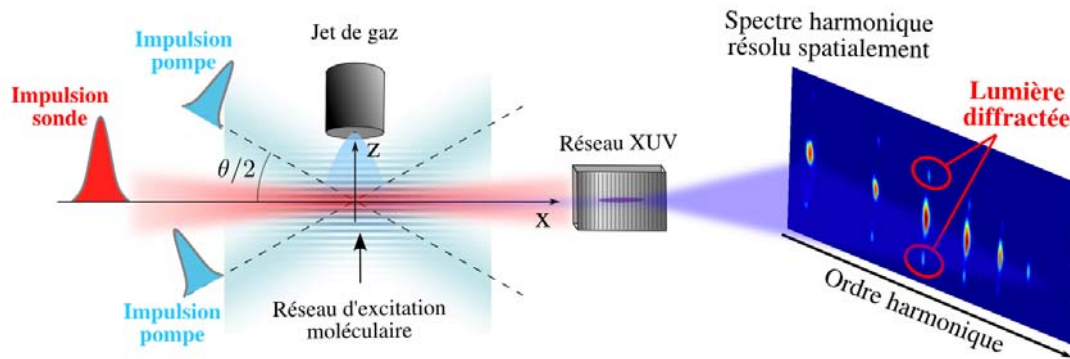


FIGURE 8.3: Schéma de principe du réseau d'excitation

contient donc la somme cohérente des contributions provenant des molécules excitées, qui varie dans le temps, et des molécules restées dans leur état fondamental, invariant dans le temps. L'amplitude du signal provenant des molécules excitées, mais aussi la phase, sera différente des harmoniques générées depuis les molécules non excitées. Il y a donc création d'un réseau d'amplitude et de phase.

La figure 8.4 représente ce réseau spatial,  $r$  désigne la probabilité d'excitation,  $E_f$ ,  $E_e$ ,  $e^{i\varphi_f}$ ,  $e^{i\varphi_e}$  représentent l'amplitude et la phase des harmoniques générées depuis les molécules dans leur état fondamental ou excité respectivement.

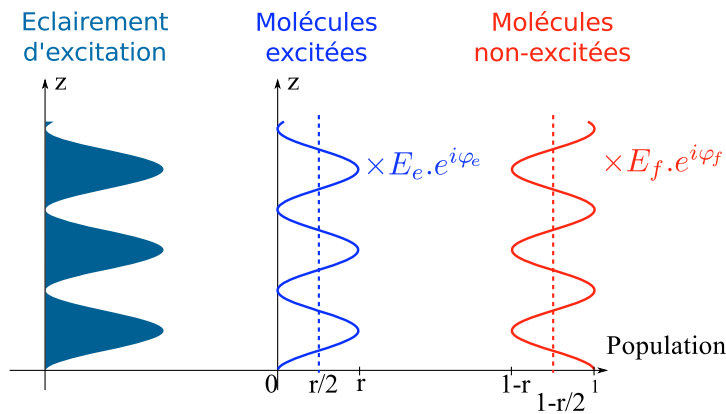


FIGURE 8.4: Représentation des populations de molécules excitées et non excitées

Sur la figure 8.3 on remarque que le champ harmonique détecté montre bien des figures de diffraction d'ordre  $\pm 1$ . L'intérêt de ce réseau de diffraction réside dans le fait que les harmoniques participant à la construction des ordres diffractés sont majoritairement issues des molécules excitées. Cela est décrit dans l'article [Wörner 10], en informations supplémentaires. Le champ proche généré depuis les états fondamentaux  $E_{CPf}$  et excités  $E_{CPe}$  est défini comme :

$$E_{CPf} = E_f e^{i\varphi_f} [1 - r(1 + \cos(kz))] \quad (8.3)$$

$$E_{CPe} = E_e e^{i\varphi_e} [r(1 + \cos(kz))] \quad (8.4)$$

où  $E_f$  et  $E_e$  sont les amplitudes de l'émission harmonique associées aux molécules dans leur état fondamental et excité,  $\varphi_f$  et  $\varphi_e$  représentent leurs phases.  $r$  représente la probabilité d'excitation et  $(1 + \cos(kz))$  représente la transmittance du réseau, avec  $k = 2\pi/a$  où  $a$  est le pas du réseau.

Le champ harmonique collecté par le détecteur est le champ lointain  $E_{CL}$ , qui est la transformée de Fourier du champ proche<sup>82</sup> :

$$E_{CL} = (E_f e^{i\varphi_f} (1 - r) + E_e e^{i\varphi_e} r) \delta(\zeta) + \frac{r}{2} (E_e e^{i\varphi_e} - E_f e^{i\varphi_f}) \left( \delta\left(\zeta - \frac{1}{a}\right) + \delta\left(\zeta + \frac{1}{a}\right) \right) \quad (8.5)$$

où  $\zeta$  est la fréquence spatiale. On en déduit donc l'intensité de l'ordre 0 ( $I_{m=0}$ ) et l'ordre  $\pm 1$  ( $I_{m=\pm 1}$ ) :

$$I_{m=0} = |E_f e^{i\varphi_f} (1 - r) + E_e e^{i\varphi_e} r|^2 \quad (8.6)$$

$$I_{m=\pm 1} = \left| \frac{r}{2} (E_e e^{i\varphi_e} - E_f e^{i\varphi_f}) \right|^2 \quad (8.7)$$

On remarque donc que l'intensité du signal diffracté sur les ordres  $\pm 1$  va montrer plus facilement des différences, entre le signal harmonique des molécules excitées et non-excitées que l'ordre zéro. S'il n'y a pas de molécule excitée ( $r = 0$ ) cet ordre est nul. Si la probabilité d'excitation est faible ( $r$  faible) l'ordre zéro est dominé par les harmoniques issues des molécules dans leur état fondamental. Pour ce qui est de l'ordre diffracté, on a bien entendu une intensité moins importante ( $\propto r^2/4$ ) mais le signal harmonique est une différence entre l'amplitude multiplié par la phase des molécules excitées et non-excitées. Il faut aussi se rendre compte que les réseaux de phases sont plus sensibles que les réseaux d'amplitude ; ce réseau transitoire d'excitation cumule les deux. Une légère variation de phase peut complètement modifier le signal, là où il faudrait une variation plus importante de l'amplitude.

L'étude du signal collecté issu des ordres diffractés, grâce à ce réseau transitoire d'excitation, permet d'être plus sensible aux harmoniques provenant des molécules excitées. Cela permet donc de suivre des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé. En effet, sans ce réseau, l'extraction du signal ayant sens pour nous<sup>83</sup> serait très difficile voir impossible.

## 8.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est décrit sur la figure 8.5. L'impulsion laser initiale provient de la chaîne Aurore améliorée, nous avons donc après compresseur une énergie disponible

82. Diffraction de Fraunhofer.

83. C'est à dire venant des molécules excitées.

d'environ 7 mJ par impulsion de 25 fs. Cette énergie est séparée en deux bras à l'aide d'une séparatrice 80/20, un bras permettant de générer les deux impulsions pompes et l'autre l'impulsion sonde.

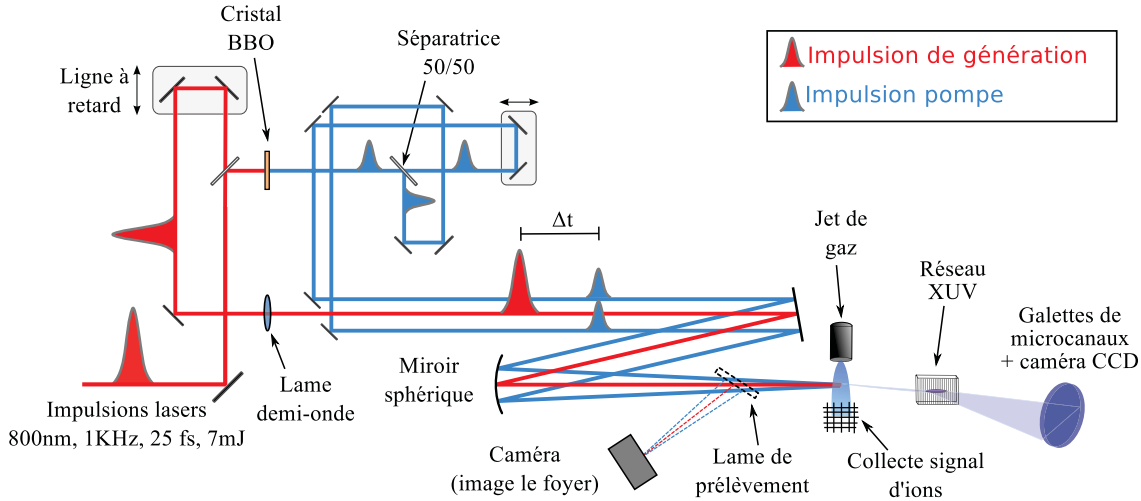


FIGURE 8.5: Schéma du montage expérimental

La partie du faisceau permettant de générer les deux impulsions pompes traverse un cristal de BBO type I ( $\theta = 29^\circ$ ) de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur<sup>84</sup>. Le faisceau de 400 nm résultant<sup>85</sup> est à son tour divisé en deux pour obtenir deux impulsions ayant une énergie de environ  $30 \mu\text{J}$  chacune et d'une durée d'environ 40 fs. Pour ajuster la longueur d'onde centrale de l'impulsion à environ 400 nm, on joue sur l'accord de phase du cristal de BBO. Les deux impulsions sont superposées temporellement à l'aide d'une ligne à retard. À la sortie de l'interféromètre, elles se propagent parallèlement l'une à l'autre, séparées verticalement d'une distance de 1.6 cm.

L'autre partie du faisceau permettant de générer les harmoniques, après un délai  $\Delta t$  ajustable grâce à une ligne à retard, passe au travers d'une lame demi-onde permettant de contrôler sa polarisation.

Les trois impulsions sont focalisées, dans un jet de gaz pulsé, par l'intermédiaire d'un miroir sphérique de focale  $f = 37.5 \text{ cm}$ . L'angle entre les deux faisceaux pompes  $\theta = 40 \text{ mrad}$ . Le pas du réseau transitoire d'excitation est de  $a = 7.5 \mu\text{m}$  (calculé à l'aide de la formule 8.2). Le faisceau sonde à 800 nm est colinéaire au trou de pompage différentiel situé entre les chambres de génération et de détection.

Le jet de gaz pulsé durant cette expérience a été produit avec deux types de vanes, une vanne Even-Lavie et une vanne General-Valve. La vanne Even Lavie devrait donner de biens meilleurs résultats du fait de son taux de répétition plus élevé (1 kHz contre 100 Hz pour la General-Valve) mais également de son temps d'ouverture plus court ( $30 \mu\text{s}$  contre  $150 \mu\text{s}$  pour la General-Valve) permettant d'obtenir une densité de molécules plus importante dans le jet. Malheureusement pour nous, la vanne pulsée Even-Lavie

84. On choisit cette épaisseur puisqu'on ne veut pas allonger temporellement l'impulsion, en contrepartie le doublage de fréquence n'est pas très efficace.

85. La polarisation du 400 nm est donc tournée de  $90^\circ$  par rapport à celle du 800 nm.

fonctionne de manière stable pour une pression minimale de l'ordre de 10 bars. Or il est impossible de produire 10 bars de  $\text{NO}_2$  en phase gazeuse. Nous avons essayé avec environ 1 bar de  $\text{NO}_2$  mélangé à de l'hélium mais le signal était trop faible. Néanmoins les dynamiques observées étaient semblables. Nous avons donc réalisé les expériences avec la vanne General-Valve. Le jet de gaz est composé de 90 % de  $\text{NO}_2$  et de 10 % de  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Ce rapport de pressions partielles entre ces deux composés à 700 mbar est fixé par la température de la buse, thermalisée à 80 °C.

Les harmoniques issues de ce milieu gazeux sont ensuite collectées par un détecteur, composé de galettes de microcanaux et d'un écran de phosphore imagé par une caméra 12 bits, situé après un réseau XUV.

### 8.2.1 Procédure d'alignement

Il est nécessaire d'être rigoureux dans la procédure d'alignement lorsque l'on réalise une expérience avec trois faisceaux à synchroniser spatialement et temporellement<sup>86</sup>.

#### Recouvrement spatial

Pour réaliser un recouvrement spatial, nous avons incorporé au montage expérimental une lame de prélèvement (voir figure 8.5) sur la ligne optique après le miroir de focalisation dans le but d'imager le foyer sur le capteur CCD d'une caméra. Le détecteur est à nu pour qu'aucune lentille ne vienne perturber cet alignement. Pour éviter de saturer la caméra, des densités sont installées sur le chemin optique. Ces densités vont introduire une dérive temporelle des faisceaux différente en fonction des longueurs d'ondes mais spatialement l'alignement reste correct. Une fois que les trois faisceaux sont recouverts spatialement, il faut ajuster le délai.

#### Recouvrement temporel

**Recouvrement temporel des deux faisceaux pompes** Tout d'abord nous recouvrons temporellement les deux faisceaux pompes à l'aide de la caméra puisque des franges d'interférences sont visibles sur celle-ci à délai nul. L'ajustement de la ligne à retard du Michelson fait bouger spatialement les faisceaux qui sont réajustés à l'aide de miroirs contrôlés par des actionneurs.

Une fois les deux faisceaux pompes ajustés il faut régler le faisceau sonde.

La figure 8.6 montre les images obtenues durant la procédure où nous alignons un faisceau bleu pompe à 400 nm avec le rouge sonde générateur d'harmoniques à 800 nm. Pour voir si l'alignement est optimum, on utilise l'argon comme milieu puisque ce dernier permet la génération d'harmoniques intenses et ce, sans un réglage trop fin. Lorsqu'un faisceau pompe est temporellement synchronisé avec le faisceau sonde (ajusté à l'aide de la ligne à retard) et que leur recouvrement spatial est optimisé, on voit apparaître des harmoniques de fréquence  $\Omega = n_p\omega_p \pm n_s\omega_s$  sur le détecteur. L'accord de phase est défini comme  $\mathbf{k}_\Omega = n_p\mathbf{k}_p \pm n_s\mathbf{k}_s$  où  $n_p$  et  $n_s$  sont respectivement le nombre de photons de la

86. La lumière se déplace sur  $7.5 \mu\text{m}$  en 25 fs, qui est la durée de nos impulsions pour cette expérience et la taille du foyer est de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ .



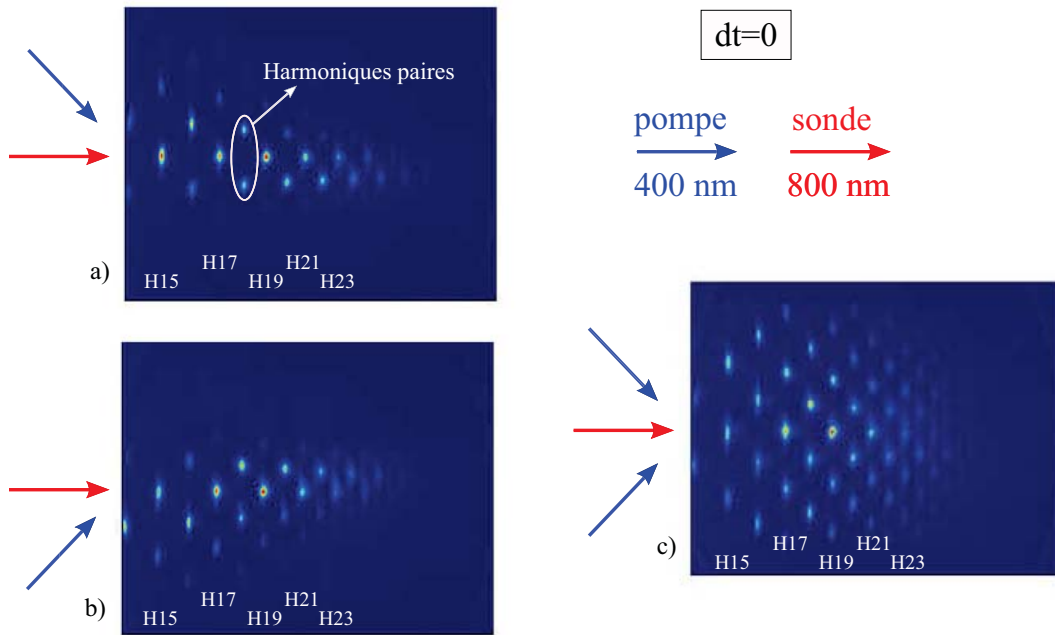


FIGURE 8.6: Procédure visant à recouvrir temporellement et spatialement les impulsions pompe et sonde réalisée dans l'argon.

pompe et de la sonde [Bertrand 11]<sup>87</sup>. Comme l'accord de phase n'est pas colinéaire des harmoniques sont générées avec une position hors-axe (plus divergent) sur le détecteur (voir figure 8.6 (a) et (b)), position dépendante du nombre de photons pompes et sondes mis en jeu. Plus le nombre d'harmoniques issues de ce mécanisme est grand, plus notre damier est important, alors meilleur est notre alignement temporel et spatial. Ceci est réalisé pour les deux faisceaux excitateurs indépendamment l'un de l'autre<sup>88</sup>. Lorsque les trois faisceaux sont focalisés dans le jet de gaz, on obtient la figure 8.6 (c), qui nous montre que les deux faisceaux qui génèrent le réseau d'excitation sont parfaitement alignés avec le faisceau sonde et que le recouvrement temporel est parfait. On remarque des harmoniques paires, qui nous permettrons de définir le délai zéro de l'expérience. Une fois cet alignement effectué on peut introduire le dioxyde d'azote dans la chambre de génération, par l'intermédiaire de la vanne pulsée, et commencer les expériences.

### 8.2.2 Alignement dans $\text{NO}_2$ et apparition des ordres $\pm 2$ de diffraction

Lorsque l'on passe à l'étude à proprement parler de  $\text{NO}_2$ , les images ont un nombre d'harmoniques construit par l'accord de phase décrit précédemment ([Bertrand 11]) moins important, à délai nul, puisque la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans cette mo-

87. Cette publication explique parfaitement le phénomène.

88. Normalement ces derniers sont censés être parfaitement superposés puisqu'ils sont ajustés initialement à l'aide de la détection d'interférences sur la caméra imageant le foyer.



lécule est moins efficace<sup>89</sup> : la figure 8.7 représente des images du spectre harmonique issues du réseau transitoire d'excitation du dioxyde d'azote à délai négatif a), nul b) et positif c).

- Sur l'image (a), on voit un spectre harmonique classique composé de l'ordre zéro
- Sur l'image (b,) il y a apparition d'harmoniques paires signifiant que les trois faisceaux arrivent au même instant. Ces harmoniques nous permettent de définir le délai nul entre les impulsions pompes et l'impulsion sonde. Ce sont les conditions d'accord de phase et de mélange de fréquences particulières [Bertrand 11] qui justifient ces harmoniques paires. On remarque également la présence des ordres 0, +1 et -1 mais aussi des ordres +2 et -2.
- Sur l'image (c) les harmoniques paires ont disparu et seuls persistent les ordres 0,  $\pm 1$  et  $\pm 2$ .

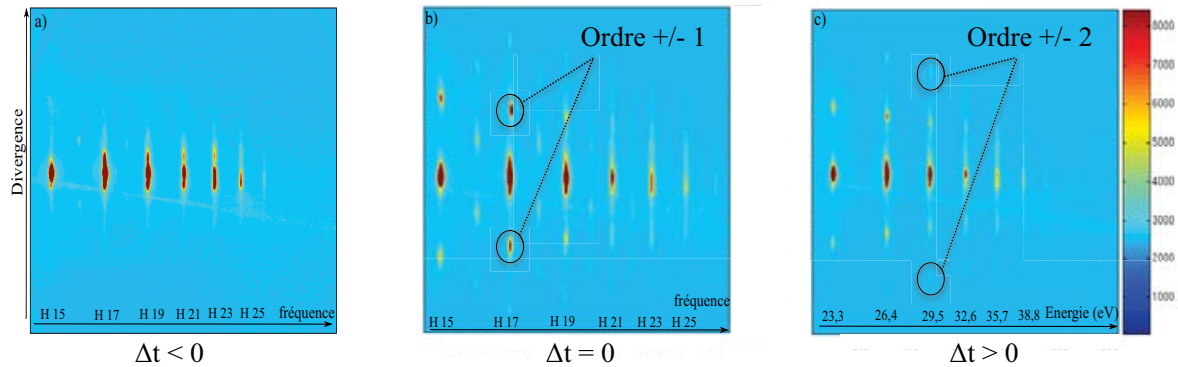


FIGURE 8.7: Images du spectre harmonique issue du réseau transitoire d'excitation dans  $\text{NO}_2$  à délais négatif, nul et positif.

Nos études porteront donc sur l'analyse de l'intensité de signal collectée en fonction du délai pompe-sonde.

Pour le moment nous allons expliquer la présence des ordres  $\pm 2$ . Dans la partie 8.1, il est décrit pourquoi le spectre harmonique comporte des ordres + 1 et - 1. Ces ordres apparaissent lors de la transformée de Fourier du champ proche sinusoïdal qui permet de décrire le champ harmonique lointain issu du réseau transitoire d'excitation. L'apparition d'un second ordre de diffraction est dû au fait que ce réseau n'est plus parfaitement sinusoïdal. Deux hypothèses peuvent expliquer cela :

- ① : le réseau d'excitation n'est plus dû à une excitation à un photon mais à deux photons ce qui transforme la transmittance de ce réseau. On passe alors d'une transmittance  $t(z) = (1 + \cos(kz))$  à une transmittance  $(t(z))^2 = (1 + \cos(kz))^2$ .
- ② : le réseau d'excitation est saturé avant son maximum d'intensité lumineuse

89. Cela est, entre autre, dû à une ionisation plus importante puisque l'IP est plus bas.

puisque toutes les molécules sont excitées avant le maximum de la sinusoïde. Ce dernier ne peut plus être défini comme une sinusoïde parfaite. La courbe 8.8 décrit la sinusoïde représentant ce réseau.

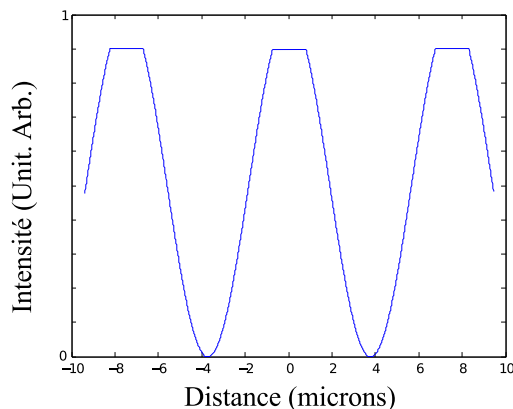


FIGURE 8.8: Réseau transitoire d'excitation sinusoïdale saturé.

Les courbes simulant le champ lointain issu d'un réseau transitoire d'excitation saturé sont décrites par la figure 8.9 (à partir de la transformée de Fourier des équations 8.3 et 8.4), ces calculs ont été réalisés par Amélie Ferré durant son stage de master recherche au CELIA. On remarque bien l'apparition d'ordres supérieurs à 1. Durant cette étude nous concluons sur l'origine de l'apparition de ce second ordre.

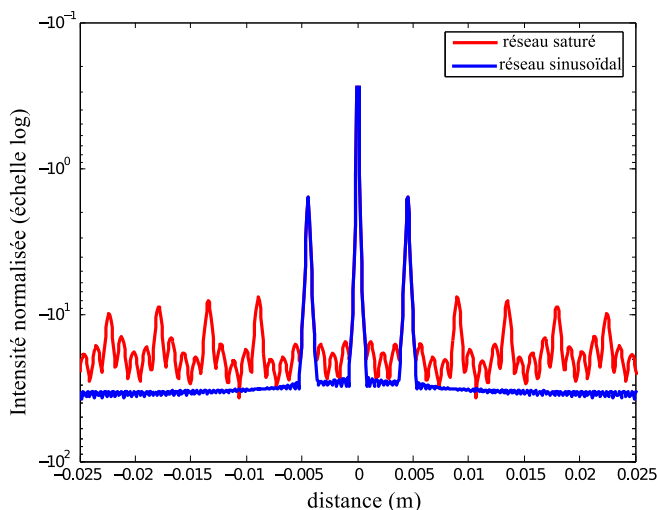


FIGURE 8.9: Description du champ lointain issu d'un réseau transitoire d'excitation sinusoïdale saturé en champ proche. Calculs réalisés par Amélie Ferré.

### 8.3 Dynamique moléculaire sondée par GHOE

Lors de cette étude nous avons sondé deux échelles temporelles. L'une traitant de la détection de la photodissociation de  $\text{NO}_2$  à l'échelle picoseconde, l'autre de la dyna-

mique du paquet d'ondes électronique au niveau de l'intersection conique, cela à l'échelle femtoseconde. Il faut aussi préciser que durant cette étude nous avons des rapports d'intensité entre les ordres de diffraction de l'ordre zéro très faibles (de l'ordre du pourcent ou inférieur), ce qui laisse présager un artefact expérimental<sup>90</sup>. Nous ne dégagerons pas de valeurs quantitatives durant ces expériences mais nous expliquerons de manière qualitative les résultats.

### 8.3.1 Dynamique picoseconde

Durant cette étude picoseconde, nous avons utilisé deux longueurs d'onde centrales pour les impulsions pompes<sup>91</sup>. Un spectre centré à 393 nm donc en dessous de 398 nm (figure 8.10 a)) permettant de dissocier  $\text{NO}_2$  et un autre centré à 403 nm ne permettant pas de dissociation (figure 8.10 b)). L'énergie par impulsion (dans un seul faisceau) est de l'ordre de 30-35  $\mu\text{J}$  lorsque la pompe est centrée à 393 nm et comprise entre 40-45  $\mu\text{J}$  pour une impulsion centrée à 402-403 nm.

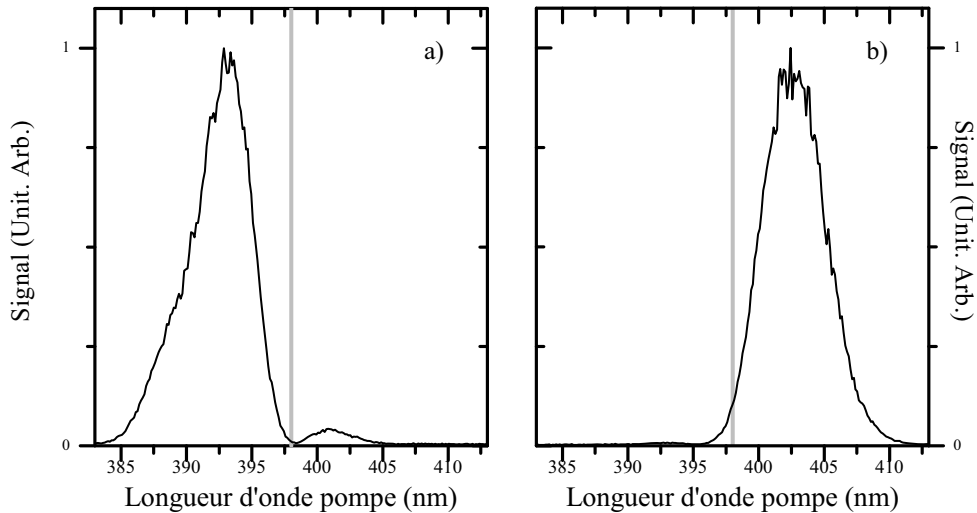


FIGURE 8.10: Spectres d'excitation aux alentours de 400 nm : a) un spectre centré à 393 nm permettant la dissociation de  $\text{NO}_2$ , b) aucune dissociation possible avec ce spectre centré à 403 nm. La ligne grise représente la limite de dissociation à 398 nm.

La figure 8.11 montre les résultats obtenus lorsque l'impulsion pompe permet, ou non, la dissociation. Ces figures représentent le signal harmonique en fonction du délai pompe sonde avec un pas de temps de 100 fs. Sur cette figure, on observe trois courbes pour chacune des harmoniques H15, H17 et H19 :

- $m=0$  représente le signal de l'ordre 0, normalisé à 1 par rapport à sa valeur dans les délais négatifs
- $m=1$  représente le signal des ordres  $\pm 1$ , normalisé par rapport à la valeur

90. Après coup nous avons remarqué que la fenêtre d'entrée en  $\text{SiO}_2$  était endommagée mais aussi que l'usinage du trou de pompage différentiel par les deux faisceaux à 400 nm avait produit un dépôt dans la chambre de génération.

91. En jouant sur l'accord de phase du cristal.

de l'ordre zéro aux délais négatifs

-  $\epsilon_d(m=1)$  représente l'efficacité de diffraction relative, c'est le signal des ordres  $\pm 1$  divisé par le signal total (ordre 0 + ordres diffractés  $\pm 1$ ).

Pour tous les résultats présentés sur la figure 8.11, la polarisation de l'impulsion sonde à 800 nm est perpendiculaire à celle des impulsions pompes.

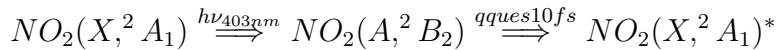
### Pas de dissociation ( $\lambda_p = 403 \text{ nm}$ )

Les intensités des différents ordres de diffraction en fonction du délai sont représentées en haut de la figure 8.11 pour une longueur d'onde d'excitation ne permettant pas la dissociation :  $\lambda_p = 403 \text{ nm}$ .

Ces courbes montrent une diminution rapide du signal pour l'ordre zéro à délai nul, de 1 à 0.3-0.4, puis une remontée tout aussi rapide vers une valeur inférieure à celle aux temps négatifs (0.5-0.6).

Pour le signal diffracté ( $m=\pm 1$ ) à délai négatif le signal est nul. À  $\Delta t=0$  le signal augmente rapidement puis redescend tout aussi rapidement pour rester constant. Cette augmentation de signal éphémère à délai nul se remarque très bien sur la courbe représentant l'efficacité de diffraction qui amplifie les différences entre les signaux des ordres 0 et 1. Il est important de noter également que la dynamique est la même quelque soit l'ordre harmonique.

Une fois le système excité dans l'état  ${}^2B_2$  par une impulsion dont la longueur d'onde est centrée à 403 nm, il se désexcite en quelques dizaines de femtosecondes [Mahapatra 00] dans l'état fondamental  ${}^2A_1$  et conserve les 3.1 eV absorbés sous forme d'énergie vibrationnelle. Cette dynamique courte ne peut être résolue avec le pas de temps, 100 femtosecondes, utilisé dans ces expériences. La dynamique peut être schématisée de cette manière :



Rappelons que le signal harmonique en champ proche est défini ainsi :

$$E_{tot} = E_f e^{i\varphi_f} [1 - r(z)] + E_e e^{i\varphi_e} [r(z)] \quad (8.8)$$

où  $E_f$  et  $E_e$  sont les amplitudes de l'émission harmonique associées aux molécules dans leur état fondamental et excité,  $\varphi_f$  et  $\varphi_e$  représentent leurs phases.  $r(z)$  représente la proportion de molécules excitées en fonction de  $z$ .

Lorsque l'ionisation est trop importante, la génération d'harmoniques d'ordre élevé est peu efficace. Cela est dû, entre autres, à la présence d'électrons dans le milieu qui détruisent l'accord de phase (voir annexe F.0.0.0). Cela explique la forme du signal à l'ordre 0. En effet, à délai nul les impulsions pompes et sonde se recouvrent, favorisant grandement l'ionisation, le signal décroît (passant d'une valeur de 1 à 0.3-0.4). Lorsque qu'il n'y a plus de recouvrement temporel, alors le signal augmente. Ce dernier reste tout de même inférieur, avec une valeur de 0.5-0.6, à ce qu'il était à délai négatif. Cette baisse relative du signal est liée aux interférences destructives entre le signal des molécules excitées et

celles qui ne le sont pas.

Pour l'ordre 1, le signal augmente à délai nul. Cela provient de la construction de nouvelles harmoniques dues à des conditions d'accord de phase et de mélange de fréquences particulières (expliquées dans la partie 8.2.1.0.0) qui se trouvent être spatialement sur la même position sur le détecteur que les ordres  $\pm 1$ . Aux délais positifs le signal est stable puisque la dynamique est révolue. Le système a relaxé dans son état fondamental vibrationnellement excité. Les molécules excitées vibrationnellement participent donc à la construction du signal harmonique diffracté, comme indiqué par l'équation 8.7. En effet, les molécules excitées génèrent des harmoniques avec une phase et/ou une amplitude différentes de celles non excitées. C'est pour cela que le premier ordre apparaît. Cette figure nous donne une première information importante : les molécules vibrationnellement excitées dans leur état fondamental ont une émission harmonique différente de celles dans leur état fondamental sans vibration.

L'efficacité de diffraction est stable, tout comme les ordres 0 et 1. Cela confirme que le système n'évolue plus dans le temps après un délai relativement court (inférieur à une centaine de femtosecondes).

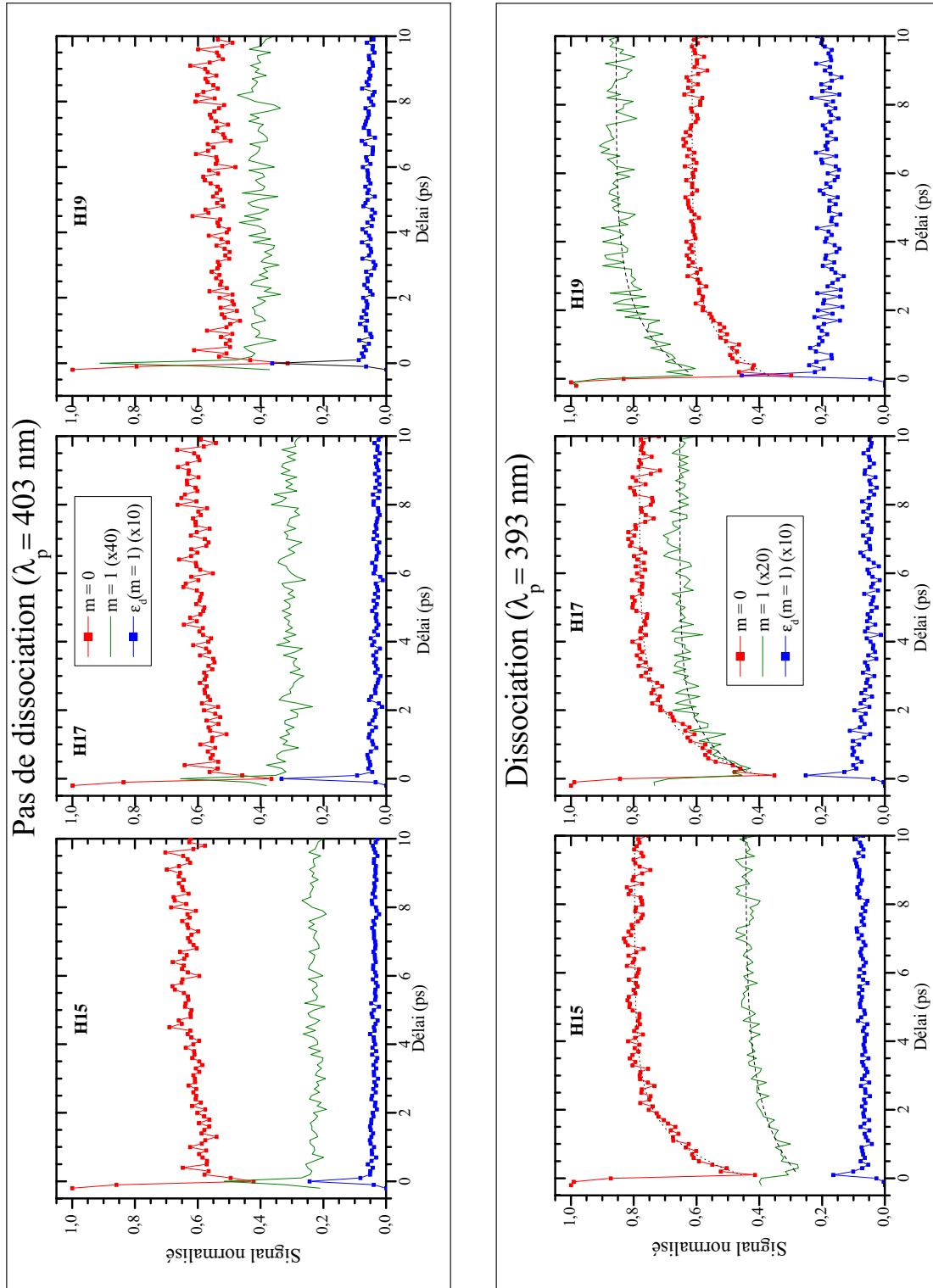
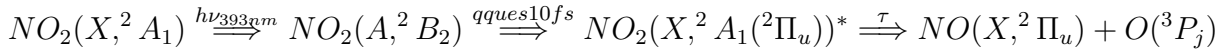


FIGURE 8.11: Dynamique picoseconde dans les harmoniques 15, 17 et 19.

**Dissociation ( $\lambda_p = 393$  nm)**

La figure 8.11 (bas) représente les harmoniques 15, 17 et 19 lorsque le milieu est excité par une impulsion centrée à 393 nm. On observe la même chute brutale du signal à  $\Delta t=0$  pour l'ordre zéro et une augmentation du signal provenant de l'ordre 1. En revanche, le signal diffère de ce qui a été décrit précédemment : on remarque aux délais positifs une remontée du signal sur les ordres 0 et 1. Étant donné que la molécule dissocie :  $NO_2 \rightarrow NO(X,^2\Pi_u) + O(^3P_j)$ , cette croissance du signal doit provenir de la génération d'harmoniques d'ordre élevé depuis les fragments. En revanche, l'efficacité de diffraction reste constante pour l'harmonique 15 aux délais positifs, indiquant que le signal provenant de l'ordre 1 reste constant par rapport au signal total. Pour ce qui est des harmoniques 17 et 19, on remarque une légère baisse de cette efficacité de diffraction, pendant que le signal harmonique des ordres 0 et 1 augmente.

Le schéma de la dynamique est donc le suivant :



où  $\tau$  représente le temps de dissociation. La génération d'harmoniques d'ordre élevé peut donc provenir des molécules restées dans leur état fondamental, celles excitées ou alors celles ayant dissociées. La proportion du signal provenant des molécules restées dans leur état fondamental est stable dans le temps. En revanche, celle des molécules excitées diminue dans le temps alors que le signal provenant des fragments va augmenter en fonction du temps de dissociation. Le signal harmonique en champ proche s'écrit donc de cette manière :

$$E_{tot} = E_f e^{i\varphi_f} [1 - r_e(z, t) - r_d(z, t)] + E_e e^{i\varphi_e} [r_e(z, t)] + E_d e^{i\varphi_d} [r_d(z, t)] \quad (8.9)$$

avec

$$r_e(z, t) = r(z) e^{-t/\tau} \quad (8.10)$$

$$r_d(z, t) = r(z) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (8.11)$$

où l'indice  $r_e$  est la population excitée au-dessous du seuil d'ionisation et  $r_d$  la population excitée au dessus du seuil. On a  $r(z) = r_e(z, t) + r_d(z, t)$ . On suppose donc ici que toutes les molécules excitées dissocient.

La génération d'harmoniques provenant des fragments ne doit être issue que du fragment NO puisque son potentiel d'ionisation vertical est plus bas ( $IP_v(NO) = 9.2$  eV) que celui de l'oxygène ( $IP_v(O) = 13.8$  eV). De plus si les harmoniques étaient générées depuis l'oxygène nous devrions voir une extension de la fréquence de coupure, aux délais positifs, entre les signaux générés sans et avec dissociation (avec  $\lambda_p > 398$  nm ou  $\lambda_p < 398$  nm), ce qui n'est pas observé<sup>92</sup>.

La GHOE doit être plus efficace depuis le fragment NO que depuis  $NO_2$  ( $IP_v = 11.2$  eV) excité. C'est ce qui nous permet de voir une augmentation du signal sur les ordres 0 et 1. En effet, si l'efficacité de génération était la même depuis les fragments et les molécules

92.  $(h\nu)_{\max} = IP + 3.17 U_p$  donc plus l'IP est important plus la coupure sera élevée pour un même éclairement laser.

Harmonique Ordre	H15		H17		H19	
	m=0	m=1	m=0	m=1	m=0	m=1
$\tau$ (ps)	$1.1 \pm 0.05$	$1.8 \pm 0.20$	$1.2 \pm 0.07$	$1.1 \pm 0.14$	$1.1 \pm 0.10$	$1.4 \pm 0.20$

TABLE 8.1: Tableau récapitulatif des temps de dissociation  $\tau$  calculés à partir des courbes d'ajustements (équation 8.11) de la figure 8.11 pour  $\lambda_p = 393$  nm.

excitées, alors la croissance du signal provenant du fragment NO serait compensée par la décroissance du signal provenant de  $\text{NO}_2$  excité. Le signal résultant serait, au mieux, constant voire diminuerait si les différents émetteurs interféraient destructivement.

Le tableau 8.1 donne les temps de dissociation en fonction des harmoniques et des ordres de diffraction.

On remarque que ces temps sont compris entre  $1.1 \pm 0.1$  et  $1.8 \pm 0.20$  ps, ce qui est en accord avec les temps de dissociation, allant de 1 à 2 ps pour des longueurs d'onde d'excitation comprises entre 388 et 396 nm, mesurés par [Ionov 93].

Si l'on observe le signal provenant de l'ordre 0, on remarque qu'il augmente avec un temps de montée  $\tau$  et qu'il se stabilise pour une valeur de 0.8. Lors de l'excitation à 403 nm, sans dissociation, le signal est stabilisé à 0.6. Les interférences entre les harmoniques provenant des fragments et des molécules non excitées diffèrent donc des interférences entre les molécules excitées vibrationnellement et restées dans l'état fondamental. Cela confirme bien que la phase et/ou l'amplitude des harmoniques provenant des fragments est différentes. Malheureusement pour nous, il est impossible d'extraire ces informations, puisque notre montage optique a subi des dommages et le signal diffracté est bien inférieur à celui espéré.

Sur ces figures, on observe également que l'efficacité de diffraction est constante en fonction du délai pompe-sonde pour l'harmonique 15. Cela nous renseigne sur le fait que la phase d'émission du fragment NO et de  $\text{NO}_2^*$ , vibrationnellement excité, est proche. En revanche, pour les harmoniques 17 et 19 l'efficacité de diffraction subit une décroissance, durant le temps d'apparition des harmoniques provenant du fragment NO, puis se stabilise lorsque toutes les molécules de  $\text{NO}_2^*$  ont dissocié. Cela montre que le phénomène diffère légèrement en fonction de l'ordre harmonique. Une explication probable de ce phénomène viendrait du fait que la diffraction est moins efficace, lorsque les harmoniques sont générées depuis les molécules de  $\text{NO}_2^*$  excitées, pour les harmoniques 17 et 19. Cela est tout de même étonnant puisque le signal augmente sur les ordres 0 et 1 au fur et à mesure de l'apparition des fragments NO. On peut aussi penser que les phases des harmoniques 15 et 17, 19 sont différentes.

Cette expérience montre bien que la génération d'harmoniques d'ordre élevé peut être sensible à des dynamiques moléculaires picoseconde. Le réseau d'excitation révèle que le signal harmonique issu des molécules vibrationnellement excitées est différent de celui des molécules restées dans leur état fondamental. En revanche, le fait de ne pouvoir remonter à des informations quantitatives ne permet pas de conclure de manière définitive sur les



causes (phase et/ou amplitude) de changements dans les signaux harmoniques collectés.

### 8.3.2 Dynamique femtoseconde

Sur la figure 8.11 on peut remarquer une dynamique à des échelles de temps courtes. Cependant, celle-ci n'est pas résolue. Il nous faut donc diminuer le pas de temps. Pour ces expériences, il est de 10 fs. Tous les résultats présentés sont réalisés avec une impulsion sonde dont la polarisation est perpendiculaire à celle de la pompe ( $\lambda_p = 403$  nm).

#### Observations expérimentales

La figure 8.12 représente l'intensité du signal harmonique de l'ordre zéro et l'efficacité de diffraction des harmoniques 15, 17 et 19 en fonction du délai pompe-sonde. La courbe rouge, représentant l'ordre 0, subit une décroissance du signal à délai positif (son signal passe de 1 à 0.5-0.6) dû à des interférences destructives entre les harmoniques issues des molécules excitées et non-excitées. À  $\Delta t = 70$  fs, après cette décroissance du signal, on observe un maximum local.

Pour ce qui est de l'efficacité de diffraction<sup>93</sup>, on remarque que les trois harmoniques représentées ont un signal piqué à  $\Delta t = 20$  fs (qui ne correspond donc pas à un signal de corrélation-croisée); s'en suit un minimum local en opposition de phase avec le signal à l'ordre zéro ( $\Delta t = 70$  fs) puis une nouvelle oscillation maximale vers  $\Delta t = 110$  fs.

À un délai d'environ 300 fs après le recouvrement des deux impulsions, le signal devient stable pour l'ordre zéro et l'efficacité de diffraction. Nous avons vu précédemment qu'il le restait sur des échelles de temps infinies (par absence de dissociation).

La figure 8.13 représente l'efficacité de diffraction de l'ordre 1 et 2. On remarque que la dynamique sondée par ces deux ordres est la même. Cela nous permet de conclure quant à l'origine de cet ordre 2 : il provient donc du fait que toutes les molécules sont excitées avant le maximum du champ, cela altère donc le réseau sinusoïdal permettant l'apparition de ce second ordre. (Cela est décrit dans la partie 8.2.2). Pour la description qualitative du signal harmonique collecté nous ne discuterons que de l'ordre 0 et 1. En effet, l'ordre 2, bien que présentant la même dynamique que l'ordre 1, a tout de même un signal beaucoup plus faible.

La figure 8.14 représente le signal des ordres 0 et  $\pm 1$ , ainsi que le signal d'ions<sup>94</sup> en fonction du temps. La dynamique est bien la même que sur les deux figures précédentes (8.12 et 8.13). Cette augmentation du signal d'ions nous indique que la réaction a bien eu lieu puisqu'il est plus facile d'ioniser un système qui a déjà absorbé 3.1 eV d'énergie. L'explication de la présence d'ions est d'ailleurs majoritairement dû à l'ionisation dissociative lorsque  $\text{NO}_2$  est vibrationnellement excité :  $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$  (12.36 eV) [Vredenburg 08].

93. qui présente un comportement identique au signal des ordres  $m \pm 1$ , mais plus marqué puisque les ordres  $\pm 1$  et 0 sont en opposition de phase.

94. Enregistré en collecté à l'aide d'une grille sous tension (figure 8.5).

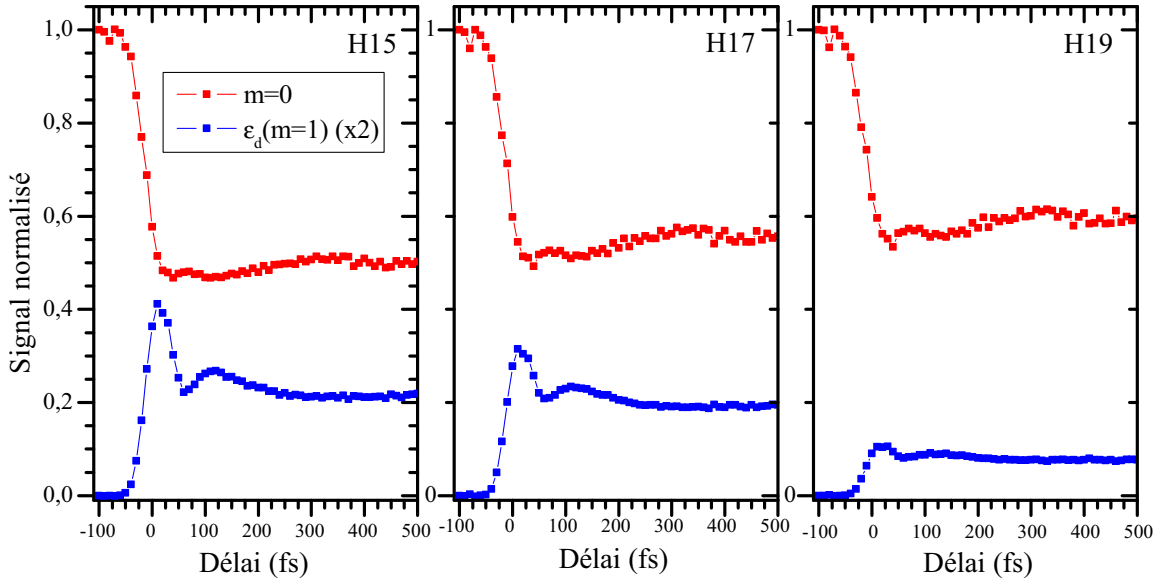


FIGURE 8.12: Intensité harmonique normalisée de H15, H17 et H19, pour l'ordre 0 et 1 ( $\lambda_p = 403 \text{ nm}$ ).

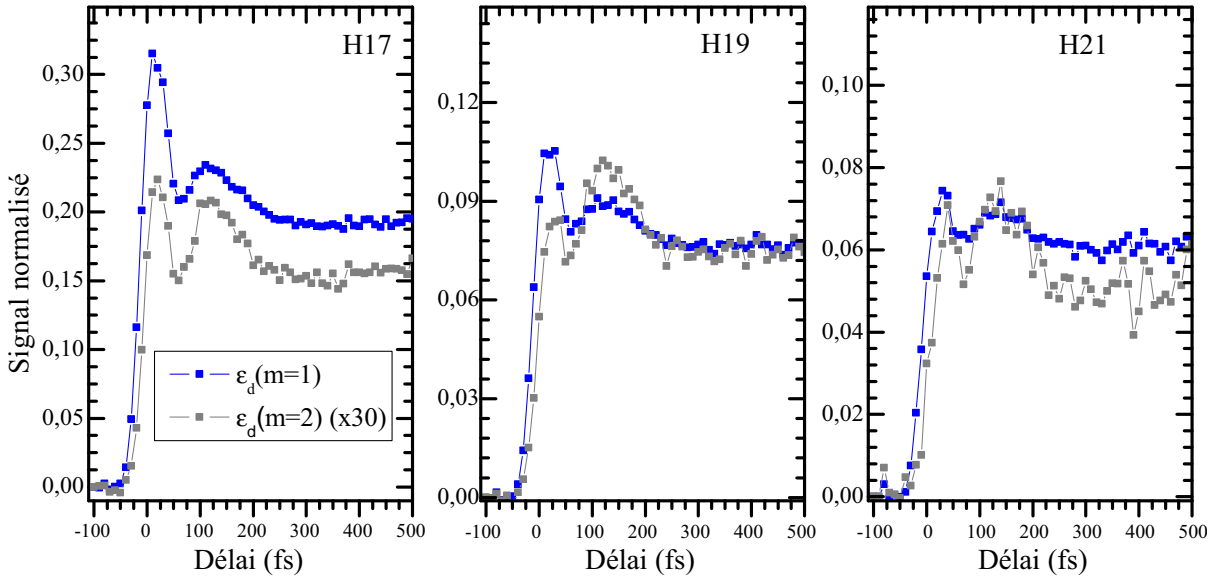


FIGURE 8.13: Intensité harmonique normalisée de H17, H19 et H21, pour l'ordre 1 et 2 ( $\lambda_p = 403 \text{ nm}$ ).

La première conclusion que nous pouvons tirer de ces observations est que la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans ce système excité à 403 nm est sensible à une dynamique femtoseconde. Nous savons que la transition depuis l'état  $^2A_1$ , va permettre de peupler l'état  $^2B_2$  et que par le biais de l'intersection conique des transferts de po-

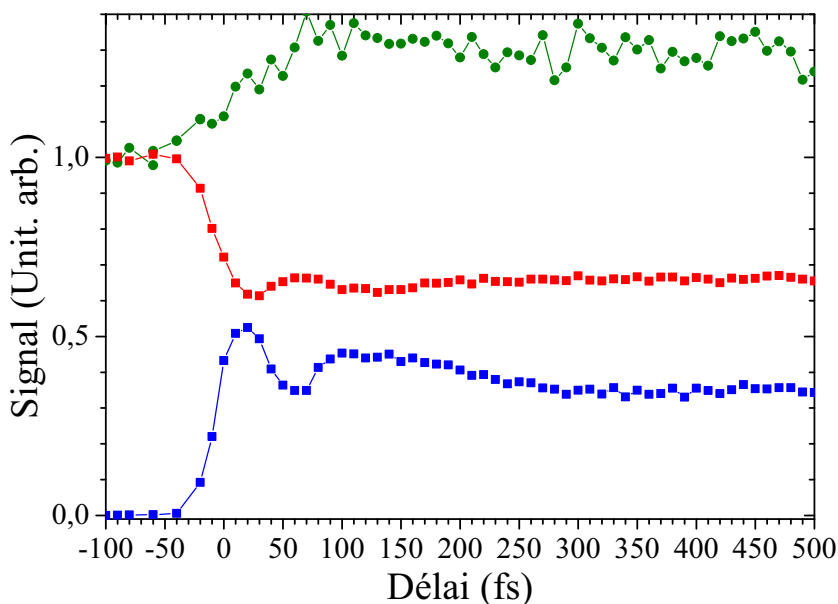


FIGURE 8.14: Signal de l'harmonique 17 en fonction du temps. En rouge ( $m=0$ ) normalisé à 1 pour les signaux négatifs, en bleu ( $m=\pm 1$ ) normalisé à 0.5 pour son maximum de signal et en vert le signal d'ions.

pulations adiabatiques ont lieu. Les travaux Arasaki *et al* [Arasaki 07, Arasaki 10] montre des dynamiques sur les échelles de temps de nos expériences et qui peuvent nous aider à expliquer nos observations. Toutefois, la génération d'harmoniques est un processus relativement complexe. Pour interpréter nos résultats expérimentaux, ces calculs issus des publications d'Arasaki ainsi que d'autres menés par Serguei Patchkovskii et Michael Spanner du NRC d'Ottawa [Worner 11] ont été nécessaires. Il est également important de préciser que lorsque les polarisations pompes et sonde sont parallèles ces oscillations ne sont pas visibles.

La suite de ce chapitre décrit, toujours en étudiant les trois étapes de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, qualitativement les phénomènes physiques mis en jeu.

### Interprétation

La figure 8.15 montre les courbes de potentiel en fonction de l'angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$ , ainsi que les différents schémas d'ionisation depuis le fondamental et le premier état excité de  $\text{NO}_2$ . La ligne en pointillée à 3.1 eV représente l'énergie apportée au système par l'impulsions pompe à 403 nm [Arasaki 10].

**Ionisation Tunnel** La première étape du processus de génération est l'ionisation tunnel. Dans la configuration qui est la nôtre, polarisations pompe et sonde croisées, les molécules sélectionnées seront celles dont l'axe de plus grande symétrie (porté par l'axe  $z$ , voir figure 8.2) est perpendiculaire à la polarisation de la pompe (le moment de transition ( $B_2 \leftarrow A_1$ ) est porté par l'axe  $y$  dans le groupe de symétrie  $C_{2v}$ ). L'ionisation tunnel par la sonde doit être efficace le long de l'axe  $z$  de la molécule. Les calculs de Serguei Patch-

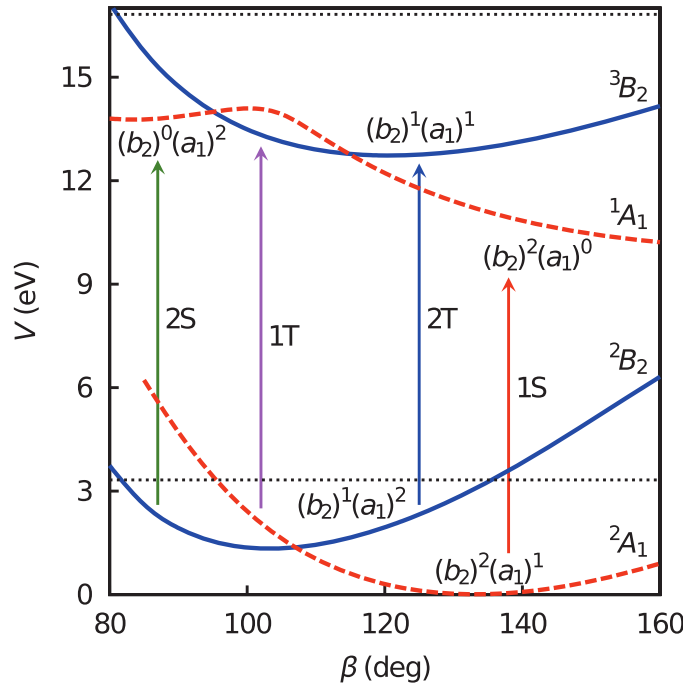


FIGURE 8.15: Schéma des différentes ionisations possibles (flèches) depuis le neutre (états  $^2A_1$  et  $^2B_2$ ) vers l'ions (états  $^1A_1$  et  $^3B_2$ ). Figure issue de [Arasaki 10] où  $\beta$  représente l'angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$ .

kovskii et Michael Spanner [Worner 11] donnent les orbitales de Dyson<sup>95</sup> de la molécule à partir desquels on peut déterminer la probabilité d'ionisation tunnel en fonction de la géométrie considérée. Le tableau 8.2 résume les calculs de la probabilité d'ionisation, pour une polarisation sonde perpendiculaire (le long de l'axe  $z$  des molécules excitées)<sup>96</sup>, pour trois géométries de la molécule :  $\widehat{\text{O-N-O}} = 135^\circ$ ,  $105^\circ$  et  $85^\circ$  en partant de l'état fondamental  $^2A_1$  (excité ou non vibrationnellement) et du premier excité  $^2B_2$  vers les états de l'ions  $^1A_1$  (fondamental) et  $^3B_2$  (premier état excité).

Au vu des résultats résumés dans ce tableau 8.2, on remarque que l'ionisation tunnel est majoritairement issue de la transition  $^3B_2 \leftarrow ^2B_2$ . Même si la transition  $^1A_1 \leftarrow ^2A_1$ , dans sa géométrie initiale ( $\widehat{\text{O-N-O}} = 135^\circ$ ), ne peut être ignorée puisqu'étant l'émission de référence. En fait l'émission depuis l'état  $^2A_1$  serait du même ordre de grandeur si les polarisations pompes et sonde étaient parallèles (ionisation suivant l'axe  $y$ ). Notons aussi qu'à 3.1 eV, le paquet d'ondes vibrationnel sur l'état  $^2A_1$  ne visite pas les géométries de la molécules ayant un angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$  en deçà de  $95^\circ$ .

La figure 8.16 schématise la propagation du paquet d'ondes sur les états  $^2B_2$  et  $^2A_1$  en fonction du temps et de la géométrie de la molécule (depuis les calculs de [Arasaki 07]).

95. L'orbitale de Dyson représente le recouvrement entre la fonction d'onde initiale à  $N$  électrons et la fonction d'onde de l'ion à  $N - 1$  électrons.

96. Seule cette géométrie est discutée puisque les calculs montrent que pour une pompe et une sonde parallèles la probabilité d'ionisation est très faible, voir nulle, pour n'importe laquelle des transitions.

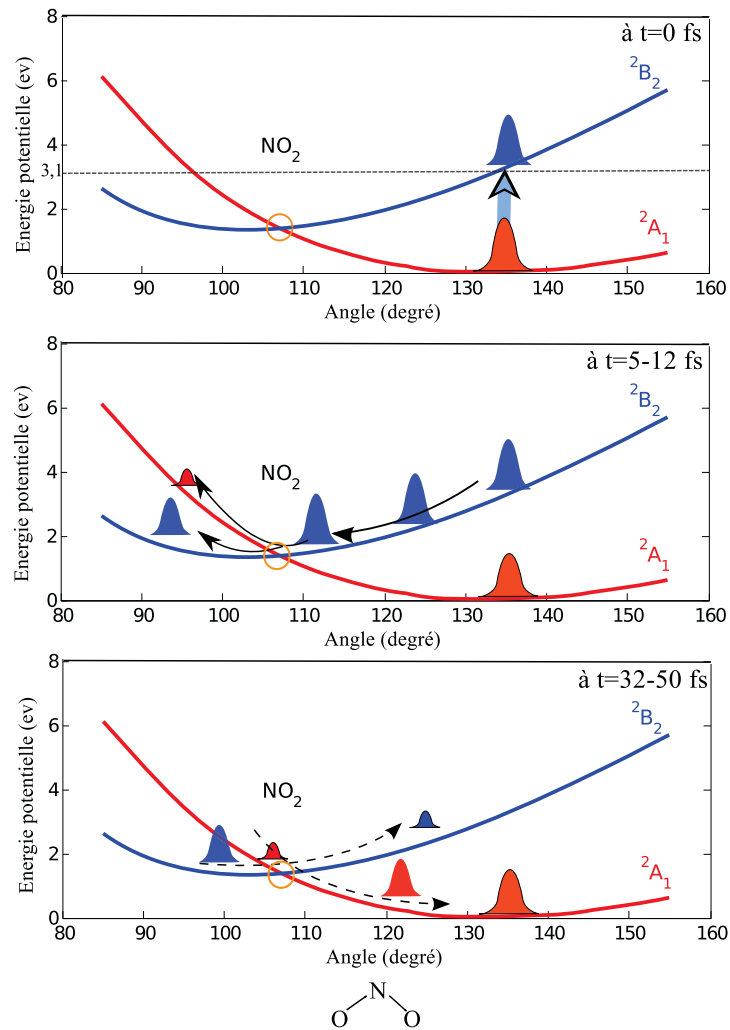


FIGURE 8.16: Schéma de la propagation du paquet d'ondes électronique. Réalisé à partir des calculs de [Arasaki 07].

À  $t = 0$  l'impulsion pompe excite le système vers l'état  ${}^2B_2$ , s'en suit une relaxation sur la courbe de potentiel. A un délai d'environ 12 fs le paquet d'ondes passe au niveau de l'intersection conique. Une partie de la population est donc transférée sur l'état fondamental  ${}^2A_1$  et retourne sur à sa position d'équilibre ( $\widehat{\text{O-N-O}} = 135^\circ$ ) aux environs de 50 fs. L'ionisation aura donc lieu depuis les positions considérées sur ces surfaces de potentiel. La figure 8.17 (a) représente l'angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$ , de manière plus précise que ce schéma, en fonction du délai pompe sonde pour la population diabatique de l'état excité  ${}^2B_2$ .

**Propagation & recombinaison** Durant la propagation de l'électron dans le continuum le neutre acquiert une phase qui est proportionnelle à  $\text{IP} \times \tau$ , où  $\tau$  est le temps passé par le paquet d'ondes dans le continuum (environ 1 fs pour l'harmonique 17, temps pendant lequel il est considéré que la géométrie de la molécule est figée). Le signal observé durant ces expériences est un signal homodyné, soit le signal résultant d'interférences entre l'émission harmonique pompe-sonde et une référence. L'émission harmonique de référence est le

Géométries	Transitions	$P_i$ (suivant $z$ )	$d_{Recomb}$	$\varphi_{Recomb}$	Dyson <sup>2</sup>	$IP_v$
$\widehat{\text{O-N-O}} = 135^\circ$	${}^3B_2 \leftarrow {}^2B_2$	<b>37</b> %	14 (u.a.)	0 (rad)	0.842	9.8 eV
	${}^1A_1 \leftarrow {}^2A_1$	<b>16</b> %	17 (u.a.)	0.2 (rad)	0.861	11.2 eV
$\widehat{\text{O-N-O}} = 102^\circ$	${}^3B_2 \leftarrow {}^2B_2$	<b>15</b> %	19 (u.a.)	0.1 (rad)	0.867	12 eV
	${}^1A_1 \leftarrow {}^2A_1$	2.7 %			0.326	11.4 eV
$\widehat{\text{O-N-O}} = 85^\circ$	${}^3B_2 \leftarrow {}^2B_2$	<b>6.1</b> %	20 (u.a.)	0.1 (rad)	0.856	13.2 eV

TABLE 8.2: Probabilité d'ionisation tunnel ( $P_i$ ) pour une pompe et une sonde perpendiculaire (soit la polarisation sonde parallèle à l'axe  $z$  de la molécule) en fonction des transitions et des géométries moléculaires considérées. Sont également représentés : le dipôle de recombinaison  $d_{Recomb}$ , la phase de recombinaison  $\varphi_{Recomb}$ , la norme au carré des orbitales de Dyson et l'IP vertical  $IP_v$ . Calculs réalisés par S. Patchkovskii et M. Spanner pour un éclairage laser de  $1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La détermination de l'IP provient de la figure 8.15.

signal provenant des molécules non-excitées (IP=11.2 eV). Ce que nous mesurons est donc un signal proportionnel à une phase d'interférence définie par :  $\Delta(IP)\tau = (IP - IP_{ref})\tau$  avec  $IP_{ref} = 11.2 \text{ eV}$ . L'IP évolue en fonction de la transition considérée et de la géométrie de la molécule (voir figure 8.15). La phase accumulée est extrêmement importante et peut faire varier de manière conséquente le signal harmonique collecté dans les différents ordres de diffraction. La figure 8.17 (b) représente cette phase en fonction de l'angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$  de la molécule. À l'aide des courbes de la figure 8.17 on peut donc remonter à l'évolution de cette phase accumulée en fonction du temps. Pour la simulation il faut aussi prendre en compte la phase de recombinaison (phase de l'élément de matrice de recombinaison) même si celle-ci varie très peu (voir le tableau 8.2). Le dipôle de recombinaison  $d_{Recomb}$ , la phase de recombinaison  $\varphi_{Recomb}$  ainsi que la norme au carré des orbitales de Dyson ont été déterminés par le calcul et nous permettent de remonter au signal diffracté de l'harmonique 17.

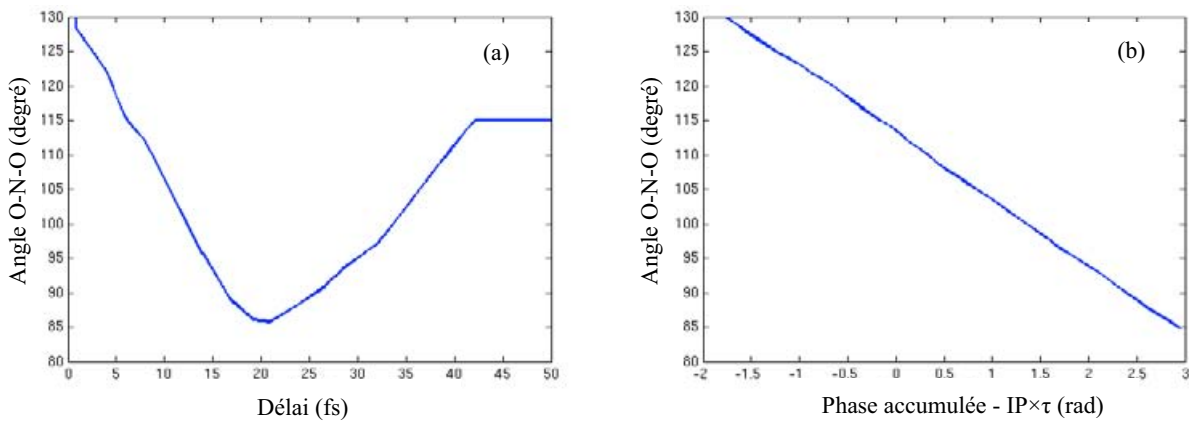


FIGURE 8.17: Courbes représentant l'angle  $\widehat{\text{O-N-O}}$  de la molécule en fonction du temps (a) et l'angle en fonction de la phase accumulée  $IP \times \tau$  (b). Ceci en suivant la population adiabatique de l'état  ${}^2B_2$ . Depuis [Arasaki 07, Arasaki 10].

### Simulations

En adaptant l'équation décrivant le signal harmonique 8.7 de l'ordre 1 provenant de trois émetteurs : les molécules excitées dans l'état  ${}^2B_2$ , celles vibrationnellement excitées dans le fondamental  ${}^2A_1$  et celles non excitées (la référence), on obtient :

$$I_{m=\pm 1} = \frac{1}{4} |r_A(t)(E_{eA} e^{i\varphi_{eA}} - E_f e^{i\varphi_f}) + r_B(t)(E_{eB} e^{i\varphi_{eB}} - E_f e^{i\varphi_f})|^2 \quad (8.12)$$

où  $r_A(t)$  et  $r_B(t)$  représentent la population des molécules dans l'état  ${}^2A_1$  et  ${}^2B_2$  respectivement et  $\varphi_{eA}$ ,  $E_{eA}$  et  $\varphi_{eB}$ ,  $E_{eB}$  leurs phases accumulées et amplitudes. La lettre  $f$  représente l'état fondamental. Avec comme définition de l'amplitude :

$$E_X = \sqrt{P_{iX} \cdot d_{Recomb_X} \cdot e^{-i\varphi_{Recomb_X}} \cdot Dyson_X^2} \quad (8.13)$$

où  $P_{iX}$  est la probabilité d'ionisation,  $d_{Recomb_X}$  le moment dipolaire de recombinaison,  $\varphi_{Recomb_X}$  la phase de recombinaison et  $Dyson_X^2$  la norme au carré des orbitales de Dyson.  $X = eA$ ,  $eB$  ou  $f$  suivant que l'on parle de l'état excité  ${}^2A_1$ ,  ${}^2B_2$  ou l'état fondamental respectivement. La phase de propagation (ou phase accumulée) est définie comme :  $\varphi_X = IP \times \tau$ .

En intégrant dans le calcul la géométrie de la molécule en fonction du temps, on peut simuler le signal obtenu sur l'ordre diffracté et l'ordre zéro. Il faut tout de même noter qu'autour de  $\widehat{O-N-O} = 135^\circ$  on a :  $E_{eA} e^{i\varphi_{eA}} = E_f e^{i\varphi_f}$ , la première partie de l'équation 8.12 est donc nulle.

Le résultat du calcul est représenté sur la figure 8.18. On remarque que le minimum local de l'ordre zéro est assez bien reproduit tout comme le maximum local de l'ordre 1. Ce calcul, bien que qualitatif, représente donc relativement bien les résultats expérimentaux obtenus. La génération d'harmoniques dans ce système excité à 403 nm est en effet sensible à la population dans l'état  ${}^2B_2$ . Laquelle se propage sur les courbes de potentiel de  $NO_2$  dont l'angle  $\widehat{O-N-O}$  fluctue dans le même temps. L'ordre diffracté, qui est sensible aux harmoniques générées depuis les molécules excitées, nous permet donc de suivre expérimentalement une dynamique jamais observée auparavant en femtochimie traditionnelle. Cela est avant tout dû à l'extrême sensibilité du réseau transitoire d'excitation à la phase, bien entendue l'amplitude joue un rôle non négligeable dans ces observations.

Le calcul décrit précédemment ne peut être effectué pour des délais supérieur à 50 fs ; le calcul de [Arasaki 07] décrivant la position du paquet d'ondes électronique diabatique des états  ${}^2A_1$  et  ${}^2B_2$  ne s'étend pas à des délais supérieurs. Cependant le deuxième maximum local observé sur l'ordre diffracté aux environs de  $\Delta t = 100$  fs, est tout à fait corrélé avec une augmentation de la population de l'état  ${}^2B_2$  représenté sur la figure 8.19.

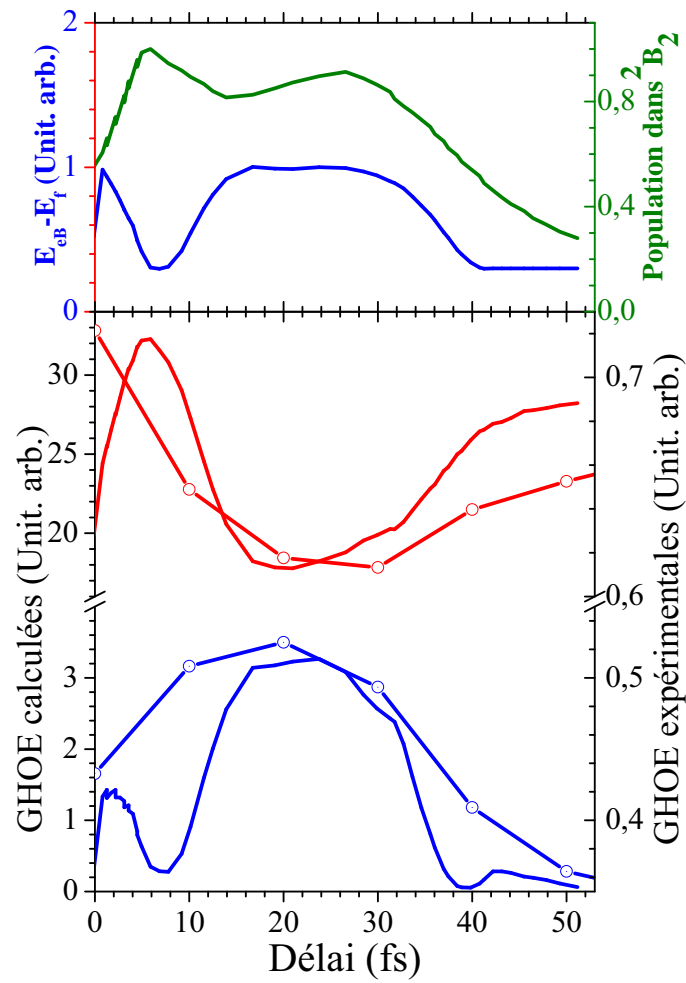


FIGURE 8.18: Simulation de la génération de l'harmonique 17 dans les ordres 0 et 1 de  $\text{NO}_2$  excité à 403 nm. La figure du haut représente la différence d'amplitude entre l'état  ${}^2B_2$  et le fondamental ainsi que la population dans l'état  ${}^2B_2$ , cela en fonction du temps. La figure du bas représente le signal harmonique collecté ainsi que celui simulé pour les ordres 0 et 1.



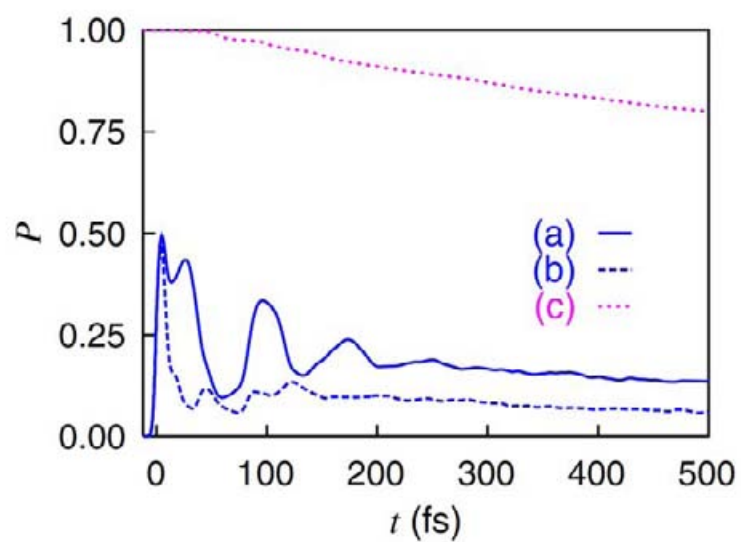


FIGURE 8.19: Population diabatique de l'état  ${}^2B_2$  (courbe bleue pleine) en fonction du temps après une excitation à 403 nm par une impulsion de 8 fs, depuis [Arasaki 07].

## 8.4 Conclusions et perspectives

Ce dernier chapitre du manuscrit illustre comment le spectre harmonique peut encoder des informations qui permettent de suivre des dynamiques moléculaires. Cette technique spectroscopique (le ENLOS) couplé à une réseau transitoire d'excitation, est complémentaire aux expériences pompe-sonde « classiques » présentées dans la première partie de ce manuscrit. En effet l'extrême sensibilité à la phase (au potentiel d'ionisation) du réseau, fait de ce montage expérimental un bon outil pour sonder certaines dynamiques impossibles à suivre avec des techniques de femtochimie traditionnelles.

Le réseau transitoire d'excitation est un outil indispensable pour distinguer le signal provenant des molécules non excitées (constant) de celles qui le sont (dépendant du temps). En revanche sans un calcul théorique relativement poussé il est difficile de comprendre la sensibilité du phénomène et donc d'extraire l'origine de la dynamique observée.

Ces expériences montrent clairement que la GHOE peut suivre des dynamiques moléculaires diverses et sur des échelles de temps plus ou moins importantes.

Tout d'abord, nous avons montré que nous pouvions remonter à des temps de dissociation. Certes durant ces expériences le temps d'apparition du fragments NO est légèrement inférieur à la littérature<sup>97</sup> mais cela démontre tout de même une très bonne sensibilité à ces mécanismes.

Ensuite, ces résultats démontrent que les études de ces spectres harmoniques permettent de suivre la dynamique d'un paquet d'ondes sur un état excité, ici l'état  ${}^2B_2$  au voisinage d'une intersection conique. Ceci est dû à l'extrême sensibilité du réseau transitoire d'excitation à la phase des harmoniques. Il faudrait vérifier cette sensibilité sur d'autres systèmes, et ainsi démontrer que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un outil remarquable pour suivre certaines dynamiques moléculaires.

Pour ce qui est des perspectives dans l'études de  $\text{NO}_2$ , des expériences utilisant une excitation à 800 plutôt que 403 nm sont en cours et montrent des résultats encourageants. D'autres études sont également envisagées avec une longueur d'onde d'excitation de 266 nm. Pour cette dernière le montage expérimental est difficile à réaliser mais elle devrait tout de même avoir lieu dans un futur proche.

En ce qui concerne la technique en générale (ENLOS + réseau transitoire d'excitation) nous voudrions voir si les harmoniques sont sensibles à un paquet d'ondes vibrationnel dans un fragment méthyle. Le nombre de niveaux vibrationnels peuplés lors de la dissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$  est trop faible. Nous sommes à la recherche d'un système plus approprié comportant une plus grande quantité d'états vibrationnels peuplés pour obtenir une meilleure localisation du paquet d'ondes vibrationnel en fonction de l'angle  $\widehat{\text{H-C-H}}$ . Les expériences dans  $\text{NO}_2$  sont encourageantes à ce sujet puisque nous avons montré que la génération d'harmoniques était différente depuis des molécules excitées vibrationnellement ou non.

---

97. Entre 1.1 et 1.8 ps dans nos expériences, alors que cette dissociation dans la littérature est mesurée comme étant entre 1 et 2 ps.

# Conclusions et perspectives

Durant cette thèse j'ai pu me familiariser avec l'étude de dynamiques et de structures moléculaires. Cette physique est pour moi l'aboutissement de mes études de physico-chimiste visant à comprendre les mécanismes élémentaires d'une réaction photochimique. Les différents types d'expériences réalisées durant ces trois années m'ont permis d'acquérir des compétences dans les domaines de l'optique ultra rapide, de la détection et du vide. Compétences qui sont nécessaires à ces types d'études dans un milieu gazeux.

## Imagerie de cartographie de vecteurs vitesses

L'imageur de vecteurs vitesses, couplé à un laser femtoseconde, est un outil très puissant pour sonder la dynamique d'un système excité. La complémentarité de l'étude des photoélectrons et des fragments donne accès à une grande quantité d'informations permettant la description complète d'un système. L'étude de l'iodure de méthyle en est un parfait exemple :

- L'étude des photoélectrons de cette molécule a montré un mécanisme d'ionisation à 4 photons de 403 nm, analogue à de l'ionisation VUV, où les deux états spin-orbite de l'ion  $\text{CH}_3\text{I}^+$  sont atteints :  $^2E_{3/2}$  et  $^2E_{1/2}$ . Seule la présence du cœur ionique  $^2E_{3/2}$  était attendue du fait de la résonance avec l'état de Rydberg B-6s [ $2, ^2E_{3/2}$ ]  $0_0^0$ . Les empreintes Rydberg observées dans les spectres de photoélectrons sont des processus plus surprenants qui permettent de s'affranchir des états vibrationnels puisque les règles de transitions entre les états de Rydberg et de l'ions sont  $\Delta\nu = 0$ . Les spectres de photoélectrons en fonction du délai pompe-sonde ont un temps de décroissance, pour les contributions provenant du parent, proche de celui mesuré sur le signal d'ions. Sur ces derniers nous pouvons aussi voir l'apparition de la prédissociation par une montée du signal de photoélectrons émis depuis l'iode ionisé en REMPI 3+1 à 403 nm.

- La première information que l'on obtient par l'étude des ions parents est le temps de décroissance de l'état sondé. Lors de nos expériences sur le premier état de Rydberg de  $\text{CH}_3\text{I}$  ce dernier a été mesuré comme étant de  $1.31 \pm 0.07$  ps, en bon accord avec les mesures précédentes. L'analyse des fragments a également permis d'affirmer de manière expérimentale que seul le canal d'ionisation menant à  $\text{CH}_3 + \text{I}^*$  était ouvert. La distribution vibrationnelle du méthyle, lorsque celui ci est excité dans son mode parapluie ( $\nu_2$ ), a pu être reconstruite à l'aide de l'ionisation REMPI 2+1 des fragments de  $\text{CH}_3$ . Cette étude montre que le mode de vibration prépondérant est le mode  $\nu_2 = 1$  et que peu d'autres modes, si ce n'est le fondamental - sans vibration donc -, sont peuplés. Malheureusement, la dynamique de cette distribution vibrationnelle n'a pu être sondée, cela

résultant de l'alignement du fragment méthyle. De plus, lors de cette étude une composante parallèle, alors que la transition est perpendiculaire, du fragment d'iode provenant d'une dissociation de l'ion est apparue. Nous avons aussi collecté des fragments d'iode provenant d'un mécanisme faisant intervenir des états de Rydberg identifiés à l'aide de l'étude des photoélectrons.

De nouvelles expériences de « slicing » à l'aide de lasers femtosecondes (ces expériences n'ont, à notre connaissance, jamais été tentées du fait de la très faible quantité de signal collecté) permettraient de valider définitivement notre hypothèse sur l'alignement du fragment de méthyle et de voir si cette distribution évolue dans le temps.

Les expériences réalisées sur le tétrathiafulvalène n'ont pas permis de conclure sur l'attribution des différentes contributions à 303 et 317 nm du spectre d'absorption. En revanche, l'étude de la fragmentation de cette molécule a mis en évidence l'apparition plus tardive des fragments légers issus d'ionisation dissociative. Une énergie de dissociation de  $\text{TTF}_2$  a également été mesurée et pourrait correspondre à un processus atypique dans l'arrangement des dimères de TTF. Ce résultat va faire l'objet de calculs théoriques de la part de Colin Marsden.

Le nouveau dispositif, composé d'une vanne pulsée Even-Lavie<sup>98</sup> ainsi qu'une nouvelle géométrie des électrodes du VMI, monté récemment au LCAR devrait permettre à l'équipe de réaliser des expériences avec une quantité de signal plus importante et une qualité d'image améliorée. La stabilisation du pointé étant maintenant opérationnelle, la prise de données devrait être plus facile à mettre en œuvre. La quantité de signal des spectres de photoélectrons de TTF ionisés par des rayonnements à 800, 400 et 266 nm n'est pas suffisante pour parvenir à des conclusions claires. Ce nouveau dispositif, et une modification de la longueur d'onde d'excitation (passée de 317 à 303 nm), permettra peut être de conclure sur l'identification des deux contributions principales de son spectre d'absorption. Des dynamiques intéressantes, et non comprises pour le moment ont également été détectées et nécessitent plus d'investigations.

Les premiers résultats concernant la molécule  $\text{ClN}_3$ , étude commencée durant ma troisième année de thèse, sont encourageantes et devraient également bénéficier de ces améliorations dans le but de voir, ou non, la forme cyclique de  $\text{N}_3$  durant la photodissociation de cette molécule à 200 nm. Ces expériences sont réalisées en collaboration avec Petros Samartzis<sup>99</sup>.

## Génération d'harmoniques d'ordre élevé

L'imageur de vecteurs vitesses est un outil connu et utilisé depuis une quinzaine d'années, ce qui n'est pas le cas de l'utilisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé comme sonde de la dynamique moléculaire. L'approche concernant les expériences sur la sensibilité de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à la structure des orbitales

---

98. Permettant de descendre la température rotationnelle du jet de gaz et surtout d'augmenter la densité de molécules dans le jet de plusieurs ordres de grandeur.

99. Laboratoire FORTH à Héraklion en Grèce.

atomiques et moléculaires dans le but de sonder une dynamique moléculaire est donc différente. Tout d'abord, nous avons prouvé cette sensibilité à la structure des orbitales atomiques et moléculaires, puis nous avons appliqué cette technique à l'étude d'une dynamique moléculaire.

Les mesures faites sur le minimum de Cooper dans l'argon montrent clairement que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est sensible à la structure des orbitales atomiques. Le processus de recombinaison présente des similitudes avec la photoionisation et montre clairement un minimum mesuré à 53.8 eV insensible aux variations du laser (longueur d'onde et énergie) ainsi qu'aux conditions d'accord de phase (position et la taille du foyer, et pression). L'utilisation d'une longueur d'onde dans le domaine infrarouge moyen (aux alentours de 1800 nm) a permis d'étendre le plateau et ainsi de bénéficier d'une quantité d'informations importante. Cela permet aussi l'apparition d'un spectre large dans des molécules ou atomes à faible potentiel d'ionisation tout en diminuant l'éclairement laser.

Durant cette expérience un modèle théorique CTMC-QUEST reproduisant fidèlement le spectre harmonique a été développé par des membres de l'équipe *harmonique et application* du CELIA. Ce modèle sera par la suite appliqué à des systèmes moléculaires plus complexes.

Durant cette thèse, nous avons démontré pour la première fois la sensibilité de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à la chiralité, lorsque ces dernières sont générées par un champ brisant la symétrie du milieu : un champ elliptique. Au cours de ces expériences nous avons mesuré l'intensité de signal mais aussi la direction de polarisation du champ harmonique émis. L'intensité du signal est maximale pour une ellipticité non-nulle et de signe opposée en fonction de l'énantiomère de la fenchone considéré. En revanche la direction de polarisation ne montre pas de différence significative. L'application du modèle CTMC-QUEST à ces résultats est actuellement en cours pour connaître l'étape du processus de génération la plus sensible à la chiralité.

Des expériences montrant une sensibilité à la structure du milieu émetteur dans des agrégats (Kr, Xe et CO<sub>2</sub>) ont également été réalisées. L'extension de la fréquence de coupure dans ces agrégats [Vozzi 05] permet de discriminer les harmoniques provenant des sources uniques de celles provenant de ces ensembles de plusieurs milliers d'atomes ou de molécules. Nous avons mesuré une différence des propriétés de polarisation entre les harmoniques provenant de ces deux types d'émetteurs. Des analyses sont toujours en cours pour comprendre le phénomène qui régit cette différence.

Toujours pour appuyer le fait que la génération d'harmoniques d'ordre élevé est sensible à la géométrie des orbitales depuis lesquelles elles sont émises, des expériences d'alignement sur CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> ont été réalisées pour mettre en évidence les différentes orbitales mises en jeu dans le processus de génération. Les spectres harmoniques ont été collectés en fonction de l'angle de polarisation du champ générateur et la molécule issue d'un jet moléculaire rotationnellement très froid (de l'ordre de 5K).

Le dernier chapitre de cette thèse montre que la génération d'harmoniques d'ordre élevé

peut être utilisée comme sonde d'une dynamique moléculaire dans le dioxyde d'azote. À l'aide d'un réseau transitoire d'excitation, nous avons pu reproduire des résultats expérimentaux mesurant le temps de dissociation de  $\text{NO}_2$ , lorsque cette molécule est excitée par une impulsion pompe centrée à 393 nm [Ionov 93]. Nous avons également observé un transfert de population depuis l'état excité  $^2\text{B}_2$  vers l'état fondamental  $^2\text{A}_1$  par le biais d'une intersection conique, ce qui n'avait jamais été observé expérimentalement.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé, couplée à un réseau transitoire d'excitation, est donc un outil tout à fait pertinent pour étudier des dynamiques moléculaires, même s'il paraît complexe, dans un futur proche, de pouvoir suivre l'évolution d'une orbitale moléculaire en fonction du temps (tomographie résolue en temps). Les expériences présentées dans cette thèse montrent les limites du modèle à ondes planes lors de l'étude du minimum de Cooper. Les ondes de diffusion, malgré leur complexité, sont indispensables pour reproduire l'influence du potentiel, et du champ, lors de la GHOE. Potentiel qu'il est important de considérer dans le cadre d'étude moléculaires. Il est évident que pour comprendre les informations encodées dans le spectre harmonique, la construction de modèles théoriques robustes est fondamentale. La collaboration étroite entre théoriciens et expérimentateurs est donc indispensable.

En ce qui concerne expériences évoquées dans ce manuscrit et visant à connaître la sensibilité de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à un paquet d'onde vibrationnel, elles ne le seront pas à partir de la dissociation de l'iodure de méthyle. En effet trop peu d'états vibrationnels sont peuplés, cette sensibilité serait donc difficilement visible. D'autres pistes sont donc envisagées.

Les deux techniques utilisées durant cette thèse montrent une certaine complémentarité.

En effet, les études réalisées à l'aide d'un imageur de vecteurs vitesses permettent, dans une certaine mesure, un bilan énergétique des dynamiques électroniques et vibrationnelles sans besoin de calculs théoriques poussés. Cependant, ces expériences impliquent souvent de varier la longueur d'onde de sonde afin de détecter, par exemple, différents fragments lors de la dissociation, ou encore de projeter différentes parties du continuum de l'ion parent. De plus, très souvent une sensibilité à la dynamique est « perdue » dès lors que l'ionisation dissociative devient prépondérante.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé possède l'avantage, mais aussi l'inconvénient, d'être un montage expérimental tout optique. Le principal avantage est une acquisition beaucoup plus aisée des données expérimentales comparé au VMI, et une sensibilité sans comparaison avec les techniques d'imageries femtoseconde aux potentiels d'ionisation. L'extrême sensibilité à la phase du réseau transitoire d'excitation permet d'avoir accès à des dynamiques difficiles à sonder avec un imageur de vecteurs vitesses. En outre, l'ionisation dissociative ne rentre pas en compétition dans le processus de génération puisque c'est principalement l'état fondamental de l'ion qui implique cette génération. Un des inconvénients est l'absence de diagnostic sur les espèces impliquées. Par ailleurs, étant

donné la nécessité de travailler à forte pression, certaines espèces ne peuvent être sondées. Un autre inconvénient majeur est la nécessité absolue de bénéficier d'appuis théoriques importants pour interpréter les mesures. Qui plus est, il semble difficilement envisageable de sonder des dynamiques initiées dans des états proches du potentiel d'ionisation, du fait de l'ionisation trop importante qui en résulterait.

Ces deux techniques peuvent donc être complémentaires. Il est important de connaître les avantages et inconvénients de chacune pour savoir laquelle utiliser, selon le système et la dynamique à sonder.





# Annexes



# Annexe A

## Généralités sur les impulsions laser femtosecondes

Une impulsion laser est le produit d'une onde porteuse, oscillant la fréquence  $\omega_0$  et d'une fonction enveloppe. Si l'impulsion est gaussienne alors le champ électrique et son intensité dépendant du temps s'écrivent de cette manière :

$$E(t) = E_0 e^{-t^2/\tau^2} e^{i\varphi(t)} \quad (\text{A.1})$$

$$I(t) = I_0 e^{-2t^2/\tau^2} \quad (\text{A.2})$$

avec  $\varphi(t) = \omega_0 t$  avec  $\omega_0$  la pulsation centrale du champ électrique et  $\tau_{1/2} = \sqrt{2 \ln 2} \tau$  est la largeur à mi-hauteur de l'intensité.

A l'aide de la transformée de Fourier on peut passer dans l'espace réciproque :

$$E(\omega) = E'_0 \exp\left(-\frac{\Delta\omega^2 \tau^2}{2}\right) \quad (\text{A.3})$$

La largeur spectrale à mi hauteur  $\Delta\omega$  est liée à la durée par la relation

$$\tau_{1/2} \cdot \Delta\omega = 4 \ln 2 \quad (\text{A.4})$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2 \ln 2}{\pi} \frac{\lambda_0}{c \Delta\lambda} \quad (\text{A.5})$$

Ces définitions sont correctes pour des impulsions dont la durée est limitée par transformée de Fourier.

### Phase spectrale

Le développement limité de la phase spectrale autour de sa pulsation centrale est défini par :

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \varphi'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi''(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\varphi'''(\omega - \omega_0)^3 \dots \quad (\text{A.6})$$

La phase spectrale est un décalage temporel entre les différentes composantes spectrales, on peut lui associer un retard de groupe  $R(\omega)$  :

$$R(\omega) = \frac{d\varphi(\omega)}{d\omega} = \varphi' + \varphi''(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi'''(\omega - \omega_0)^2 \dots \quad (\text{A.7})$$

où  $\varphi''$  est la dérive de fréquence linéaire (dispersion de vitesse de groupe). C'est ce terme qui induit l'élargissement temporel des impulsions lors de la propagation dans des éléments dispersifs.

On a donc maintenant

$$\tau_{1/2Chirp} = \tau_{1/2} \sqrt{1 + (4 \ln 2)^2 \frac{\varphi''^2}{\tau_{1/2}^4}} \quad (\text{A.8})$$

On peut définir la variation de phase par un milieu dispersif de cette manière (traité dans la partie introductive au compresseur à prisme) :

$$\varphi'' = \frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} L \quad (\text{A.9})$$

où  $n$  est l'indice du milieu dépendant de la longueur d'onde, et  $L$  la longueur du milieu. Les équations de Sellmeier permettent de remonter aux variations de  $n$  en fonction de la longueur d'onde.

# Annexe B

## Transformée inverse d'Abel et algorithme de Hankel

### Transformée inverse d'Abel

La transformée inverse d'Abel permet de reconstruire un objet tridimensionnel à partir d'une projection bidimensionnelle de cet objet. Il faut pour cela que la symétrie de l'objet sondé (pour nous une sphère) soit cylindrique, c'est à dire une distribution symétrique par rapport à un axe défini par la polarisation du laser. Cet axe est l'axe  $y$ ; le plan du détecteur est défini par  $x$  et  $y$ , et  $z$  est l'axe du temps de vol.

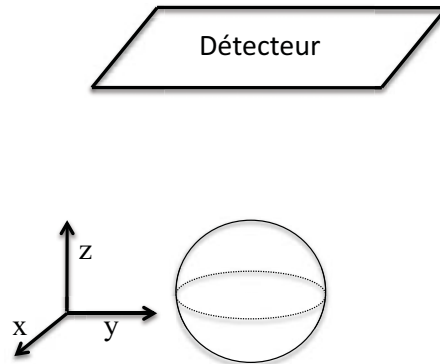


FIGURE B.1: *Schéma de la géométrie du problème*

La distribution de vecteurs vitesses mesurée sur le détecteur est la suivante :

$$I(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(x, y, z) dz \quad (\text{B.1})$$

où  $i(x, y, z)$  est la distribution 3D d'origine.

Si l'on ne prend en considération qu'une ligne de cette matrice pour une valeur de  $y = y_0$  donnée alors on obtient :

$$f(x) = I(x, y_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, z) dz = 2 \int_0^{+\infty} g(x, z) dz \quad (\text{B.2})$$

où  $g(x, z) = i(x, y_0, z)$  est une coupe perpendiculaire à l'axe de symétrie (de polarisation) de la sphère s'étant écrasée sur le détecteur pour une certaine valeur de  $y$ .

La figure B.2 représente, pour une valeur  $y_0$  le signal collecté (à gauche) et le signal résultant de la transformée inverse d'Abel.

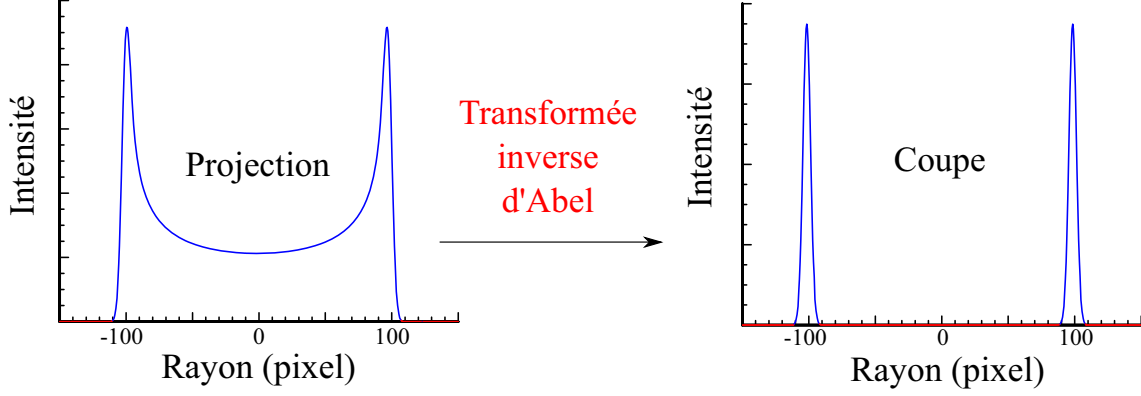


FIGURE B.2: Si l'on prend une sphère de Newton ayant un rayon de 100 pixels lorsqu'elle arrive sur le détecteur alors la figure de gauche représente la projection de la sphère de Newton, du signal, sur le détecteur pour une valeur  $y = y_0$ . La partie droite montre la coupe dans cette sphère de Newton après la transformation inverse d'Abel.

Puisque la symétrie du problème est cylindrique nous pouvons écrire que  $x^2 + z^2 = r^2$  et procéder à un changement de variable :

$$x^2 + z^2 = r^2 \rightarrow z = \sqrt{r^2 - x^2} \Rightarrow dz = \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (\text{B.3})$$

On injecte dans l'équation B.2 et on obtient :

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{g(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (\text{B.4})$$

La fonction  $g(r)$  contient l'information que nous voulons obtenir, nous allons donc procéder à une transformation inverse d'Abel par partie, pour l'extraire du signal  $f(x)$  que nous collectons :

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{g(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (\text{B.5})$$

$$f(x) = \left[ 2g(r)\sqrt{r^2 - x^2} \right]_x^{+\infty} - \int_x^{+\infty} 2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} dr \quad (\text{B.6})$$

$$f(x) = - \int_x^{+\infty} 2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} dr \quad (\text{B.7})$$

$$f'(x) = \left[ 2g'(r)\sqrt{r^2 - x^2} \right]_{r=x} + \int_x^{+\infty} \frac{2xg'(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (\text{B.8})$$

$$f'(x) = \int_x^{+\infty} \frac{2xg'(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (\text{B.9})$$

On pose

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \frac{f'(t)}{\sqrt{t^2 - v^2}} dt \quad (\text{B.10})$$

où  $t$  et  $v$  sont des variables quelconques. On obtient donc en injectant B.9 dans cette équation :

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{t^2 - v^2}} \int_t^{+\infty} \frac{2tg'(r)}{\sqrt{r^2 - t^2}} dr dt \quad (\text{B.11})$$

$$u(v) = -\frac{1}{\pi} \int_v^{+\infty} \int_v^r \frac{2tg'(r)}{\sqrt{(t^2 - v^2)(r^2 - t^2)}} dr dt \quad (\text{B.12})$$

$$\text{or} \quad \int_v^r \frac{2t}{\sqrt{(t^2 - v^2)(r^2 - t^2)}} dt = \pi, \text{ donc :} \quad (\text{B.13})$$

$$u(v) = \int_v^{+\infty} g'(r) dr \quad (\text{B.14})$$

$$u(v) = g(v) \quad (\text{B.15})$$

On peut donc écrire que :

$$g(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{+\infty} \frac{f'(x)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (\text{B.16})$$

C'est ce que l'on appelle la transformée inverse d'Abel.

## Algorithme de Hankel

La résolution de l'équation B.16 peut être un problème du fait de la singularité en  $x = r$ . Il faut donc lisser la fonction  $f(x)$  pour pouvoir effectuer la transformée d'Abel.

Si l'on effectue la transformée de Fourier de  $f(x)$  on obtient :

$$F[f(x)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\sqrt{x^2 + z^2}) \exp(-i2\pi xq) dx dz \quad (\text{B.17})$$

Si l'on passe dans des coordonnées polaires :

$$F[f(x)] = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} rg(r) J_0(2\pi r q) dr \quad (\text{B.18})$$

où  $J_0$  est la fonction de Bessel d'ordre zéro :

$$J_0(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-iy \cos \theta) d\theta \quad (\text{B.19})$$

où  $\theta$  est l'angle par rapport à l'axe de polarisation du laser, l'axe  $y$ .

La partie droite de cette équation est la transformée de Hankel au premier ordre de  $g(r)$ . Comme la transformée de Hankel est identique à son inverse, la distribution originale

$g(r)$  peut être retrouvée en réalisant la transformée de Hankel de la transformée de Fourier de la projection de la sphère de Newton sur le détecteur.

On obtient donc :

$$g(r) = H[F[f(x)]] \quad (\text{B.20})$$

$$g(r) = 2\pi \int_0^{+\infty} q J_0(2\pi qr) \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \exp(-2\pi xq) dx \right] dq \quad (\text{B.21})$$

Cette transformation permet donc de s'affranchir de la singularité  $x = r$ , dans les faits l'algorithme de transformée de Fourier rapide est appliquée sur chaque ligne de l'image, puis on convolve la fonction obtenue avec une fonction de Bessel. Cet algorithme, implémenté dans le programme de traitement d'image de Lionel Poisson, a été utilisé pour analyser les données discutées dans cette thèse.

Pour plus de détails on peut se référer au livre de Benjamin Whitaker [[Whitaker 03](#)].



# Annexe C

## Distribution angulaire et polynômes de Legendre

Voici l'équation régissant la distribution angulaire de fragments ou photoélectrons :

$$I(\theta) \propto 1 + \sum_n \beta_{2n} P_{2n}(\cos \theta) \quad (\text{C.1})$$

où  $n$  est le nombre de photons mis en jeu dans le schéma d'ionisation,  $\beta$  est le paramètre d'anisotropie et  $P_{2n}$  le polynôme de Legendre.

Voici les polynômes de Legendre nous intéressant, les polynômes paires comme défini dans la formule C.1 :

$$P_0(x) = 1 \quad (\text{C.2})$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (\text{C.3})$$

$$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) \quad (\text{C.4})$$

$$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5) \quad (\text{C.5})$$

$$P_8(x) = \frac{1}{128}(6435x^8 - 12012x^6 + 6930x^4 - 1260x^2 + 35) \quad (\text{C.6})$$

$$P_{10}(x) = \frac{1}{256}(46189x^{10} - 109395x^8 + 90090x^6 - 30030x^4 + 3465x^2 - 63) \quad (\text{C.7})$$

Dans nos calculs, nous avons  $x = \cos(\theta)$ .

Ici sont présentés les polynômes jusqu'à l'ordre 10 :  $P_{10}$ , puisque cela suppose déjà une transition à 5 photons.

### Distribution angulaire

La figure C.1 représente une distribution angulaire purement parallèle ( $\beta = 2$ ) ou perpendiculaire ( $\beta = -1$ ) à l'axe de polarisation du laser.

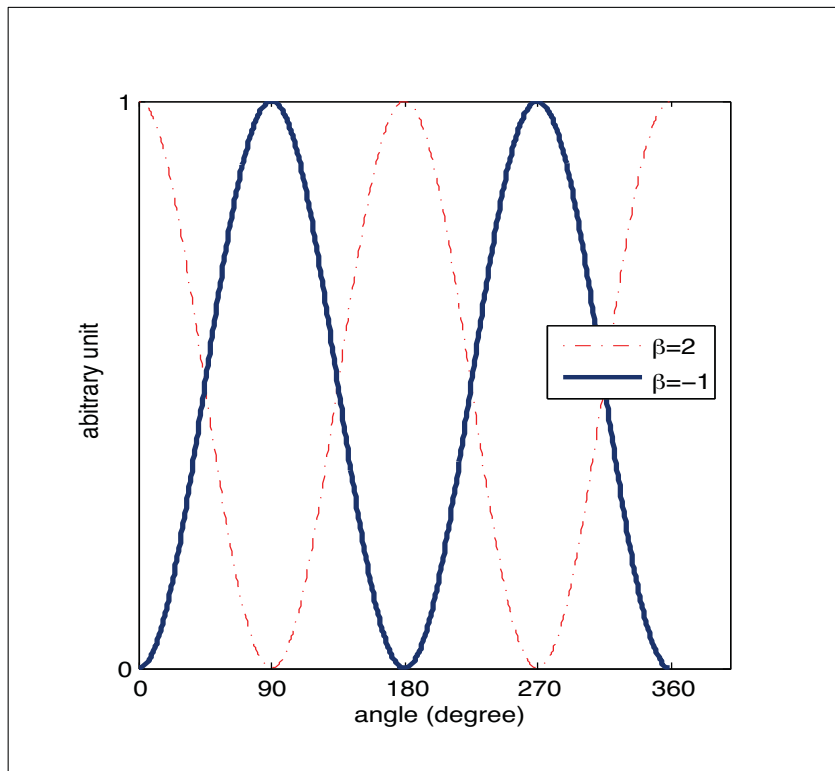


FIGURE C.1: Représentation de la distribution angulaire en fonction de l'angle  $\theta$  par rapport à la polarisation du laser. Pour  $\beta = 2$  la distribution est purement parallèle, et  $\beta = -1$  la distribution est purement perpendiculaire

# Annexe D

## Calcul rotation

En traitant de manière classique la rotation du parent, la distribution angulaire pour une transition à un photon peut être écrite ainsi [Jonah 71] :

$$\Gamma(\theta) = \frac{1}{4\pi} (1 + \beta_2(T_e) \times P_2(\cos(\theta))) \quad (\text{D.1})$$

où  $\beta_2(T_e)$  est la paramètre d'anisotropie :

$$\text{avec } \beta_2(T_e) = \beta_2(0) \frac{1 + (\omega T_e)^2}{1 + 4(\omega T_e)^2} \quad (\text{D.2})$$

avec  $T_e$  le temps de décroissance et  $\omega$  la fréquence de rotation. Pour une transition perpendiculaire on a  $\beta_2(0) = -1$ . On injecte cette équation dans D.1. On obtient alors :

$$\Gamma(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \frac{1 + (\omega T_e)^2}{1 + 4(\omega T_e)^2} \times \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \right] \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{1}{4\pi} \left[ \frac{(3 - 3 \cos^2(\theta)) + 9T_e^2\omega^2 - 3T_e^2\omega^2 \cos^2(\theta)}{8T_e^2\omega^2 + 2} \right] \quad (\text{D.4})$$

$$= \frac{3}{4\pi} \left[ \frac{\frac{\sin^2(\theta)}{T_e\omega} + 3T_e\omega - T_e\omega \cos^2(\theta)}{8T_e\omega + \frac{2}{T_e\omega}} \right] \quad (\text{D.5})$$

La valeur moyenne de l'énergie de rotation (classique) :

$$\langle E_{\text{Rot}} \rangle = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} k_B T_{\text{Rot}}^* \Rightarrow \omega^2 = \frac{k_B T_{\text{Rot}}^*}{I} \quad (\text{D.6})$$

Il y a deux moments d'inertie pour une rotation dans l'iodure de méthyle :  $I_a$  qui est la rotation de  $\text{CH}_3$  autour de l'axe C-I, et  $I_b$  qui est la rotation de l'axe C-I. C'est cette dernière qui nous intéresse, le moment d'inertie sera donc noté  $I_b$  par la suite avec une valeur de  $I_b = 111.8 \cdot 10^{-47} \text{ kg.m}^2$ .

L'intégration se fait en prenant en compte une distribution de Boltzmann :

$$\Gamma(\theta) \propto \int_0^\infty \left[ \frac{\frac{\sin^2(\theta)}{T_e\omega} + 3T_e\omega - T_e\omega \cos^2(\theta)}{8T_e\omega + \frac{2}{T_e\omega}} \right] \exp\left(-\frac{I_b\omega^2}{k_B T_{\text{Rot}}^*}\right) \quad (\text{D.7})$$

On sépare le calcul en deux parties :

$$\Gamma(\theta) \propto A(\theta) + B(\theta) \quad (\text{D.8})$$

$$A(\theta) = \frac{\sin^2(\theta)}{8T_e} \int_0^\infty \frac{1}{T_e^2\omega^2 + \frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{I_b\omega^2}{k_B T_{\text{Rot}}^*}\right) d\omega \quad (\text{D.9})$$

$$B(\theta) = \frac{(3 - \cos^2(\theta))}{8T_e} \int_0^\infty \frac{T_e^2\omega^2}{T_e^2\omega^2 + \frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{I_b\omega^2}{k_B T_{\text{Rot}}^*}\right) d\omega \quad (\text{D.10})$$

Si  $\text{Re}\beta > 0$  et  $|\arg\mu| < \frac{\pi}{4}$  alors on a :

$$\int_0^\infty \frac{\exp(-\mu^2 x^2)}{x^2 + \beta^2} dx = \frac{\pi}{2\beta} [1 + \phi(\beta\mu)] \exp(\beta^2 \mu^2) \quad \text{et} \quad (\text{D.11})$$

$$\int_0^\infty \frac{x^2 \exp(-\mu^2 x^2)}{x^2 + \beta^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\mu} - \frac{\pi\beta}{2} [1 + \phi(\beta\mu)] \frac{\pi}{2\beta} \exp(\beta^2 \mu^2) \quad (\text{D.12})$$

Avec :

$$\mu^2 = \frac{I_b}{2T_e^2 k_B T_{\text{Rot}}^*} \quad (\text{D.13})$$

$$\beta = \frac{1}{2} \quad (\text{D.14})$$

$$\phi\left(\frac{\mu}{2}\right) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\mu}{2}} \exp(-\mu^2) d\mu \quad (\text{D.15})$$

En identifiant, on obtient l'équation de la dépendance angulaire avec les paramètres nous intéressant :

$$\Gamma((\theta)) \propto \frac{\sqrt{\pi}(3 - \cos^2((\theta)))}{16T_e\mu} + \frac{\pi \left[1 - \phi\left(\frac{\mu}{2}\right)\right] e^{\left(\frac{\mu^2}{4}\right)}}{8T_e} \left( \sin^2((\theta)) - \frac{(3 - \cos^2((\theta)))}{4} \right) \quad (\text{D.16})$$

Cette dépendance angulaire théorique peut être ensuite ajustée comme les résultats expérimentaux par l'équation  $\left[1 + \frac{\beta_2}{2}(3 \cos^2((\theta)) - 1)\right]$ . À partir de cela, on peut évaluer la température rotationnelle du jet. La figure 3.13 du manuscrit nous donne le paramètre d'anisotropie  $\beta_2$  en fonction de la température. Pour un  $\beta_2 = 0.549$  alors la température rotationnelle  $T_{\text{Rot}}^* = 62$  K.

Si on calcule la fréquence de rotation moyenne, on obtient :

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{I_b\omega^2}{k_B T_{\text{Rot}}^*}\right) \omega d\omega}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{I_b\omega^2}{k_B T_{\text{Rot}}^*}\right) d\omega} \quad (\text{D.17})$$

$$= \sqrt{\frac{2k_B T_{\text{Rot}}^*}{\pi I_b}} \quad (\text{D.18})$$

à laquelle nous pouvons associer une période moyenne de rotation de la molécule parent le long de l'axe  $C_2$  :

$$T_{\text{Rotation}} = \frac{2\pi}{\langle \omega \rangle} = \left( \frac{2\pi\sqrt{\pi I_b}}{\sqrt{2k_B T_{\text{Rot}}^*}} \right) \quad (\text{D.19})$$

# Annexe E

## Modele quantique de Lewenstein

Ce modèle développé par Lewenstein [Lewenstein 94] est un modèle purement quantique. Il permet de combler les lacunes du modèle semi-classique comme les interférences quantiques, la diffusion du paquet d'onde électronique et les effets quantiques dus à la traversée de la barrière de potentiel. Ce modèle permet également d'apporter les justifications aux hypothèses du modèle semi-classique. Cette théorie est massivement utilisée par les équipes de recherche puisqu'elle donne des résultats quantitatifs très proches de l'expérience. Toutes les équations sont traitées dans le système des unités atomiques.

### Approximation du champ fort

L'interaction d'un atome (ou d'une molécule) avec un champ laser  $\mathbf{E}(t)$ , est décrit par l'équation de Schrödinger dépendante du temps (TDSE) :

$$i \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + xE(t) \right] \psi(r, t) \quad (\text{E.1})$$

où  $V(r)$  est le potentiel atomique (ou moléculaire). L'approximation du champ fort réside dans le fait que [Keldysh 65, Lewenstein 94] :

- Les contributions provenant des états électroniques excités sont négligées, la fréquence du champ laser est suffisamment faible pour ne pas introduire de transfert de population vers ces états.
- L'électron éjecté est considéré comme libre, l'influence du potentiel est négligé ( $U_p \gg \text{IP}$ ).
- La déplétion de l'état fondamental est aussi négligée, le taux d'ionisation reste relativement faible ( $I_0 \ll I_{\text{Sat}}$ ).

Ces hypothèses peuvent paraître antagonistes puisque l'éclairement  $I_0$  doit être assez fort pour favoriser l'ionisation tunnel ( $\gamma \gg 1$ ) mais à la fois pas trop pour ne pas vider l'état fondamental de sa population ou ioniser tout le système. La comparaison de ce modèle à l'expérience, avec ces hypothèses, montre qu'il est valable dans des gammes d'éclairement plus vastes.

### Calcul du moment dipolaire

Le moment dipolaire  $\mathbf{x}(t) = \langle \psi(t) | \mathbf{x} | \psi(t) \rangle$  peut donc s'écrire :

$$\mathbf{x}(t) = -i \int_0^t dt_i \int d^3\mathbf{p} \mathbf{d}_{(\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i))}^* e^{iS(\mathbf{p},t,t_i)} \mathbf{E}(t_i) \mathbf{d}_{(\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i))} \quad (\text{E.2})$$

où  $\mathbf{A}(t) = -\int \mathbf{E}(t) dt$  est le potentiel vecteur.

Cette intégrale peut être expliquée suivant les trois étapes du modèle semi-classique :

L'ionisation a lieu à l'instant  $t_i$ . Le champ  $\mathbf{E}(t)$  induit une transition dipolaire, une partie de la fonction d'onde électronique passe de l'état fondamental du neutre  $|\psi_0\rangle$  vers un état du continuum de moment canonique  $\mathbf{p}(t_i)$ , d'impulsion  $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)$ . La probabilité de cette transition est donnée par  $\mathbf{E}(t_i) \mathbf{d}_{(\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i))}$  (où  $\mathbf{d}_{(\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i))} = \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i) | \hat{\mathbf{x}} | \psi_0 \rangle$ ).

Le paquet d'ondes électroniques peut donc se propager dans le continuum sous l'effet du champ laser, en accumulant une phase  $S(\mathbf{p}, t_i, t)$  correspondant à l'intégrale d'action de la trajectoire empruntée :

$$S(\mathbf{p}, t_i, t) = - \int_{t_i}^t \left[ \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + \text{IP} \right] dt' \quad (\text{E.3})$$

À  $t = t_r$  le paquet d'onde ayant subi une impulsion  $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)$  se recombine. Le dipôle harmonique est la somme de toutes les trajectoires empruntées par le paquet d'ondes électronique à partir du temps  $t_i$  ayant un moment canonique  $\mathbf{p}$ .

On obtient donc le spectre harmonique qui est la transformée de Fourier du moment dipolaire :

$$\mathbf{x}(\omega_q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r \mathbf{x}(t_r) e^{i\omega_q t_r} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d^3\mathbf{p} \mathbf{b}(t_r, t_i, \mathbf{p}) e^{i\varphi(t_r, t_i, \mathbf{p})} \quad (\text{E.4})$$

où  $\mathbf{b}$  est l'amplitude de l'intégrand dans E.2,  $q$  l'ordre harmonique et  $\varphi$  défini par :

$$\varphi(t_r, t_i, \mathbf{p}) = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left[ \frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + \text{IP} \right] dt' \quad (\text{E.5})$$

À partir de cette équation E.5, on peut remonter à une variation de la phase en fonction de l'éclairement  $I$  via le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  [Varju 05]. La figure E.1 représente la phase de l'harmonique 19 générée dans l'argon en fonction de l'éclairement laser. On remarque que pour un éclairement inférieur à  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ , les trajectoires longues et courtes sont confondues. Si l'éclairement augmente, alors elles se distinguent mieux l'une de l'autre. Ceci peut être exprimé sous forme d'une dépendance linéaire simple :

$$\varphi_{\text{émet},q}^j \propto -\alpha_{\text{émet},q}^j I \quad (\text{E.6})$$

Où  $I$  est l'éclairement laser,  $j$  représente les trajectoires courtes ou longues ( $j=1$  ou  $2$ ) et  $q$  l'ordre harmonique. La valeur de  $\alpha_q^j$  est plus importante pour les trajectoires longues que les courtes.

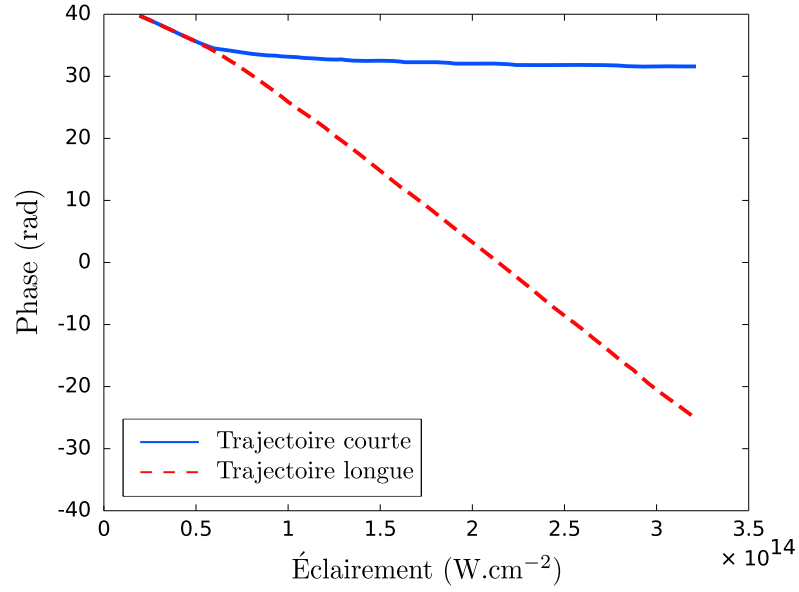


FIGURE E.1: Phase de l'harmonique 19 générée dans l'argon en fonction de l'éclairement laser.  $I_{Sat}(Ar) = 2.46 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Figure issue de [Varju 05]

## Équations de point selle

Si l'on interprète l'équation E.4 dans le cadre de la théorie des intégrales de chemin de Feynman [Salières 01], alors la contribution de chaque harmonique d'ordre  $q$  au spectre total est la somme cohérente d'une infinité de chemins de moment canonique  $\mathbf{p}$ . La contribution des chemins quantiques reliant l'état initial à l'état final et ayant une phase qui varie rapidement va être presque nulle, puisque les différentes contributions s'annulent dans la somme. Dans le régime de champ fort, la phase  $\varphi_q$  varie en générale plus vite que l'amplitude  $\mathbf{b}$ . Les chemins quantiques qui vont dominés sont donc ceux ayant une phase stationnaire. On obtient donc les équations de point selle « saddle point equations » :

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i))^2}{2} + \text{IP} = 0 \quad (\text{E.7})$$

$$\int_t^{t_r} (\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r)) dt = 0 \quad (\text{E.8})$$

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r))^2}{2} + \text{IP} = \omega_q \quad (\text{E.9})$$

L'équation E.7 nous indique que lors de l'ionisation la somme des énergies cinétique et potentielle doit être nulle,  $E_c + \text{IP} = 0$ . Le paquet d'ondes part dans le continuum avec une vitesse nulle, ce qui revient à dire que l'énergie cinétique est négative. Ceci est interdit de manière classique et n'est possible que si le temps d'ionisation est complexe. La présence de cette partie imaginaire est significative d'un processus d'ionisation tunnel.

L'équation E.8 indique que la trajectoire du paquet d'ondes électronique est fermée ( $[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)]$  est homogène à une vitesse) puisque celui-ci doit revenir sur le cœur pour se recombiner.

L'équation E.9 nous indique que l'énergie du photon émis sera égale à l'énergie cinétique de l'électron accumulée dans le continuum et du potentiel d'ionisation du gaz de génération.

À partir de la résolution de ces équations de point selle, on peut calculer les paramètres  $t_i$ ,  $t_r$  et  $\mathbf{p}$ . Les valeurs des instants de recombinaison et d'ionisation sont d'ailleurs en bon accord avec le modèle semi-classique (voir figure E.2). Dans ce modèle quantique de Lewenstein, on retrouve bien évidemment les deux familles de trajectoires, longues et courtes. Le fait le plus marquant est de voir que la fréquence de coupure est plus importante, et l'ordre harmonique plus élevé. L'équation 5.16 du modèle classique est donc légèrement modifiée et devient [Lewenstein 94] :

$$(h\nu)_{\max} = F \left( \frac{\text{IP}}{U_p} \right) \text{IP} + 3.17 U_p \quad (\text{E.10})$$

où  $F$  est un facteur variant de 1.32 à 1.2 pour  $\text{IP}/U_p$  compris entre 0 et 4. Ce terme  $F(\frac{\text{IP}}{U_p})$  provient du fait que l'électron ne recombine pas exactement à l'endroit où il a été ionisé.

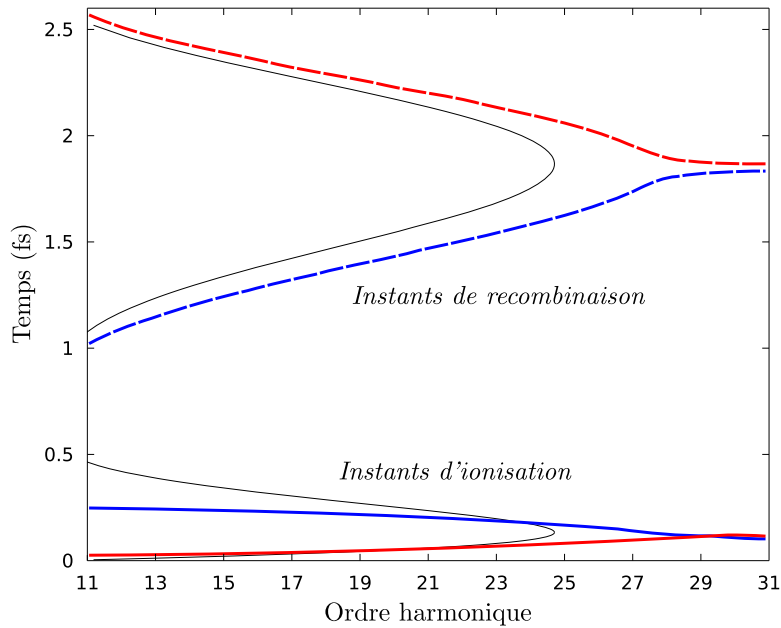


FIGURE E.2: Partie réelle des instants d'ionisation (trait plein) et de recombinaison (tirets) en fonction de l'ordre harmonique calculé dans l'argon pour un éclairement de  $1.2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Les trajectoires courtes sont représentées en bleu et les longues en rouge. Les traits noirs fins représente le résultat du calcul classique. Figure issue de [Mairesse 05]



# Annexe F

## Conditions d'accord de phase

Un paramètre extrêmement important pour la génération d'harmonique d'ordre élevé est l'accord de phase entre le champ générateur et le champ harmonique. Si l'on considère que le champ macroscopique d'une harmonique  $q$  est la somme cohérente de tous les champs générés par les émetteurs uniques alors on peut écrire pour un faisceau gaussien :

$$\mathbf{E}_q \propto \int A_q(r, z) e^{i\varphi_{\text{émet},q}(r,z)} e^{-i(\Delta\mathbf{k}_q)\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{F.1})$$

où  $\Delta\mathbf{k}_q = \mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1$  avec  $\mathbf{k}_1$  est le vecteur d'onde du champ générateur,  $\mathbf{k}_q$  celui du champ harmonique d'ordre  $q$  et  $\varphi_{\text{émet},q}$  la phase de l'émetteur du rayonnement harmonique  $q$ . Si l'on veut un accord de phase alors on pose  $\Delta\mathbf{k}_q = 0$  et le champ générateur  $\mathbf{E}$  et harmonique  $\mathbf{E}_q$  se propagent alors avec la même vitesse de phase. Pour la génération d'harmoniques, on écrit [Salières 95, Balcou 97] :

$$\mathbf{k}_q = q\mathbf{k}_1^0 + q\mathbf{K}_{\text{geo}}(r, z) + \mathbf{K}(r, z) \quad (\text{F.2})$$

$$\text{où } \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1^0 + \mathbf{K}_{\text{geo}}(r, z) \quad (\text{F.3})$$

Avec,

-  $\mathbf{k}_q$ , le vecteur d'onde du champ harmonique (avec  $|\mathbf{k}_q| \approx n_q(q\omega_0)/c$ , où  $n_q$  est l'indice du milieu à la pulsation  $q\omega_0$ ).

-  $\mathbf{k}_1^0$  est le vecteur d'onde associé à la propagation libre du champ laser (avec  $|\mathbf{k}_1^0| \approx n_1\omega_0/c$ , où  $n_1$  est l'indice du milieu)

-  $\mathbf{K}_{\text{geo}}(r, z) = \nabla\varphi_{\text{Gouy}}(r, z)$  est le vecteur d'onde associé à la focalisation :

$$\varphi_{\text{Gouy}}(r, z) = \left[ \arg \frac{1}{b + iz} + \exp\left(\frac{k_1^0 r^2}{b + 2iz}\right) \right] \quad (\text{F.4})$$

où  $b$  est le paramètre confocal  $b = 2\pi r_{\text{waist}}^2 \lambda$ . La particularité de cette phase de Gouy tient au fait que le faisceau est convergent avant le foyer pour diverger après.

-  $\mathbf{K}(r, z) = \nabla \varphi_{\text{émet},q}^j(r, z) = -\alpha_{\text{émet},q}^j \nabla I(r, z)$  qui est le vecteur d'onde associé à la variation de la phase en fonction de l'éclairement.

Le désaccord de phase est noté :

$$\Delta \mathbf{k} = |\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 - \mathbf{K}| \quad (\text{F.5})$$

La figure F.1 représente la distribution spatiale des vecteurs d'ondes  $\mathbf{k}_1$  (a) du fondamental et  $\mathbf{K}$  (b) associé à la phase atomique. Grâce à cette figure, on peut étudier les conditions d'accord de phase. Il faut noter que l'axe  $z$  est l'axe horizontal et l'axe  $r$  l'axe vertical, l'origine du repère se situe au foyer.

- ① - Au foyer ( $r = 0$  et  $z = 0$ ), le vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  est nul donc il ne peut y avoir d'accord de phase, on a donc avec l'équation F.5 un désaccord de phase minimum pour  $\Delta \mathbf{k} \approx 2q/b$
- ② - Sur l'axe du faisceau générateur ( $r = 0$ ) après le foyer ( $z > 0$ ), le vecteur d'onde  $\mathbf{K}$  compense le désaccord de phase et permet de réaliser un accord de phase colinéaire. Le champ harmonique est donc plus efficace si l'on place le jet ou la cellule de gaz après le foyer du laser. Cependant, pour un milieu générateur peu épais l'accord de phase n'est réalisé que pour les harmoniques courtes [Gaarde 99, Antoine 96, Balcou 97]
- ③ - Sur l'axe mais avant le foyer ( $z < 0$ ), le milieu d'interaction est situé avant le foyer et le vecteur  $\mathbf{K}$  détériore l'accord de phase. La génération d'harmoniques est très peu efficace dans cette zone.
- ④ - En dehors de l'axe ( $r \neq 0$ ) et avant le foyer ( $z < 0$ ), le vecteur  $\mathbf{K}$  peut permettre l'accord de phase si sa composante négative longitudinale est petite ( $z \ll b$ ), ce qui signifie que cette zone est proche du foyer [Balcou 97]. Cet accord de phase est directement relié à la norme de  $|\mathbf{K}| \approx -\alpha_{\text{émet},q}^j$ , comme la valeur de  $\alpha_{\text{émet},q}^j$  est plus importante pour les trajectoires longues que courtes alors les trajectoires longues favoriseront la création d'un champ macroscopique dans cette zone.

On remarque donc que la propagation du vecteur d'onde du champ macroscopique se fait majoritairement pour un accord de phase colinéaire avec le vecteur d'onde du laser fondamental, le faisceau diverge donc peu. Les conditions d'accord de phase sont optimales pour des émetteurs situés après le foyer du laser pour construire un champ macroscopique efficacement. Elles peuvent également être réalisées, certes moins efficacement, dans une zone proche du foyer et avant ce dernier. Les trajectoires courtes, favorisées pour un accord de phase colinéaire, divergent donc moins que les trajectoires longues, favorisées pour un accord de phase non-colinéaire.

Lorsque l'accord de phase est vérifié et permet la génération d'harmonique il faut permettre au plus grand nombre d'émetteurs d'être en phase pour construire le champ harmonique, c'est pour cela qu'il est intéressant d'utiliser de grandes focales pour obtenir un paramètre confocal important. Cependant, si cette longueur est trop importante alors

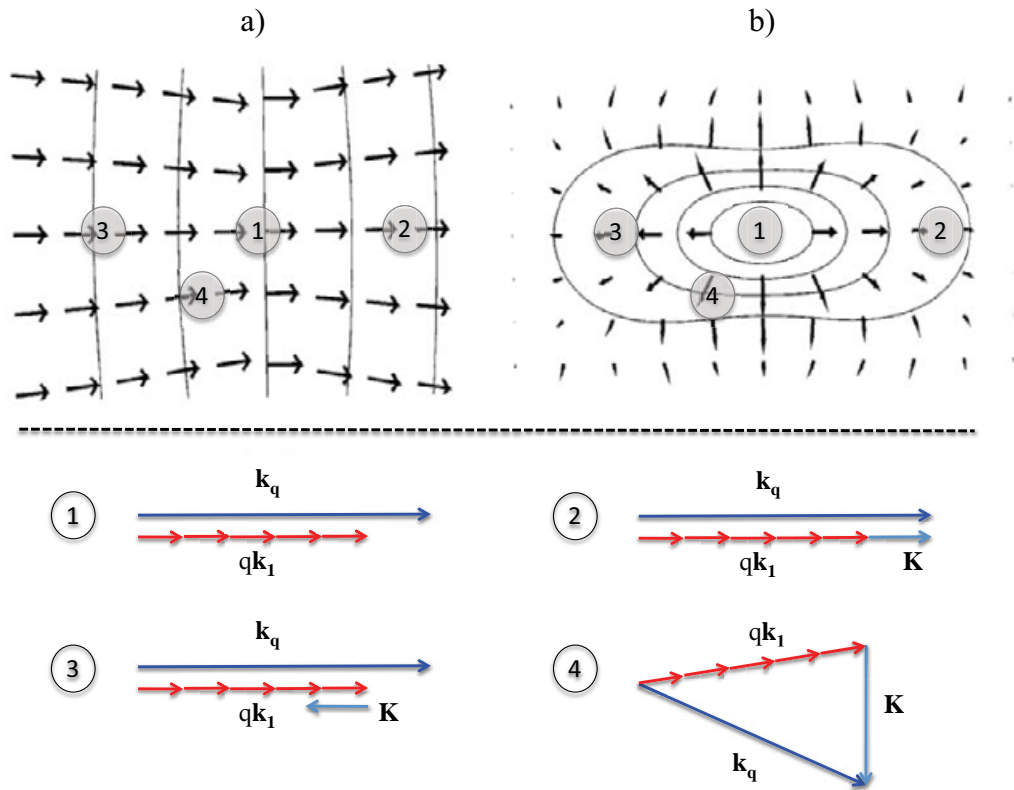


FIGURE F.1: *Distribution spatiale des vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_1$  (a) du fondamental et  $\mathbf{K}$  (b) associé à la phase atomique et accord de phase en différents endroits du milieu d'interaction (①, ②, ③ et ④). Figure issue de [Balcou 97]*

l'accord de phase disparaît. Il existe donc une longueur appelée longueur de cohérence qui correspond à la distance entre deux émetteurs étant en opposition de phase :

$$L_{\text{coh}} = \left| \frac{\pi}{\Delta \mathbf{k}} \right| \quad (\text{F.6})$$

Si la longueur du milieu générateur dépasse cette longueur de cohérence alors le champ macroscopique trouvera des émetteurs en désaccord de phase. En revanche, si l'on arrive à augmenter la longueur de génération sans dépasser cette valeur alors l'amplitude du champ harmonique augmentera.

### Influence des atomes (ou molécules) et des électrons sur l'accord de phase

Les milieux que nous utilisons pour générer des harmoniques sont des milieux relativement denses pour obtenir un signal conséquent. Il faut donc prendre en compte les effets de dispersion dus aux atomes (ou molécules) qui ne participent pas à la génération et également des électrons libres produits par ionisation tunnel.

L'indice du milieu vu par les harmoniques et le champ générateur n'est pas le même cela introduit un désaccord de phase

$$\Delta \mathbf{k}_q^{\text{at}} = \mathbf{k}_q^{\text{at}} - \mathbf{k}_1^{\text{at}} = \frac{q\omega_0 \mathcal{N}^{\text{at}}}{2c} (\alpha_q^{\text{at}} - \alpha_1^{\text{at}}) \mathbf{u}_z \quad (\text{F.7})$$

où  $\alpha_1^{\text{at}} [\text{cm}^3]$  est la polarisabilité statique du milieu,  $\alpha_q^{\text{at}} [\text{cm}^3]$  sa polarisabilité dynamique et  $\mathcal{N}^{\text{at}} [\text{atomes}/\text{cm}^3]$  sa densité. Comme l'énergie associée aux photons harmoniques est supérieure au seuil d'ionisation, ce qui n'est pas le cas des photons du fondamental, alors la valeur de la polarisabilité statique du milieu est positive pour  $\alpha_1^{\text{at}}$  et la polarisabilité dynamique  $\alpha_q^{\text{at}}$  est négative. On a donc  $\Delta \mathbf{k}_q^{\text{at}}$  négatif, le désaccord de phase dû à la dispersion du milieu est dans la direction opposée au vecteur d'onde du champ harmonique  $\mathbf{k}_q^{\text{at}}$ .

Lors de la génération du champ harmonique, une quantité importante des espèces composant le milieu générateur est ionisée. Le désaccord de phase dû aux électrons est prépondérant et est régi par l'équation :

$$\Delta \mathbf{k}_q^{\text{elec}} = \mathbf{k}_q^{\text{elec}} - \mathbf{k}_1^{\text{elec}} = \frac{\omega_p}{2cq\omega_0} (q^2 - 1) \mathbf{u}_z \quad (\text{F.8})$$

avec  $\omega_p$  la fréquence plasma :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 \mathcal{N}^e}{m_e \epsilon_0}} \quad (\text{F.9})$$

où  $\mathcal{N}^e$  est la densité d'électrons libres,  $m_e$  la masse de l'électron,  $e$  sa charge et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Contrairement au cas du désaccord de phase engendré par les espèces non ionisées du milieu, celui ci est positif et donc orienté dans le sens de propagation du laser fondamental.

On remarque donc qu'un désaccord de phase est toujours présent dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé mais celui-ci permet tout de même de créer un champ macroscopique. Il faut par conséquent trouver un compromis entre une densité d'émetteurs suffisante pour créer un signal harmonique important mais pas trop pour induire un désaccord de phase trop grand.

### Influence de l'absorption

Dans un milieu dense, le rayonnement émis va dépendre directement de l'absorption de ce dernier. La zone de génération est définie par la longueur du paramètre confocal  $b$  ( $b = 2Z_R = 2\pi r_{\text{waist}}^2 \lambda$  ou  $Z_R$  est la longueur de Rayleigh voir équation 5.5) où le faisceau est focalisé. Les harmoniques générées dans cette zone peuvent être absorbées par le milieu et ne participent pas à la construction du champ macroscopique. La longueur d'absorption est définie comme étant la longueur où le signal est absorbé d'un facteur  $1/e$ .

$$L_{\text{Abs}}(\lambda) = \frac{1}{\mathcal{N}^{\text{at}} \sigma_{\text{Abs}}} \quad (\text{F.10})$$

où  $\mathcal{N}^{\text{at}}$  et  $\sigma_{\text{Abs}}$  sont la densité atomique et la section efficace d'absorption respectivement.

Si le milieu est trop dense, il va complètement absorber le rayonnement émis, mais si ce dernier ne l'est pas assez alors il n'y aura pas suffisamment d'émetteurs et le signal sera faible. Il a été montré que l'optimum de conversion est atteint pour  $L > 3.L_{\text{Abs}}$  et  $L_{\text{coh}} > 5.L_{\text{Abs}}$  [Constant 99, Mével 00].

## Annexe G

# Trajectoire d'un électron soumis à un champ laser elliptique

Si l'on considère un champ de génération elliptique, où le grand axe principal de l'ellipse est suivant l'axe  $x$  :

$$\mathbf{E} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \varepsilon \sin \omega_0 t \end{pmatrix}_{(x,y)} \quad (\text{G.1})$$

où  $\varepsilon$  est l'ellipticité du champ laser.

Alors l'équation du mouvement d'un électron soumis seulement à ce champ est :

$$\begin{cases} \ddot{x}(t) = \alpha \cos \omega_0 t \\ \ddot{y}(t) = \varepsilon \alpha \sin \omega_0 t \end{cases} \quad (\text{G.2})$$

avec  $\alpha = -eE_0/m$ , où  $e$  est la charge de l'électron,  $E_0$  l'amplitude du champ,  $m$  la masse de l'électron et  $\varphi = \omega_0 t$ . Comme ces équations sont découplées, on peut les résoudre indépendamment l'une de l'autre.

Avec pour conditions initiales une vitesse de l'électron nulle et celui ci placé dans le centre du repère ( $x(\varphi_i) = \dot{x}(\varphi_i) = 0$ ), on obtient :

$$\dot{x}(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega} (\sin \varphi - \sin \varphi_i) \quad (\text{G.3})$$

$$x(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega^2} (\cos \varphi_i - \cos \varphi + (\varphi_i - \varphi) \sin \varphi_i) \quad (\text{G.4})$$

En connaissant la phase d'ionisation  $\varphi_i$  on peut retrouver la phase de recombinaison  $\varphi_r$  grâce à ces équations.

Pour résoudre l'équation différentielle suivant  $y$  les conditions initiales sont les suivantes : l'électron est émis depuis le noyau ( $y(\varphi_i) = 0$ ), il se recombine sur le noyau au même instant  $t_r$  que sur l'axe des  $x$  ( $y(\varphi_r) = 0$ ), et sa vitesse selon cet axe transverse est

nulle à l'ionisation. On obtient donc ces équations :

$$\dot{y}(\varphi) = \frac{\varepsilon\alpha}{\omega} \left( \frac{\sin \varphi_r - \sin \varphi_i}{\varphi_r - \varphi_i} - \cos \varphi \right) \quad (\text{G.5})$$

$$y(\varphi) = \frac{\varepsilon\alpha}{\omega^2} \left( \frac{\sin \varphi_r - \sin \varphi_i}{\varphi_r - \varphi_i} (\varphi - \varphi_i) + (\sin \varphi - \sin \varphi_i) \right) \quad (\text{G.6})$$

La figure G.1 représente la trajectoire d'un électron soumis à un champ laser à 1800 nm pour une ellipticité de  $\varepsilon = 5\%$ <sup>100</sup> et un éclairement de  $I = 0.2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Sur cette figure sont représentées les trajectoires courtes et longues de l'harmonique 37 de la fenchone. La trajectoire longue a une excursion spatiale bien plus importante que la trajectoire courte. On remarque bien sur cette courbe la présence d'une composante latérale de la vitesse (qui augmente avec l'ellipticité).

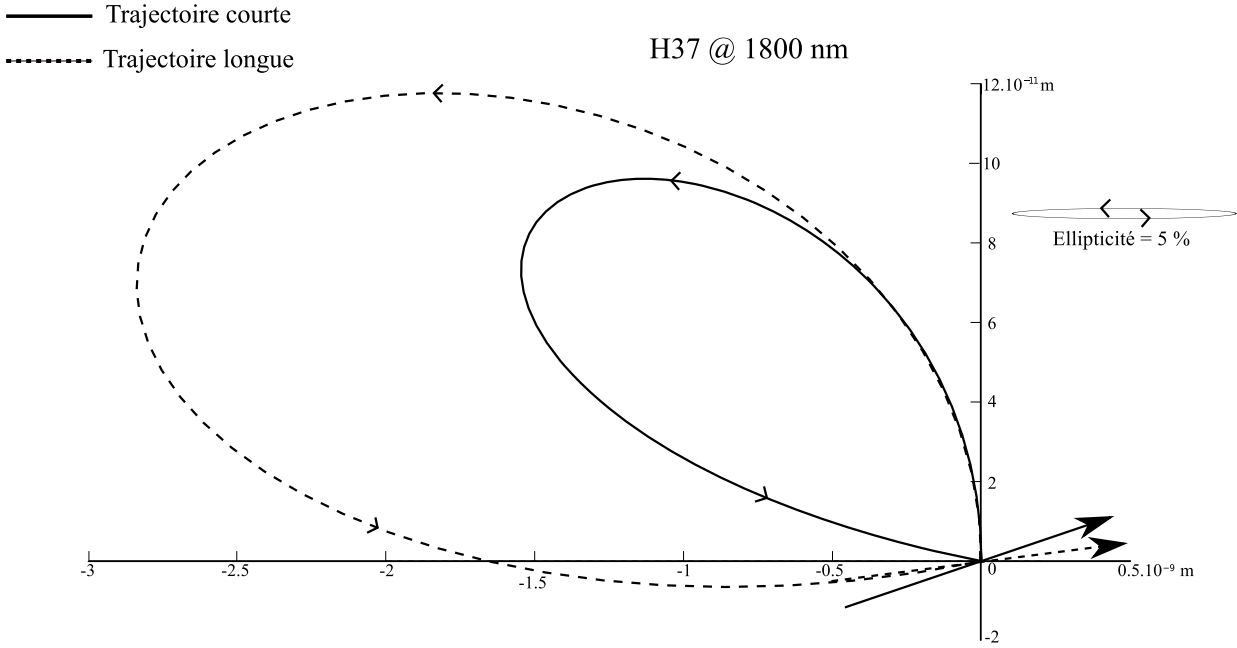


FIGURE G.1: Trajectoires électroniques correspondant à l'harmonique 37 du fondamental à 1800 nm ( $\approx 35 \text{ eV}$ ), avec un éclairement laser de  $I = 0.2 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$  pour une ellipticité de  $\varepsilon = 5\%$ . La molécule considérée à un IP de 8.7 eV. La trajectoire courte est représentée en trait plein et la trajectoire longue en pointillés. Les flèches centrées en zéro représentent la direction du champ à l'instant d'ionisation. (On notera que l'échelle des deux axes est différente)

100. L'ellipticité représentée sur la figure G.1 est à l'échelle. Le rapport entre les deux axes est bien de 5%.

# Table des figures

1	Schéma artistique des différents mécanismes de relaxation d'une molécule imaginaire après une photoexcitation . . . . .	2
1.1	Schéma de la chaîne laser du LCAR . . . . .	10
1.2	Amplification paramétrique optique d'un signal . . . . .	13
1.3	Accord de phase en géométrie non-colinéaire et conservation de l'énergie pour la génération de fréquence . . . . .	14
1.4	Courbes d'accord de phase de type I dans le BBO pour différentes géométries . . . . .	15
1.5	Géométrie visant à optimiser le recouvrement entre les vitesses de groupes de la pompe et du signal . . . . .	16
1.6	Schéma récapitulatif du NOPA à trois étages d'amplification du LCAR . . . . .	17
1.7	Schéma expliquant la sélection du signal amplifié grâce au délai ajustable du 400nm . . . . .	18
1.8	Spectres issus du NOPA . . . . .	18
1.9	Schéma compresseur à prismes . . . . .	19
1.10	Première expérience d'imagerie d'ions . . . . .	21
1.11	Première expérience d'imagerie de vecteurs vitesses . . . . .	22
1.12	Effet des lentilles électrostatiques sur la focalisation, depuis [Eppink 97] . . . . .	22
1.13	Schéma récapitulatif des différentes étapes de la prise de données avec un imageur de vecteurs vitesses . . . . .	24
1.14	Schéma de l'imageur de vecteurs vitesses . . . . .	25
1.15	Schéma de l'expérience du LCAR . . . . .	26
1.16	Schéma des images collectées lorsque l'on défocalise l'imageur de vecteurs vitesses pour l'alignement . . . . .	28
1.17	Courbe de calibration réalisées dans le Xe . . . . .	29
2.1	Courbe de potentiel de CH <sub>3</sub> I depuis [Alekseyev 07] . . . . .	32
2.2	Spectre d'absorption de CH <sub>3</sub> I . . . . .	33
2.3	Courbe de potentiel de la band B de CH <sub>3</sub> I depuis [Alekseyev 11] . . . . .	34
2.4	Schéma du montage optique pour l'étude de la bande B-6s[2] . . . . .	35
2.5	Schéma des différents états électroniques, des limites de dissociation et des seuils d'ionisation rencontrés après l'excitation de B-6s[2] 0 <sub>g</sub> <sup>0</sup> . . . . .	36
2.6	Signal d'ions en fonction du délai après l'excitation de B-6s[2] 0 <sub>g</sub> <sup>0</sup> . . . . .	37
2.7	Statistique du temps de décroissance du premier état de Rydberg en fonction de la longueur d'onde d'ionisation . . . . .	38

2.8	Signal de photoélectrons à 1 couleur en fonction de l'énergie de liaison . . . .	39
2.9	Spectre de photoélectrons de $\text{CH}_3\text{I}^+$ ionisé par un rayonnement VUV . . . .	41
2.10	Ionisation $\text{CH}_3\text{I}$ à 403 nm depuis [Dobber 93] . . . . .	41
2.11	Spectre photoélectrons 2 couleurs 1+1' . . . . .	44
2.12	Modes normaux de $\text{CH}_3\text{I}^+$ . . . . .	45
2.13	Spectre photoélectrons 2 couleurs 1+2' . . . . .	48
2.14	Spectre photoélectrons 2 couleurs 1+2' en fonction du temps . . . . .	49
2.15	Schéma des différents états électroniques de Rydberg mis en jeu dans le processus de double excitation . . . . .	50
2.16	Signal de photoélectrons à 2 couleurs en fonction du délai. . . . .	52
3.1	Spectre REMPI 2+1 $\text{CH}_3$ . . . . .	56
3.2	Niveaux d'énergie mis en jeu dans l'ionisation des fragments . . . . .	57
3.3	Signaux d'ions du parent et des fragments . . . . .	58
3.4	Images des fragment I et $\text{CH}_3$ à 8 ps . . . . .	60
3.5	Schéma d'excitation de $\text{CH}_3\text{I}$ et d'ionisation de l'iode et de $\text{CH}_3$ . . . . .	62
3.6	Autocalibration à l'aide des fragments de $\text{CH}_3$ . . . . .	64
3.7	Distribution en énergie des fragments dans le référentiel du centre de masse . . . . .	65
3.8	Distribution angulaire de l'iode à un délai pompe-sonde de 8 ps . . . . .	66
3.9	Ajustement de la distribution vibrationnelle de $\text{CH}_3$ . . . . .	67
3.10	Ajustement de la distribution vibrationnelle de $\text{CH}_3$ depuis [Gitzinger 10] . . . . .	68
3.11	Dépendances temporelles des images des fragments, temps de montée . . . . .	70
3.12	Energie de translation des fragments d'iode éjectés avec un angle de $20^\circ$ par rapport à l'axe de polarisation du laser en fonction du temps . . . . .	71
3.13	Paramètre d'anisotropie, ainsi que période de rotation de $\text{CH}_3\text{I}$ en fonction de la température rotationnelle du jet moléculaire. . . . .	75
3.14	Temps de montée du fragment de méthyle en fonction de la polarisation de la sonde . . . . .	76
3.15	Courbes de potentiels de l'ions $\text{CH}_3\text{I}^+$ . . . . .	78
4.1	Formule développée du tetrathiafulvalène . . . . .	81
4.2	Spectre de photoélectrons de TTF depuis [Lichtenberger 90] . . . . .	82
4.3	Spectre d'absorption de TTF dans l'acetonitrile à température ambiante . . . . .	83
4.4	Schéma du dispositif optique pour l'étude de la relaxation électronique TTF . . . . .	85
4.5	Diagramme schématique des états électroniques mis en jeu dans l'étude de la dynamique de relaxation du TTF . . . . .	86
4.6	Signaux d'ions parents collectés en fonction du temps et de la longueur d'onde d'excitation . . . . .	87
4.7	Signaux d'ions de $\text{TTF}_2^+$ , $\text{TTF}^+$ et des fragments $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_2^+$ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2^+$ et $\text{S}^+$ collectés en fonction du temps pour une longueur d'onde d'excitation de 317 nm . . . . .	90
4.8	Image et intensité du signal en fonction de l'énergie de translation dans le centre de masse de $\text{TTF}^+$ . . . . .	92
4.9	Représentation probable de la géométrie de $\text{TTF}_2$ ainsi que de la brisure de la liaison C-C de la molécule $(\text{TTF})_2$ . . . . .	93



5.1	Spectre caractéristique d'harmoniques générées dans l'argon . . . . .	97
5.2	Représentation d'un spectre caractéristique d'harmoniques d'ordre élevé . . . . .	98
5.3	Modèle à trois étapes . . . . .	100
5.4	Schéma du potentiel coulombien sans et avec champ électrique . . . . .	101
5.5	Ionisation tunnel depuis des orbitales moléculaires . . . . .	103
5.6	Trajectoires des électrons après ionisation . . . . .	104
5.7	Energie cinétique accumulée dans le continuum par l'électron en fonction du temps en fs ou de la phase du laser . . . . .	106
5.8	Séparation des trajectoires selon l'axe vertical z . . . . .	109
5.9	Représentation d'une harmonique $q$ sur le détecteur . . . . .	110
5.10	Spectre harmonique généré dans l'argon à 1830 nm . . . . .	112
5.11	Schéma des expériences initiées par le projet HarMoDyn . . . . .	114
6.1	Section efficace totale de photoionisation de l'argon . . . . .	118
6.2	Schéma des différents éléments caractéristiques de la chaîne Aurore du CELIA . . . . .	120
6.3	Cellule de gaz . . . . .	121
6.4	Montage expérimental pour la mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique généré dans l'argon . . . . .	123
6.5	Spectre harmonique de l'argon à 1830 nm sans filtrage ni traitement numérique . . . . .	125
6.6	Simulation de l'effet du non filtrage de l'ordre 2 sur le spectre harmonique collecté . . . . .	125
6.7	Spectre harmonique généré dans l'argon à 1830 nm avec filtre d'aluminium . . . . .	126
6.8	Transmission mesurée du filtre d'aluminium en fonction de l'énergie des harmoniques comparée aux données CXRO . . . . .	127
6.9	Spectre harmonique filtré et traité généré à 1830 nm dans l'argon . . . . .	128
6.10	Spectres générés dans l'argon à 1830 nm avec des énergies allant de 400 à 600 $\mu\text{J}$ . . . . .	129
6.11	Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de l'éclairement (sans filtrage du second ordre avec le filtre en aluminium) . . . . .	130
6.12	Position du minimum du spectre harmonique généré en fonction de la longueur d'onde de génération (1800 -1980 nm) . . . . .	131
6.13	Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de la position longitudinale du foyer . . . . .	132
6.14	Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction du diamètre du faisceau générateur . . . . .	133
6.15	Position du minimum du spectre harmonique généré à 1830 nm en fonction de la pression . . . . .	133
6.16	Intégrales radiales $I_{k,0}$ et $I_{k,2}$ en fonction de l'énergie cinétique de photo-électrons . . . . .	136
6.17	Comparaison du calcul de la section efficace de photoionisation obtenue en utilisant le modèle des ondes planes et des ondes de diffusion avec l'expérience . . . . .	137
6.18	Schéma de la génération d'harmoniques depuis une orbitale de type p . . . . .	139

6.19	Module au carré de l'élément de matrice de recombinaison et section efficace totale de photoionisation en fonction de l'énergie de photon (XUV) ou (émis + IP) . . . . .	139
6.20	Probabilité de recollision et signal harmonique en fonction de l'énergie de photon . . . . .	141
6.21	Densité d'électrons recombinants en fonction de l'énergie et du type de trajectoires . . . . .	142
6.22	Signal harmonique en fonction de l'énergie et du type de trajectoires . . . . .	142
6.23	Spectre harmonique de l'argon, comparaison entre le modèle et l'expérience	143
7.1	Dispositif expérimental pour la génération d'harmoniques dans la fenchone	148
7.2	Schéma décrivant le contrôle de l'ellipticité du champ de génération et de la mesure de la polarisation du rayonnement harmonique . . . . .	149
7.3	Vue de la HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) des différentes molécules étudiées dans ce chapitre . . . . .	149
7.4	Photo de la chambre contenant de détection le polariseur constitué de trois miroirs en argent non traités . . . . .	151
7.5	Courbe de réflectivité après réflexion sur 3 miroirs Ag non traités avec un angle d'incidence de 42, 59 et 79° en fonction de l'énergie de photon incident.	151
7.6	Intensité normalisée transmise en fonction de l'angle de polarisation $\theta_p$ . . . . .	153
7.7	Signal harmonique de la fenchone à 800 et 1800 nm . . . . .	154
7.8	Signal de spectre harmonique en fonction de l'ordre harmonique . . . . .	155
7.9	Intensité du signal harmonique total en fonction de l'ellipticité pour les énantiomères de la fenchone . . . . .	156
7.10	Ellipticité maximisant le signal en fonction de l'ordre harmonique . . . . .	157
7.11	Loi de Malus : évolution du signal en fonction de l'angle de polarisation et de l'ellipticité dans l'éthanol . . . . .	158
7.12	Direction de polarisation des l'harmoniques 35, 37 et 39 produites dans l'éthanol et l'acétone en fonction de l'ellipticité du champ laser de génération	159
7.13	Différence de la direction de polarisation de l'harmonique 35, 37 et 39 produites dans la fenchone (+) et (-) en fonction de l'ellipticité . . . . .	159
7.14	Spectres harmoniques en fonction de l'alignement moléculaire dans N <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> et de l'ellipticité laser . . . . .	160
8.1	Courbes de potentiel de NO <sub>2</sub> , en fonction de l'angle de déformation et d'élongation . . . . .	168
8.2	Géométrie de NO <sub>2</sub> et définition des axes $x$ , $y$ et $z$ . . . . .	169
8.3	Schéma de principe du réseau d'excitation . . . . .	170
8.4	Représentation des populations de molécules excitées et non excitées . . . . .	170
8.5	Schéma du montage expérimental . . . . .	172
8.6	Procédure visant à recouvrir temporellement et spatialement les impulsions pompe et sonde réalisée dans l'argon . . . . .	174
8.7	Images de spectres harmoniques issues du réseau transitoire d'excitation dans NO <sub>2</sub> à délais négatif, nul et positif . . . . .	175
8.8	Réseau sinusoïdale saturé . . . . .	176

8.9	Description du champ lointain issu d'un réseau transitoire d'excitation sinusoidal saturé en champ proche . . . . .	176
8.10	Spectres d'excitation aux alentours de 400 nm . . . . .	177
8.11	Dynamique picoseconde dans les harmoniques 15, 17 et 19 . . . . .	180
8.12	Intensité harmonique normalisée de H15, H17 et H19, pour l'ordre 0 et 1 . . . . .	184
8.13	Intensité harmonique normalisée de H17, H19 et H21, pour l'ordre 1 et 2 . . . . .	184
8.14	Signal de l'harmonique 17 en fonction du temps . . . . .	185
8.15	Schéma des différentes ionisations possibles (flèches) depuis [Arasaki 10] . . . . .	186
8.16	Schéma de la propagation du paquet d'ondes électronique. Réalisé à partir des calculs de [Arasaki 07] . . . . .	187
8.17	Courbes représentant l'angle $\widehat{\text{O-N-O}}$ de la molécule en fonction du temps et l'angle en fonction du $\text{IP} \times \tau$ . Ceci en suivant la population diabatique de l'état ${}^2B_2$ . Depuis [Arasaki 07, Arasaki 10] . . . . .	188
8.18	Simulation de la génération de l'harmonique 17 dans les ordres 0 et 1 de $\text{NO}_2$ excité à 403 nm . . . . .	190
8.19	Population diabatique de l'état ${}^2B_2$ en fonction du temps après une excitation à 403 nm par une impulsion de 8 fs, depuis [Arasaki 07] . . . . .	191
B.1	Schéma de la géométrie du problème . . . . .	203
B.2	Transformation d'Abel . . . . .	204
C.1	Représentation de la distribution angulaire en fonction de l'angle $\theta$ par rapport à la polarisation du laser. Pour $\beta = 2$ distribution parallèle, et $\beta = -1$ distribution perpendiculaire . . . . .	208
E.1	Phase de l'harmonique 19 générée dans l'argon en fonction de l'éclairement laser . . . . .	213
E.2	Partie réelle des instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'ordre harmonique calculées avec le modèle semi-classique et le modèle de Lewenstein . . . . .	214
F.1	Distribution spatiale des vecteurs d'onde $\mathbf{k}_1$ du fondamental et $\mathbf{K}$ associé à la phase atomique et accord de phase en différents endroits du milieu d'interaction . . . . .	217
G.1	Trajectoires électroniques correspondant à l'harmonique 37 du fondamental à 1800 nm ( $\approx 35$ eV), avec un éclairement laser de $I = 0.2 \cdot 10^{14}$ W/cm <sup>2</sup> pour une ellipticité de $\varepsilon = 5\%$ . . . . .	220



# Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques de la chaîne laser femtoseconde utilisée au LCAR . . . . .	10
2.1	Energie des différentes transitions vers l'état de Rydberg B-6s[2] . . . . .	32
2.2	Paramètres $\beta$ des spectres de photoélectrons à 1 couleur . . . . .	43
2.3	Paramètres $\beta$ des spectres de photoélectrons à 2 couleurs 1+1' . . . . .	47
2.4	Paramètres $\beta$ des spectres de photoélectrons à 2 couleurs 1+2' . . . . .	47
3.1	Longueur d'onde du REMPI 2+1 CH <sub>3</sub> . . . . .	57
3.2	Table de caractère du groupe $C_{3v}$ . . . . .	60
3.3	Dépendances temporelles extraites des différents ajustements de la figure 3.3 et figure 3.11 . . . . .	63
3.4	Distribution vibrationnelle de l'iode et CH <sub>3</sub> . . . . .	68
4.1	Tableau récapitulatif de l'identification des états excités de TTF autour à 303 et 317 nm . . . . .	83
4.2	Tableau récapitulatif des temps de décroissance $T_e$ TTF <sup>+</sup> et (TTF) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , de montée $T_r$ de C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup> et S <sup>+</sup> . . . . .	89
5.1	Effet de l'augmentation de la longueur d'onde de génération sur différents paramètres de la génération . . . . .	111
8.1	Tableau récapitulatif des temps de dissociation $\tau$ calculés à partir des courbes d'ajustements de la figure 8.11 . . . . .	182
8.2	Probabilité d'ionisation tunnel en fonction des transition et des géométries moléculaires . . . . .	188



# Bibliographie

- [Alekseyev 07] Aleksey. B. Alekseyev, Heinz-Peter. Liebermann, Robert. J. Buenker & Sergei. N. Yurchenko. *An ab initio study of the CH<sub>3</sub>I photodissociation. I. Potential energy surfaces.* J. Chem. Phys., vol. **126**, no. 23, page 234102, 2007.
- [Alekseyev 11] Aleksey B. Alekseyev, Heinz-Peter Liebermann & Robert J. Buenker. *Ab initio configuration interaction study of the B- and C-band photodissociation of methyl iodide.* J. Chem. Phys., vol. **134**, no. 4, pages 044303–8, 2011.
- [Allard 02] E. Allard, J. Cousseau, J. Orduna, J. Garin, H. X. Luo, Y. Araki & O. Ito. *Photoinduced electron-transfer processes in c-60-tetrathiafulvalene dyads containing a short or long flexible spacer.* Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **4**, pages 5944–5951, 2002.
- [Altucci 98] C. Altucci, C. Delfin, L. Roos, M. B. Gaarde, A. L’Huillier, I. Mercer, T. Starczewski & C.-G. Wahlstrom. *Frequency-resolved time-gated high-order harmonics.* Phys. Rev. A, vol. **58**, no. 5, pages 3934–3941, 1998.
- [Andreu 01] R. Andreu, J. Garin & J. Orduna. *Electronic absorption spectra of closed and open-shell tetrathiafulvalenes : the first time-dependent density-functional study.* Tetrahedron, vol. **57**, pages 7883–7892, 2001.
- [Antoine 96] P. Antoine, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics.* Phys. Rev. Lett., vol. **77**, no. 7, pages 1234–1237, 1996.
- [Antoine 97] Philippe Antoine, Bertrand Carré, Anne L’Huillier & Maciej Lewenstein. *Polarization of high-order harmonics.* Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 2, pages 1314–1324, 1997.
- [Arasaki 07] Yasuki Arasaki & Kazuo Takatsuka. *Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO<sub>2</sub> conical intersection.* Chem. Phys., vol. **338**, page 275, 2007.
- [Arasaki 10] Yasuki Arasaki, Kazuo Takatsuka, Kwanghsi Wang & Vincent Mckoy. *Time resolved photoelectron spectroscopy through a conical intersection in NO<sub>2</sub>.* J. Chem. Phys., vol. **132**, page 124307, 2010.
- [Ashfold 06] Michael. N. R. Ashfold, N. Hendrik. Nahler, Andrew. J. Orr-Ewing, Olivier. P. J. Vieuxmaire, Rache.l L. Toomes, Theofanis. N. Kitso-poulos, Ivan. Anton. Garcia, Dmitri. A. Chestakov, Shiou-Min. Wuc

- & David. H. Parker. *Imaging the dynamics of gas phase reactions*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **8**, pages 26–53, 2006.
- [Augst 89] S. Augst, D. Strickland, D. Meyerhofer and S. Chin & J. Eberly. *Tunneling ionization of noble gases in a high intensity laser field*. Phys. Rev. Lett., vol. **63**, page 2212, 1989.
- [Bae 08] Yong Jin Bae & Myung Soo Kim. *Rotational state selection of a CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> ion beam using vacuum ultraviolet–mass-analyzed threshold ionization spectroscopy : Characterization using photodissociation spectroscopy*. J. Chem. Phys., vol. **128**, no. 12, page 124324, 2008.
- [Bailey 98] Jeremy. Bailey, Antonio. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, Alan. McCall, Stuart. Clark, Francois. Ménard & Motohide. Tamura. *Circular Polarization in Star-Formation Regions : Implications for Biomolecular Homochirality*. Science, vol. **281**, page 672, 1998.
- [Baker 06] S. Baker, J. S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. A. Smith, C. C. Chirila, M. Lein, J. W. G. Tisch & J. P. Marangos. *Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale*. Science, vol. **312**, pages 424–427, 2006.
- [Balavoine 74] G. Balavoine, A. Moradpour & H. B. Kagan. *Preparation of Chiral Compounds with High Optical Purity by Irradiation with Circularly Polarized Light, a Model Reaction for the Prebiotic Generation of Optical Activity*. J. Am. Chem. Soc., vol. **96**, page 5152, 1974.
- [Balcou 97] Ph. Balcou, P. Salieres, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 4, pages 3204–3210, 1997.
- [Baronavski 98] A. P. Baronavski & J. C. Owrutsky. *Vibronic dependence of the B-tilde state lifetimes of CH<sub>3</sub>I and CD<sub>3</sub>I using femtosecond photoionization spectroscopy*. J. Chem. Phys., vol. **108**, no. 9, pages 3445–3452, 1998.
- [Batsanov 95] Andrei S. Batsanov, Martin R. Bryce, Julie N. Heaton, Adrian J. Moore, Peter J. Skabara, Judith A. K. Howard, Enrique Orti, Pedro M. Viruela & Rafael Viruela. *New Functionalized Tetrathiafulvalenes : X-Ray Crystal Structures and Physico-chemical Properties of TTF-C(O)NMe<sub>2</sub> and TTF-C(O)-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> : A Joint Experimental and Theoretical Study*. J. Mater. Chem., vol. **5**, pages 1689–1695, 1995.
- [Berlinsky 74] A.J. Berlinsky, J.F. Carolan & L. Weiler. *Photoelectron spectrum ; and electronic structure of tetrathiofulvalene (ttf)*. Can. J. Chem., vol. **52**, pages 3373–3377, 1974.
- [Bertrand 11] J. B. Bertrand, H. J. Woerner, H.-C. Bandulet, E. Bisson, M. Spanner, J.-C. Kieffer, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *Ultrahigh-Order Wave Mixing in Noncollinear High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., page 023001, 2011.
- [Black 88] John. F. Black & Ivan. Powis. *Photofragment investigations of the 280 nm photodissociation of methyl iodide using rempii atom detection*. Chemical Physics, vol. **125**, no. 2-3, pages 375–388, 1988.



- [Blanchet 08] Valérie Blanchet, Kevin Raffael, Giorgio Turri, Béatrice Chatel, Bertrand Girard, Ivan Anton Garcia, Iain Wilkinson & Benjamin J. Whittaker. *Time-dependent photoionization of azulene : Competition between ionization and relaxation in highly excited states*. J. Chem. Phys., vol. **128**, page 164318, 2008.
- [Blanchet 09] Valérie. Blanchet, Peter. C. Samartzis & Alec. M. Wodtke. *UV photodissociation of methyl bromide and methyl bromide cation studied by velocity map imaging*. J. Chem. Phys., vol. **130**, no. 3, page 034304, 2009.
- [Bodi 09] Andras Bodi, Nicholas S. Shuman & Tomas Baer. *On the ionization and dissociative photoionization of iodomethane : a definitive experimental enthalpy of formation of CH<sub>3</sub>I*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **11**, no. 46, pages 11013–11021, 2009. 10.1039/b915400k.
- [Bonner 91] William. A. Bonner. *The origin and amplification of biomolecular chirality*. Orig. Life Evol. Biosph., vol. **21**, pages 59–111, 1991.
- [Bonner 95] William. A. Bonner. *Chirality and life*. Orig. Life Evol. Biosph., vol. **25**, pages 175–190, 1995.
- [Brenna 03] Elisabetta. Brenna, Claudio. Fuganti & Stefano. Serra. *Enantioselective perception of chiral odorants*. Tetrahedron : Asymmetry, vol. **14**, pages 1–42, 2003.
- [Breslow 06] Ronald. Breslow & Mindy. S. Levine. *Partial transfer of enantioselective chiralities from ?-methylated amino acids, known to be of meteoritic origin, into normal amino acids*. Tetrahedron Letters, vol. **47**, pages 1809–1812, 2006.
- [Budil 93] K. S. Budil, P. Salieres, M. D. Perry & Anne L’Huillier. *Influence of ellipticity on harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **48**, no. 5, pages R3437–R3440, 1993.
- [Burnett 77] N. H. Burnett, H. A. Baldis, M. C. Richardson & G. D. Enright. *Harmonic-Generation in CO<sub>2</sub>-laser target interaction*. Appl. Phys. Lett., vol. **31**, no. 3, pages 172–174, 1977.
- [Busch 72] George E. Busch & Kent R. Wilson). *Triatomic Photofragment Spectra. I. Energy Partioning in NO<sub>2</sub> Photodissociation*. J. Chem. Phys., vol. **56**, page 3626, 1972.
- [Cerullo 03] Giulio Cerullo & Sandro De Silvestri. *Ultrafast optical parametric amplifiers*. Rev. Sc. Instr., vol. **74**, page 1, 2003.
- [Chan 92] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton & C. E. Brion. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution : the photoabsorption of argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. A, vol. **46**, page 149, 1992.
- [Chandler 87] D. W. Chandler & P. L. Houston. *Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization*. J. Chem. Phys., vol. **87**, 1987.

- [Chang 97] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **79**, no. 16, pages 2967–2970, 1997.
- [Chen 01] Jun. Chen, Linsen. Peia, Jinian. Shua, Congxiang. Chen, Xingxiao. Ma, Liusi. Shenb & Yunwu. Zhang. *VUV photoionization of  $(CH_3I)_n$  ( $n=1-4$ ) molecules*. Chem. Phys. Lett., vol. **345**, no. 1-2, pages 57–64, 2001.
- [Coffen 71] D.L. Coffen, J.Q. Chambers, D.R. Williams, P.E. Garrett & N.D. Canfield. *Tetrathioethylenes*. J. Am. Chem. Soc., vol. **93**, pages 2258–2268, 1971.
- [Coleman 73] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito & A. J. Heeger. *Superconducting fluctuations and the peierls instability in an organic solid*. Solid State Com., vol. **12**, pages 1125–1132, 1973.
- [Constant 97] Éric Constant. *Champs laser intenses ultracourts : Application a la mesure et création d'impulsions attosecondes et a l'imagerie de paquets d'ondes moléculaires par explosion coulombienne*. PhD thesis, Faculté des Sciences de l'Université de Sherbrooke (Canada), 1997.
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Phys. Rev. Lett., vol. **82**, no. 8, pages 1668–1671, Feb 1999.
- [Continetti 88] R. E. Continetti, B. A. Balko & Y. T. Lee. *Symmetric stretch excitation of CH in the 193.3 nm photolysis of CH<sub>3</sub>I*. J. Chem. Phys., vol. **89**, no. 5, pages 3383–3384, 1988.
- [Cooper 62] J. W. Cooper. *Photoionization from outer atomic subshells. A model study*. Phys. Rev., vol. **128**, page 681, 1962.
- [Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **71**, no. 13, page 1994, 1993.
- [Corkum 94] P. B. Corkum, N. H. Burnett & M. Y. Ivanov. *Subfemtosecond pulses*. Opt. Lett., vol. **19**, page 1870, 1994.
- [Cronin 97] John. R. Cronin & Sandra. Pizzarello. *Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids*. Science, vol. **275**, pages 951–955, 1997.
- [Dagata 86] J. A. Dagata, W. S. Felps & S. P. McGlynn. *Spin uncoupling in the 6s Rydberg states of methyl iodide. Rotational subband structure in one-photon absorption*. J. Chem. Phys., vol. **85**, no. 5, pages 2483–2488, 1986.
- [Darquié 10] Benoit Darquié, Clara. Stoeffler, Alexander. Shelkovnikov, Christophe. Daussy, Anne. Amy-Klein, Christian. Chardonnet, Samia. Zrig, Laure. Guy, Jeanne. Crassous, Pascale. Soulard, Pierre. Asselin, Thérèse. R. Huet, Peter. Schwerdtfeger, Radovan. Bast & Trond. Saue.

- Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy.* Chirality (special issue), vol. **22**, pages 870–884, 2010.
- [Delone 91] N. B. Delone & V. P. Krainov. *Energy and angular electron spectra for the tunnel ionization of atoms by strong low-frequency radiation.* J. Opt. Soc. Am. B, vol. **8**, page 1207, 1991.
- [Demiralp 97] E. Demiralp & W. A. Goddard. *Structure and Energetics Study of Tetrathiafulvalene-Based Donors of Organics Superconductors.* J. Phys. Chem. A, vol. **101**, pages 8128–8131, 1997.
- [Dobber 93] M. R. Dobber, W. J. Buma & C. A. de Lange. *Resonance enhanced multiphoton ionization photoelectron spectroscopy on nanosecond and picosecond time scales of Rydberg states of methyl iodide.* J. Chem. Phys., vol. **99**, no. 2, pages 836–853, 1993.
- [Doumy 09] G. Doumy, J. Wheeler, C. Roedig, R. Chirla, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Attosecond Synchronization of High-Order Harmonics from Midinfrared Drivers.* Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 093002, 2009.
- [Edelstein 84] Jerry Edelstein, Michael C. Hettrick, Stanley Mrowka, Patrick Jelinski & Christopher Martin. *Extreme UV measurements of a varied line-space Hitachi reflection grating : efficiency and scattering.* Applied Optics, vol. **23**, page 3267, 1984.
- [Eden 07] S. Eden, P. Lima-Vieira, S. V. Hoffmann & N. J. Mason. *VUV spectroscopy of CH<sub>3</sub>Cl and CH<sub>3</sub>I.* Chemical Physics, vol. **331**, no. 2-3, pages 232–244, 2007.
- [Eland 76] J. H. D. Eland, R. Frey, A. Kuestler, H. Schulte & B. Brehm. *Unimolecular dissociations and internal conversions of methyl halide ions.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, vol. **22**, no. 1-2, pages 155–170, 1976. doi : DOI : 10.1016/0020-7381(76)80116-7.
- [Engel 97] M. H. Engel & S. A. Macko. *Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite.* Nature, vol. **389**, pages 265–268, 1997.
- [Engler 77] E. M. Engler, B. A. Scott, S. Etemad, T. Penney & V. V. Patel. *Organic alloys : synthesis and properties of solid solutions of tetraselenafulvalene-tetracyano-p-quinodimethane (tsef-tcnq) and tetrathiafulvalenetetracyano-p-quinodimethane (ttf-tcnq).* J. Am. Chem. Soc., vol. **99**, pages 5909–5916, 1977.
- [Eppink 97] A. Eppink & D. Parker. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen.* Rev. Sci. Instrum., vol. **68**, page 3477, 1997.
- [Eppink 98] T. J. B. Eppink & H. Parker David. *Methyl iodide A-band decomposition study by photofragment velocity imaging.* J. Chem. Phys., vol. **109**, no. 12, pages 4758–4767, 1998.

- [Fabian 01] Jurgen Fabian. *Electronic excitation of sulfur-organic compounds – performance of time-dependant density functional theory*. Theor. Chem. Acc., vol. **106**, pages 199–217, 2001.
- [Farrell 11] J. P. Farrell, L. S. Spector, B. K. McFarland, P. H. Bucksbaum, M. Guehr, M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Influence of phase matching on the Cooper minimum in Ar high-order harmonic spectra*. Phys. Rev. A, vol. **83**, page 023420, 2011.
- [Ferraris 73] John. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka & J. H. Perlstein. *Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex*. J. Am. Chem. Soc., vol. **95**, pages 948–949, 1973.
- [Ferry 88] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. J. Phys. B, vol. **21**, page L31, 1988.
- [Finlayson-Pitts 99] B. J. Finlayson-Pitts & J. N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere : Theory, experiments, and applications*, volume 1. First Edition Academic New York, 1999.
- [Fu 05] H. B. Fu, Y. J. Hu & E. R. Bernstein. *IR/UV double resonant spectroscopy of the methyl radical : Determination of  $\beta$  in the 3pz Rydberg state*. J. Chem. Phys., vol. **123**, page 234307, 2005.
- [Fuss 01] W. Fuss, W. E. Schmid & S.A. Trushin. *Ultrafast electronic relaxation of s-trans-butadiene*. Chem. Phys. Lett., vol. **342**, pages 91–98, 2001.
- [Fuss 04] W. Fuss, C. Kosmidis, W. E. Schmid & S.A. Trushin. *The lifetime of the perpendicular minimum of cis-stilbene observed by dissociative intense-laser field ionization*. Chem. Phys. Lett., vol. **385**, pages 423–430, 2004.
- [Gaarde 99] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, Ph. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander & A. L’Huillier. *Spatiotemporal separation of high harmonic radiation into two quantum path components*. Phys. Rev. A, vol. **59**, no. 2, pages 1367–1373, 1999.
- [Gardiner 99] W. C. Gardiner. *Gas-phase combustion chemistry*. Springer, 1999.
- [Gilchrist 08] A. Gilchrist, G. Hancock, R. Peverall, G. Richmond, G. A. D. Ritchie & S. Taylor. *Methyl Iodide Photodissociation at 193 nm : The I(2P<sub>1/2</sub>) Quantum Yield*. J. Phys. Chem. A, vol. **112**, no. 20, pages 4531–4536, 2008.
- [Gitzinger 10] G. Gitzinger, M. E. Corrales, V. Loriot, G. A. Amaral, R. de Nalda & L. Banares. *A femtosecond velocity map imaging study on B-band predissociation in CH<sub>3</sub>I. I. The band origin*. J. Chem. Phys., vol. **132**, no. 23, page 234313, 2010.
- [Goss 81] S. P. Goss, D. C. McGilvery, J. D. Morrison & D. L. Smith. *The photodissociation of some alkyl iodide cations*. J. Chem. Phys., vol. **75**, no. 4, pages 1820–1828, 1981.

- [Goulielmakis 08] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz & U. Kleineberg. *Single-Cycle Nonlinear Optics*. Science, vol. **320**, page 1614, 2008.
- [Haessler 10] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb & P. Salières. *Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets*. Nature Physics, vol. **6**, pages 200–206, 2010.
- [Hamard 10] J. B. Hamard, R. Cireasa, B. Chatel & V. Blanchet. *Quantum Interference in NO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. A, vol. **114**, pages 3167–3175, 2010.
- [Harada 99] T. Harada, K. Takahashi, H. Sakuma & A. Osyczka. *Optimum design of a grazing-incidence flat-field spectrograph with a spherical varied-line-space grating*. Applied optics, vol. **38**, pages 2743–2748, 1999.
- [Hargittaia 94] Istvan. Hargittaia, Jon. Brunvoll, Maria. Kolonits & Vladimir Khodorkovsky. *Tetrathiafulvalene : gas-phase molecular structure from electron diffraction*. J. Mol. Struct., vol. **317**, pages 273–277, 1994.
- [Heiser 96] F. Heiser, O. Gelbner, U. Hergenahn, J. Viehhaus, K. Wieliczek, N. Saito & U. Becket. *Photoelectron spectroscopy on oriented molecules*. J. Elec. Spect. Rel. Phen., vol. **79**, pages 415–417, 1996.
- [Heyl 11] C. M. Heyl, J. Guedde, U. Hofer & A. Li<sub>2</sub>Huillier. *Spectrally Resolved Maker Fringes in High-Order Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **107**, page 033903, 2011.
- [Higuet 10] Julien Higuet. *Etudes structurales et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d’harmoniques d’ordre élevé*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2010.
- [Higuet 11] J. Higuet, H. Ruf, N. Thiré, R. Cireasa, E. Constant, E. Cormier, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, B. Pons, Y. Mairesse & B. Fabre. *High-order Harmonic Spectroscopy of the Cooper Minimum in Argon : Experimental and Theoretical Study*. Phys. Rev. A, vol. **83**, no. 0, page 053401, 2011.
- [Hu 08] Changjin Hu, Shixin Pei, Chushuan Chang & Kopin Liu. *On the use of photoelectron spectroscopy to probe the dynamics of a dissociative intermediate state*. Molecular Physics, vol. **106**, no. 2, pages 405–418, 2008. 0026-8976.
- [Hudgens 83] Jeffrey. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe & M. C. Lin. *Two photon resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy and state assignments of the methyl radical*. J. Chem. Phys., vol. **79**, page 571, 1983.
- [Ionov 93] S. I. Ionov, G. A. Brucker, C. Jaques, Y. Chen & C. Wittig. *Probing the NO<sub>2</sub> → NO+O transition state via time resolved unimolecular decomposition*. J. Chem. Phys., vol. **99**, page 3420, 1993.

- [Itatani 04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature, vol. **432**, no. 7019, page 867, 2004.
- [Janssen 91] Maurice. H. M. Janssen, David. H. Parker, Greg. O. Sitz, Steven Stolte & David. W. Chandler. *Rotational alignment of the methyl-d<sub>3</sub> fragment from the 266-nm photodissociation of methyl-d<sub>3</sub> iodide*. J. Phys. Chem., vol. **95**, no. 21, pages 8007–8013, 1991.
- [Janssen 93] M. H. M. Janssen, M. Dantus, H. Guo & A. H. Zewail. *Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states. Methyl iodide*. Chem. Phys. Lett., vol. **214**, no. 3-4, pages 281–289, 1993.
- [Jonah 71] C. Jonah. *Effect of Rotation and Thermal Velocity on the Anisotropy in Photodissociation Spectroscopy*. J. Chem. Phys., vol. **55**, no. 4, pages 1915–1922, 1971.
- [Jost 96] Rémy Jost, Jesper Nygard, Adam Pasinski & Antoine Delon. *The photodissociation threshold of NO<sub>2</sub> : Precise determination of its energy and density of states*. J. Chem. Phys., vol. **105**, page 3, 1996.
- [Karlsson 77] Leif Karlsson, Reinhard Jadrny, Lars Mattsson, Foo Tim Chau & Kai Siegbahn. *Vibrational and Vibronic Structure in the Valence Electron Spectra of CH<sub>3</sub>X Molecules (X=F, Cl, Br, I, OH)*. Physica Scripta, vol. **16**, no. 5-6, page 225, 1977.
- [Keldysh 65] L.V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, vol. **20**, page 1307, 1965.
- [Kerkines 09] Ioannis S. K. Kerkines, Ioannis D. Petsalakis, Giannoula Theodorakopoulos & Wim Klopper. *Low-lying absorption and emission spectra of pyrene, 1,6-dithiapyrene, and tetrathiafulvalene : A comparison between ab initio and time-dependent density functional methods*. J. Chem. Phys., vol. **131**, page 224315, 2009.
- [Kreher 03] D. Kreher, P. Hudhomme, A. Gorgues, H. X. Luo, Y. Araki & O. Ito. *Photoinduced electron transfer processes of a fused c-60-ttf-c-60 dumbbell triad*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **5**, pages 4583–4592, 2003.
- [Kurkal 03] Vandana Kurkal, Paul Fleurat-Lessard & Reinhard Schinke. *NO<sub>2</sub> : Global potential energy surfaces of the ground (1<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) and the first excited (1<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) electronic states*. J. Chem. Phys., vol. **119**, page 1489, 2003.
- [Le 09] A.-T. Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita & C. D. Lin. *Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules*. Phys. Rev. A., vol. **80**, page 013401, 2009.
- [Lee 56] T. D. Lee & C.N. Yang. *Question of parity conservation in weak interactions*. Phys. Rev., vol. **104**, page 254, 1956.
- [Lee 07] Mina Lee & Myung Soo Kim. *High resolution spectroscopy for the [bold A]-tilde [sup 2]A[sub 1] state of CH<sub>3</sub>I[sup +] by mass-analyzed threshold ionization/photodissociation*. J. Chem. Phys., vol. **127**, no. 12, page 124313, 2007.

- [Levesque 07] Jérôme Levesque, Yann Mairesse, Nirit Dudovich, Henri Pépin, Jean-Claude Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett., vol. **99**, no. 24, page 243001, Dec 2007.
- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne LHuillier & P. B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A, vol. **49**, page 2117, 1994.
- [L'Huillier 93] A. L'Huillier & Ph. Balcou. *High order harmonic generation with a 1-ps 1053-nm laser*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, page 774, 1993.
- [Lichtenberger 90] D. L. Lichtenberger, R. L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki & F. Wudl. *Relative electron donor strengths of tetrathiafulvene derivatives : Effects of chemical substitutions and the molecular environment from a combined photoelectron and electrochemical study*. J. Am. Chem. Soc., vol. **112**, page 3302, 1990.
- [Lide 09] David R. Lide. Handbook of chemistry and physics 90th edition. CRC Press, 2009.
- [Locht 09] R. Locht, B. Leyh, H. W. Jochims & H. Baumgärtel. *Medium and high resolution vacuum UV photoabsorption spectroscopy of methyl iodide (CH<sub>3</sub>I) and its deuterated isotopomers CD<sub>3</sub>I and CH<sub>2</sub>DI. A Rydberg series analysis*. Chemical Physics, vol. **365**, no. 3, pages 109–128, 2009. doi : DOI : 10.1016/j.chemphys.2009.09.025.
- [Locht 10] R. Locht & et al. *The photoionization dynamics of methyl iodide (CH<sub>3</sub>I) : a joint photoelectron and mass spectrometric investigation*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **43**, no. 10, page 105101, 2010.
- [Loh 07] Zhi-Heng Loh, Munira Khalil, Raoul E. Correa, Robin Santra, Christian Buth & Stephen R. Leone. *Quantum State-Resolved Probing of Strong-Field-Ionized Xenon Atoms Using Femtosecond High-Order Harmonic Transient Absorption Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, page 143601, 2007.
- [Loo 88] R. Ogorzalek Loo, G. E. Hall, H. P. Haerri & P. L. Houston. *State-resolved photofragment velocity distributions by pulsed extraction time-of-flight mass spectrometry*. J. Phys. Chem. Mol., vol. **92**, page 5, 1988.
- [Macklin 93] J. J. Macklin, J. D. Kmetec & C. L. Gordon III. *High-Order Harmonic Generation Using Intense Femtosecond Pulses*. Phys. Rev. Lett, vol. **70**, page 766, 1993.
- [Mahapatra 00] S. Mahapatra, H. Koppel, L.S. Cederbaum, P. Stampfuss & W. Wenzel. *Nonadiabatic wave packet dynamics on the coupled  $\tilde{X}^2A_1$ - $\tilde{A}^2B_2$  electronic states of NO<sub>2</sub> based on new ab initio potential energy surfaces*. Chem. Phys., vol. **259**, page 211, 2000.
- [Mairesse 05] Yann Mairesse. *Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*. PhD thesis, Université Paris X1 Orsay, 2005.

- [Mairesse 08a] Y. Mairesse, N. Dudovich, J. Levesque, M.Yu. Ivanov, P.B. Corkum & D.M. Villeneuve. *Electron wavepacket control with elliptically polarized laser light in high harmonic generation from aligned molecules*. New J. Phys., vol. **10**, page 025015, 2008.
- [Mairesse 08b] Y. Mairesse, S. Haessler, B. Fabre, J. Higuët, W. Boutu, P. Breger, E. Constant, D. Descamps, E. Mével, S. Petit & P. Salières. *Polarization-resolved pump-probe spectroscopy with high harmonics*. New J. Phys., vol. **10**, page 025028, 2008.
- [Mairesse 08c] Y. Mairesse, D. Zeidler, N. Dudovich, M. Spanner, J. Levesque, D. M. Villeneuve & P. B. Corkum. *High-Order Harmonic Transient Grating Spectroscopy in a Molecular Jet*. Physical Review Letters, vol. **100**, no. 14, page 143903, 2008.
- [Mairesse 10] Y. Mairesse, J. Higuët, N. Dudovich, D. Shafir, B. Fabre, E. Mevel, E. Constant, S. Patchkovskii, Z. Walters, M.Yu. Ivanov & O. Smirnova. *High Harmonic Spectroscopy of Multichannel Dynamics in Strong-Field Ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **104**, page 213601, 2010.
- [Marquardt 96] R. Marquardt & M. Quack. *Radiative excitation of the harmonic oscillator with applications to stereomutation in chiral molecules*. Z. Phys. D, vol. **36**, pages 229–237, 1996.
- [Marquardt 00] R. Marquardt, M. Quack & I. Thanopoulos. *Dynamical Chirality and the Quantum Dynamics of Bending Vibrations of the CH Chromophore in Methane Isotopomers*. J. Phys. Chem. A, vol. **104**, pages 6129–6149, 2000.
- [Marr 76] G. V. Marr & J. V. West. *Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the VUV spectral regions*. At. Data Nucl. Data Tables, vol. **18**, page 497, 1976.
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. McIntyre, K. Boyer & C. K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. **4**, page 595, 1987.
- [Mével 00] E. Mével, E. Constant, D. Garzella, P. Breger, C. Dorrer, C. LeBlanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing high order harmonic generation in absorbing gases*. In L. F. Dimauuro, R. R. Freeman & K. C. Kulander, éditeurs, Multiphoton Processes : ICOMP VIII, 8th International Conference, page 373, 2000.
- [Michl 90] J. Michl & V. Bonacic-Koutecky. *Electronic aspects of organic photochemistry*. Wiley, 1990.
- [Minemoto 08] Shinichirou Minemoto, Toshihito Umegaki, Yuichiro Oguchi, Toru Morishita, Anh-Thu Le, Shinichi Watanabe & Hirofumi Sakai. *Retrieving photorecombination cross sections of atoms from high-order harmonic spectra*. Phys. Rev. A, vol. **78**, page 061402, 2008.
- [Mori 94] Hatsumi. Mori. *Overview of organic superconductors*. Int. J. Mod. Phys. B, vol. **8**, pages 1–45, 1994.



- [Mott 40] N. F. Mott. *Oxidation of Metals and the Formation of Protective Films*. Nature, vol. **145**, page 996, 1940.
- [Muller 99] H. G. Muller. *Numerical simulation of high-order above-threshold-ionization enhancement in argon*. Phys. Rev. A, vol. **60**, page 1341, 1999.
- [Murray 11] Ryan Murray, Michael Spanner, Serguei Patchkovskii & Misha Yu. Ivanov. *Tunnel Ionization of Molecules and Orbital Imaging*. Phys. Rev. Lett., vol. **106**, no. 17, page 173001, Apr 2011.
- [Nahon 06] L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. Mikajlo & I. Powis. *Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light*. J. Chem. Phys., vol. **125**, page 114309, 2006.
- [Nalda 07] R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Dura & L. Banares. *Femtosecond multichannel photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I from the A band by velocity map imaging*. J. Chem. Phys., vol. **126**, no. 2, page 021101, 2007.
- [Nalda 08] Rebeca de Nalda, Judith Dura, Alberto Garcia-Vela, G. Izquierdo Jesus, Jesus Gonzalez-Vazquez & Luis Banares. *A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I*. J. Chem. Phys., vol. **128**, no. 24, page 244309, 2008.
- [Owrutsky 94] J. C. Owrutsky & A. P. Baronavski. *Lifetimes of the B state of CH<sub>3</sub>I and CD<sub>3</sub>I using femtosecond resonance enhanced multiphoton ionization*. Chem. Phys. Lett., vol. **222**, no. 4, pages 335–338, 1994. 0009-2614 doi : DOI : 10.1016/0009-2614(94)87070-5.
- [Parker 80] D. W. Parker, R. Pandolfi, P. R. Stannard & M. A. El-Sayed. *Two-Photon MPI Spectroscopy of Alkyl Iodides*. Chem. Phys. Lett., vol. **45**, no. 27, page 1, 1980.
- [Parker 11] David H. Parker. Photoionization and photodetachment - chapter i : Velocity mapping studies of molecular photodissociation and photoionization dynamics. World Scientific Publishing Co., 2011.
- [Pizzarello 03] Sandra. Pizzarello, Michael. Zolensky & Kendra. A. Turk. *Nonracemic isovaline in the Murchison meteorite : chiral distribution and mineral association*. Geoch. Cosmo. Acta, vol. **67**, pages 1589–1595, 2003.
- [Popmintchev 09] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Alon Bahabad, Michael Gerity, Pavel Sidorenko, Oren Cohen, Ivan P. Christov, Margaret M. Murnanea & Henry C. Kapteyn. *Phase matching of high harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum*. Proceedings of the National Academy of Sciences, page 10516, 2009.
- [Pou-Amérido 02a] Rosendo Pou-Amérido, Enrique Orti, Manuela Merchan, Mercedes Rubio & Pedro M. Viruela. *Electronic Transitions in Tetrathiafulvalene and Its Radical Cation : A Theoretical Contribution*. J. Phys. Chem. A, vol. **106**, pages 631–640, 2002.

- [Pou-Américo 02b] Rosendo Pou-Américo, Pedro M. Viruela, Rafael Viruel, Mercedes Rubio & Enrique Orti. *Electronic spectra of tetrathiafulvalene and its radical cation : analysis of the performance of the time-dependent DFT approach*. Chem. Phys. Lett., vol. **352**, pages 491–498, 2002.
- [Powis 83] I. Powis. *The unimolecular dissociation of electronic state-selected methyl iodide cations*. Chemical Physics, vol. **74**, no. 3, pages 421–432, 1983. doi : DOI : 10.1016/0301-0104(83)85192-1.
- [Powis 20] Ivan Powis. *Photoelectron Circular Dichroism in Chiral Molecules*. 20.
- [Powis 00] Ivan Powis. *Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid*. J. Chem. Phys., vol. **112**, page 1, 2000.
- [Powis 08] Ivan Powis, Chris J. Harding, Gustavo A. Garcia & Laurent Nahon. *A Valence Photoelectron Imaging Investigation of Chiral Asymmetry in the Photoionization of Fenchone and Camphor*. Chem. Phys. Chem., vol. **9**, pages 475–483, 2008.
- [Reid 03] Katharine L. Reid. *Photoelectron Angular Distributions*. Annu. Rev. Phys. Chem., vol. **53**, pages 397–424, 2003.
- [Rhee 09] Hanju. Rhee, Young-Gun. June, Jang-Soo. Lee, Kyung-Koo. Lee, Jeong-Hyon. Ha, Zee. Hwan. Kim, Seung-Joon. Jeon & Minhaeng. Cho. *Femtosecond characterization of vibrational optical activity of chiral molecules*. Nature, vol. **458**, page 310, 2009.
- [Ritchie 76] Burke. Ritchie. *Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically molecules and molecular negative ions*. Phys. rev. A, vol. **13**, page 1411, 1976.
- [Rosokha 07] S. V. Rosokha & J. K. Kochi. *Molecular and Electronic Structures of the Long-Bonded  $\pi$ -Dimers of Tetrathiafulvalene Cation-Radical in Intermolecular Electron Transfer and in (Solid-State) Conductivity*. J. Am. Chem. Soc., vol. **129**, pages 828–838, 2007.
- [Rouhi 03] A. M. Rouhi. *Chiral business*. Chem. Eng. News, vol. **81**, 2003.
- [Rouhi 04] A. M. Rouhi. *Chiral chemistry*. Chem. Eng. News, vol. **82**, 2004.
- [Rouzée 07] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher & B. Lavorel. *Optical gratings induced by field-free alignment of molecules*. Phys. Rev. A, vol. **75**, page 013419, 2007.
- [Salam 97] A. Salam & W. J. Meath. *On the control of excited state relative populations of enantiomers using circularly polarized pulses of varying durations*. J. Chem. Phys., vol. **106**, page 7865, 1997.
- [Salam 98] A. Salam & W. J. Meath. *On enantiomeric excesses obtained from racemic mixtures by using circularly polarized pulsed lasers of varying durations*. Chem. Phys., vol. **228**, pages 115–129, 1998.

- [Salières 95] P. Salières, A. L'Huillier & M. Lewenstein. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **74**, no. 19, pages 3776–3779, 1995.
- [Salières 99] P. Salières, L. Le Deroff, T. Auguste, P. Monot, P. d'Oliveira, D. Campo, J.-F. Hergott, H. Merdji & B. Carre. *Frequency-Domain Interferometry in the XUV with High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **83**, no. 26, pages 5483–5486, 1999.
- [Salières 01] P. Salières, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milojevic, A. Sanpera & M. Lewenstein. *Feynman's Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions*. Science, vol. **292**, pages 902–905, 2001.
- [Samartzis 99] Peter C. Samartzis, Bernard L. G. Bakker, David H. Parker & Theofanis N. Kitsopoulos. *Photoelectron and Photofragment Velocity Imaging Following the Excitation of CH<sub>3</sub>I to the A-Band Using fs, ps, and ns Laser Pulses*. J. Phys. Chem. A, vol. **103**, no. 31, pages 6106–6113, 1999. doi : 10.1021/jp990750z.
- [Samson 02] J.A.R. Samson & W.C. Stolte. *Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe*. Jour.of Electron Spec. and Relat. Phen., vol. **123**, page 265, 2002.
- [Sandman 79] D. J. Sandman, T. J. Holmes & D. E. Warner.  *$i\frac{1}{2}$ one-pot *$i\frac{1}{2}$  construction of the bithiopyran ring system from an acyclic precursor*. J. Org. Chem., vol. **44**, page 880, 1979.*
- [Sansone 10] G. Sansone, , F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. Lij $\frac{1}{2}$ Huillier, M. Yu. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin & M. J. J. Vrakking. *Electron localization following attosecond molecular photoionization*. Nature, vol. **465**, pages 763–766, 2010.
- [Santoro 99] Fabrizio Santoro & Carlo Petrongolo). *Nonadiabatic radiative lifetimes and fluorescence spectra in NO<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., vol. **111**, page 9651, 1999.
- [Sapers 90] Steven P. Sapers & D. J. Donaldson. *A REMPI investigation of methyl iodide Rydberg state predissociation*. Chem. Phys. Lett., vol. **173**, pages 257–264, 1990.
- [Schafer 93] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro & K. C. Kulander. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, no. 11, pages 1599–1602, 1993.
- [Scoles 92] G. Scoles, D. C. Lainé & U. Valbusa. *Atomic and molecular beam methods*. Oxford university press, 1992.
- [Scott 78] D. Scott John, W. Sid Felps, L. Findley Gary & P. McGlynn Sean. *Molecular Rydberg transitions. XII. Magnetic circular dichroism of methyl iodide*. J. Chem. Phys., vol. **68**, no. 10, pages 4678–4687, 1978.

- [Segura 01] J. L. Segura & N. Martin. *New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry*. *Ahgew. Chem. Int. Ed.*, vol. **40**, pages 1372–1409, 2001.
- [Seres 05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann & F. Krausz. *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*. *Nature*, vol. **433**, no. 7026, pages 596–596, 2005.
- [Shafir 09] D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum & N. Dudovich. *Atomic wavefunctions probed through strong-field light-matter interaction*. *Nature Physics*, vol. **5**, page 412, 2009.
- [Shao 97] Jiushu Shao & Peter Hanggi. *Control of molecular chirality*. *J. Chem. Phys.*, vol. **123**, page 9935, 1997.
- [Shiner 09] A. D. Shiner, C. Trallero-Herrero, N. Kajumba, H.-C. Bandulet, D. Comtois, F. Legare, M. Giguere, J-C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Wavelength Scaling of High Harmonic Generation Efficiency*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **103**, page 073902, 2009.
- [Smirnova 09] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum & Misha Yu. Ivanov. *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*. *Nature*, vol. **460**, page 972, 2009.
- [Sola 06] I. J. Sola, E. Mvel, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Poletto, P. Villoresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone & M. Nisoli. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. *Nature Physics*, vol. **2**, pages 319–322, 2006.
- [Strikland 85] G. Strikland & G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. *Opt. Com.*, vol. **56**, page 219, 1985.
- [Strobel 94] Andreas Strobel, Ingo Fischer, Andreas Lochschmidt, Klaus Mueller-Dethlefs & Vladimir E. Bondybey. *Photodissociation Dynamics of CH3I and CD3I Probed by Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy*. *J. Phys. Chem.*, vol. **98**, no. 8, pages 2024–2032, 1994. doi : 10.1021/j100059a008.
- [Syage 90] J. A. Syage & J. Steadman. *Strong field effects in the spectroscopy of the B Rydberg state of methyl iodide*. *J. Phys. Chem.*, vol. **94**, no. 19, pages 7343–7346, 1990.
- [Tannor 07] D. J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics : A time dependent perspective*. University Science Books, Sausalito, CA, 2007.
- [Tate 07] J. Tate, T. Augustine, H. G. Muller, P. Salieres, P. Agostini & L. F. L. F. DiMauro. *Scaling of Wave-Packet Dynamics in an Intense Midinfrared Field*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **98**, page 013901, 2007.
- [Trushin 98] S.A. Trushin, W. Fuss, W. E. Schmid & K. L. Kompa. *Femtosecond Dynamics and Vibrational Coherence in Gas-Phase Ultraviolet*

- Photodecomposition of Cr(CO)<sub>6</sub>*. J. Phys. Chem. A., vol. **102**, pages 4129–4131, 1998.
- [Trushin 04] S.A. Trushin, W. Fuss & W. E. Schmid. *Dissociative ionization at high laser intensities : importance of resonances and relaxation for fragmentation*. J. Phys. B, vol. **37**, pages 3987–4011, 2004.
- [Tugsuz 10] Tugba Tugsuz. *DFT Study on the Standard Electrode Potentials of Imidazole, Tetrathiafulvalene, and Tetrathiafulvalene-Imidazole*. J. Phys. Chem. B, vol. **114**, pages 17092–17101, 2010.
- [Urban 02] Bernhard Urban & Vladimir E. Bondybey. *One-color multiphoton threshold photoelectron spectra of methyl bromide, and their comparison with methyl iodide*. J. Chem. Phys., vol. **116**, no. 12, pages 4938–4947, 2002.
- [Vaida V. 90] S. P. Sapers Vaida V. D. J. Donaldson & R. Naaman. *Spectroscopic and photochemical perturbations of weak interactions on electronic surfaces of methyl iodide*. J. Chem. Soc. Fara. Trans., vol. **86**, pages 2043–2048, 1990.
- [Van Den Brom 03] Alrik J. Van Den Brom, M. Laura. Lipciuc & Maurice. H.M. Janssen. *The correlation between I(2P<sub>3/2</sub>)/I(2P<sub>1/2</sub>) branching and CH<sub>3</sub> rotation in photolysis of single quantum state-selected CH<sub>3</sub>I (JK=11)*. Chemical physics letters, vol. **368**, pages 324–330, 2003.
- [Van Veen 85] G. N. A. Van Veen, T. Baller & A. E. De Vries. *Predissociation of specific vibrational states in CH<sub>3</sub>I upon excitation around 193.3 nm*. Chemical Physics, vol. **97**, no. 1, pages 179–186, 1985. doi : DOI : 10.1016/0301-0104(85)87089-0.
- [Varju 05] K. Varju, Y. Mairesse, B. Carré, M. B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. Lopez-Martens, J. Mauritsson, K. J. Schafer, P. Balcou, A. L’Huillier & P. Salières. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics, vol. **52**, page 379, 2005.
- [Viruela 99] R. Viruela, P. M. Viruela, E. Orti & R. Pou-Amerigo. *Flexibility of ttf. a theoretical study*. Synthetic Metals, vol. **103**, page 1991, 1999.
- [Vozzi 05] C. Vozzi, M. Nisoli, J-P. Caumesi, G. Sansonei, S. Stagira, S. De Silvestri, M. Vecchiocattivi, D. Bassi, M. Pascolini, L. Poletto, P. Villorosi & G. Tondello. *Cluster effects in high-order harmonics generated by ultrashort light pulses*. Appl. Phys. Lett., vol. **86**, page 111121, 2005.
- [Vozzi 09] C. Vozzi, F. Calegari, F. Frassetto, L. Poletto, G. Sansone, P. Villorosi, M. Nisoli, S. De Silvestri & S. Stagira. *Coherent continuum generation above 100 eV driven by an ir parametric source in a two-color scheme*. Phys. Rev. A., vol. **79**, page 033842, 2009.
- [Vredenburg 08] Arno Vredenburg, Willem G. Roeterdink & Maurice H. M. Janssen. *Femtosecond time-resolved photoelectron-photoion coincidence imaging of multiphoton multichannel photodynamics in NO<sub>2</sub>*. J. Chem. Phys., vol. **128**, page 204311, 2008.

- [Walter 88] K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl & E. W. Schlag. *Molecular ion spectroscopy : mass selected, resonant two-photon dissociation spectra of iodomethane radical ion(1+) and iodomethane-d3 radical ion(1+)*. J. Chem. Phys., vol. **89**, no. 4, pages 1914–1922, 1988.
- [Wang 09] Yanmei Wang, Huan Shen, Linqiang Hua, Changjin Hu & Bing Zhang. *Predissociation dynamics of the B state of CH<sub>3</sub>I by femtosecond pump-probe technique*. Opt. Express, vol. **17**, no. 13, pages 10506–10513, 2009.
- [Wei 07] Zheng-rong Wei, Feng Zhang, Yan-mei Wang & Bing Zhang. *Predissociation Dynamics of B State of Methyl Iodide with Femtosecond Pump-probe Technique*. Chinese J. Chem. Phys., vol. **20**, no. 4, pages 419–424, 2007. 1003-7713.
- [Whitaker 03] Benjamin Whitaker. *Imaging in molecular dynamics - technology and applications (a user's guide)*. Cambridge university press, 2003.
- [Wilkinson 10] Iain Wilkinson & Benjamin J. Whitaker. *Some remarks on the photodynamics of NO<sub>2</sub>*. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C : Phys. Chem., vol. **106**, pages 274 – 304, 2010.
- [Won 01] Dong Shin Won, Myung Soo Kim, Joong Chul Choe & Tae-Kyu Ha. *Anisotropic photodissociation of CH<sub>3</sub>Cl<sup>+</sup>*. J. Chem. Phys., vol. **115**, no. 12, page 5454, 2001.
- [Woodward 86] Anne M. Woodward, Steven D. Colson, William A. Chupka & Michael G. White. *Vibrational analysis of the A- X photodissociation spectrum of methyl iodide*. J. Phys. Chem., vol. **90**, no. 2, pages 274–278, 1986. doi : 10.1021/j100274a014.
- [Wörner 09] Hans Jakob Wörner, Hiromichi Niikura, Julien B. Bertrand, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Observation of Electronic Structure Minima in High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 103901, 2009.
- [Wörner 10] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry*. Nature, vol. **466**, page 604, 2010.
- [Worner 11] H. J. Worner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuët, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mevel, E. Constant, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Conical intersection in NO<sub>2</sub> probe by homodyne high-harmonic spectroscopy*. Science, vol. **334**, pages 208–212, 2011.
- [Wudl 77] F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan & R. S. Hutton. *Unsymmetrical dimethyltetrathiafulvalene*. J. Org. Chem., vol. **42**, page 768, 1977.
- [Yang 74] Sze-cheng Yang & Richard Bersohn. *Theory of the angular distribution of molecular photofragments*. J. Chem. Phys., vol. **61**, no. 11, pages 4400–4407, 1974.

- [Young 06] L. Young, D. A. Arms, E. M. Dufresne, R. W. Dunford, D. L. Ederer, C. H. H. E. P. Kanter, B. Krossig, E. C. Landahl, E. R. Peterson, J. Rudati, R. Santra & S. H. Southworth. *X-Ray Microprobe of Orbital Alignment in Strong-Field Ionized Atoms*. Phys. Rev. Lett., vol. **97**, page 083601, 2006.
- [Zehnacker 10] Anne. Zehnacker. Chiral recognition in the gas phase. CRC Press, 2010.
- [Zewail 94] Ahmed H. Zewail & Hua Guo. *Femtosecond real-time probing of reactions. XIV. Rydberg states of methyl iodide*. Can. J. Chem., vol. **72**, no. 3, pages 947–957, 1994.
- [Zewail 00] A. Zewail. *Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond (adapted from the Nobel Lecture)*. J. Phys. Chem. A, vol. **104**, page 56605694, 2000.
- [Zhao 07] Zengxiu Zhao, Jianmin Yuan & Thomas Brabec. *Multielectron signatures in the polarization of high-order harmonic radiation*. Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics), vol. **76**, no. 3, page 031404, 2007.
- [Zhong 96] Dongping Zhong, P. Y. Cheng & Ahmed. H. Zewail. *Bimolecular reactions observed by femtosecond detachment to aligned transition states : Inelastic and reactive dynamics*. J. Chem. Phys., vol. **105**, no. 17, pages 7864–7867, 1996.
- [Zhou 09] Xibin Zhou, Robynne Lock, Nick Wagner, Wen Li, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Elliptically Polarized High-Order Harmonic Emission from Molecules in Linearly Polarized Laser Fields*. Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 073902, 2009.

## Résumé

Cette thèse traite de l'étude de phénomènes ultra-rapides, et plus particulièrement de dynamiques de relaxation initiées par une impulsion femtoseconde ( $10^{-15}$  s).

Dans la première partie, l'imagerie de vecteurs vitesses a permis d'étudier deux systèmes : l'iodure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), excité dans son premier état de Rydberg et le tetrathiafulvalène (TTF -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4$ ). Dans le TTF, le but est de caractériser les deux bandes majoritaires d'absorption vers 300 nm. Durant l'étude de la prédissociation de  $\text{CH}_3\text{I}$ , la distribution vibrationnelle du fragment  $\text{CH}_3$  a été caractérisée, alors que pour le TTF une force de liaison du dimère a été extraite. L'interprétation des spectres de photoélectrons de  $\text{CH}_3\text{I}$  permet une bonne compréhension des dynamiques depuis et/ou en résonance avec des états proches du potentiel d'ionisation.

Dans la seconde partie, la structure électronique d'atomes ou de molécules est sondée par la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE). Le minimum de la section efficace totale de photoionisation de l'argon (minimum de Cooper) a été observé et étudié dans le spectre harmonique. Cette étude a permis, entre autre, la mise au point d'un modèle théorique fiable et complet. Dans une autre étude, la GHOE a montré la sensibilité du rayonnement harmonique à la chiralité lors de l'interaction des 2 énantiomères de la fenchone ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ), avec un rayonnement polarisé elliptiquement. Pour finir, l'utilisation de la GHOE pour sonder une dynamique moléculaire, amorcée par un réseau transitoire d'excitation à 400 nm, a été réalisée sur le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Ceci à l'échelle picoseconde : photodissociation, et femtoseconde : transfert de population par le biais d'une intersection conique.

**Mots-clefs:** Photodynamique moléculaire - Génération d'harmoniques d'ordre élevé - Imagerie de vecteurs vitesses - Impulsion femtoseconde - Optique non-linéaire - Interaction rayonnement-matière - Spectroscopie de photoélectrons - État de Rydberg

## Abstract

This thesis deals with the study of ultrafast phenomena, particularly the relaxation dynamics initiated by a femtosecond pulse ( $10^{-15}$  s).

In the first part, velocity map imaging was used to study two systems: methyl iodide ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), in its first excited Rydberg state and tetrathiafulvalene (TTF -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_4$ ). In the TTF, the aim is to characterize the two major absorption bands at 300 nm. During the study of the predissociation of  $\text{CH}_3\text{I}$ , the vibrational distribution of the  $\text{CH}_3$  fragment was characterized, whereas as far as the TTF is concerned bond strength of the dimer was extracted. The interpretation of photoelectron spectra of  $\text{CH}_3\text{I}$  provides a good understanding of the dynamics from and/or in resonance with states near the ionization potential.

In the second part, the electronic structure of atom or molecule is probed by high order harmonics generation (HHG). The minimum of the total photoionization cross section of argon (Cooper minimum) was observed and studied in the harmonic spectrum. This study allowed, among other things, for the design of a reliable and comprehensive theoretical model. Then the HHG in a chiral molecule: the fenchone ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ), clearly showed the sensitivity of the harmonic process to the chirality, while interacting with an elliptically polarized field. Finally, HHG was used to probe molecular dynamics initiated by a transient excitation grating at 400 nm in nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ). This at picosecond time scale : photodissociation, and femtosecond time scale : population transfer via a conical intersection.

**Keywords:** Molecular dynamics - High harmonic generation - Velocity map imaging - femtosecond pulse - Nonlinear optic - Radiation-matter interaction - Photoelectrons spectroscopy - Rydberg state