## UNIVERSITÉ DU QUÉBEC INRS ÉNERGIE, MATÉRIAUX ET TÉLÉCOMMUNICATIONS

## Explosion coulombienne des molécules N<sub>2</sub>O, OCS et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> induite par impulsions lasers femtosecondes

par Éric Bisson

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

#### Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne :François VidaExaminateur externe :Thanh-Tung I

Directeur de recherche : Codirecteur de recherche : François Vidal, EMT Thanh-Tung Nguyen-Dang Département de Chimie Université Laval Jean-Claude Kieffer, EMT François Légaré, EMT

© droits réservés d'Éric Bisson, 2012

ii

#### RÉSUMÉ

L'étude des fragments atomiques chargés provenant de l'explosion coulombienne de molécules suite à l'interaction non-linéaire non-perturbative avec une impulsion laser intense est riche en information. L'analyse de l'énergie cinétique des fragments et de leurs composantes vectorielles de vitesse permet de distinguer les différents processus d'ionisation et de dissociation de la molécule. Pour un état de charge élevé et une impulsion laser suffisamment courte, il est possible de reconstruire la structure moléculaire au moment de son explosion en supposant un potentiel coulombien.

Dans ce contexte, une étude systématique de l'énergie cinétique des fragments a été menée en fonction de la durée d'impulsion (7, 30, 60, 100 et 200fs) pour les molécules  $N_2O$  et OCS. Il est démontré que ces molécules exhibent les comportements caractéristiques du phénomène d'ionisation exaltée ("Charge Resonance Enhanced Ionization - CREI") comme observés sur CO<sub>2</sub>. Similairement, il est vu que l'état de charge 3+ est peu dépendant de la durée d'impulsion, contrairement aux états de charge supérieurs. Ces derniers montrent, à 7fs, une énergie cinétique totale mesurée s'approchant de la valeur estimée pour un potentiel coulombien, ce qui permettra une reconstruction de la structure moléculaire.

Par la suite, comme l'objectif est d'utiliser l'imagerie par explosion coulombienne pour suivre la dynamique moléculaire de processus importants pour la chimie, l'isomérisation de la molécule d'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) a été étudiée en fonction de la longueur d'onde de l'impulsion laser (800, 400 et 267nm). Les spectres d'énergie cinétique totale montrent que l'isomérisation de l'acétylène est induite par les trois longueurs d'onde pour l'état de charge 2+, tandis que l'isomérisation ultrarapide, induite par la présence d'une population sur l'état électronique  $A^2\Sigma_g^+$  de l'état 1+, est observée seulement à une longueur d'onde de 267nm. De plus, la présence de ce dernier canal d'excitation montre une dépendance entre l'alignement de la molécule et l'axe de polarisation laser.

iv

## **Table des matières**

1	Introduction					
2	Élér	Éléments de théorie				
	2.1	L'ionis	sation d'atomes et de molécules	6		
	2.2	La dyn	amique moléculaire	10		
	2.3	La dér	ive de fréquence	13		
3	Montago ovnárimontal					
5	Montage experimental					
	3.1	Le sys	Le système laser			
	3.2	La cha	a chambre d'explosion			
		3.2.1	Architecture générale	20		
		3.2.2	La fente motorisée	22		
		3.2.3	Le spectromètre	25		
		3.2.4	Le détecteur d'ions	26		
		3.2.5	Le système d'acquisition et d'analyse informatisé	28		
	3.3	La gén	ération d'impulsions courtes	30		
	3.4	La gén	ération du 400nm et 267nm	33		

4	Explosion des molécules triatomiques						
	4.1	Théorie et résultats sur CO <sub>2</sub>	37				
	4.2	Résultats sur $N_2O$	42				
	4.3	Résultats sur OCS	55				
	4.4	Discussion	69				
5	Isomérisation de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> induite par laser						
	5.1	Théorie et résultats déjà parus	73				
	5.2	Résultats	75				
	5.3	Discussion	80				
6	Conclusion						
Ap	Appendices						
A	A Fente motorisée : Courbe d'hystérésis						
B Ségrégation des canaux							
	superposés de N <sub>2</sub> O						
Bi	Bibliographie						

## Chapitre 1

## Introduction

La technique d'imagerie par explosion coulombienne consiste à ioniser une molécule vers un état de charge élevé<sup>1</sup>, ce qui résultera en sa fragmentation en espèces atomiques chargées [1]. Si l'état de charge est suffisamment élevé, on peut décrire les forces de répulsion entre les ions atomiques par un potentiel coulombien [2]. Par une mesure des vitesses tridimensionnelles asymptotiques des ions atomiques, il est possible de reconstruire la structure moléculaire juste avant son explosion [2][3]. Pour ce faire, un spectromètre par coïncidence est utilisé et les composantes du moment cinétique de chacun des ions atomiques sont retrouvées par une mesure du temps de vol et de la position de chacun des fragments au plan de détection. De ces mesures, il est possible de retrouver les spectres d'énergie cinétique pour chacun des ions atomiques ainsi que le spectre d'énergie cinétique totale pour un état de charge final donné. L'ionisation séquentielle suffisamment rapide d'une molécule permet d'atteindre ce qu'on appelle le confinement inertiel<sup>2</sup>. Lorsque cette condition est atteinte, la structure de la molécule est préservée car elle n'a pas eu le temps de se réarranger significativement avant son explosion [4]. Ainsi, l'atteinte d'états de charge élevés de concert avec le confinement inertiel permet de retrouver avec fidélité la structure moléculaire.

À ses débuts, la technique d'imagerie par explosion coulombienne fut développée via l'accélération de cations moléculaires à des énergies cinétiques élevées pour ensuite les faire traverser une mince feuille d'un matériau [5]. Lors de l'interaction avec la cible solide, des électrons sont arrachés à l'espèce moléculaire, de sorte qu'à la sortie de la cible, la molécule se retrouve sur un état de charge élevé pouvant être représenté par un potentiel coulombien. Les ions moléculaires transmis, ainsi mis dans un état dissociatif, se fragmenteront. Le confinement inertiel peut être atteint en choisissant une énergie cinétique des cations moléculaires suffisamment élevée et une épaisseur de cible suffisamment mince.

<sup>1.</sup> L'état de charge se définit comme étant la charge totale de l'ensemble des cations provenant d'une même molécule.

<sup>2.</sup> À ne pas confondre avec le confinement inertiel rencontré en fusion nucléaire.

Le désavantage de cette approche est qu'il n'est pas possible de l'utiliser dans un contexte pompe-sonde et elle est donc limitée à la caractérisation de molécules dans un état statique. Par contre, l'avantage du laser à impulsions est qu'il offre la possibilité de faire de telles expériences pompe-sonde. Ainsi, l'impulsion pompe induit une réaction photochimique et l'impulsion sonde induit l'explosion coulombienne afin de suivre en temps réel les modifications structurales moléculaires [6][7]. L'imagerie par explosion coulombienne permet une résolution spatiale sub-angstrom et une résolution temporelle sub-5 femtosecondes [8][9][10][11][12][13][14].

Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, les différents canaux d'ionisation dissociative des molécules N<sub>2</sub>O [15] et OCS [16] ont été étudiés par l'utilisation d'impulsions lasers de durées femtosecondes [17]. Ils seront étudiés et comparés avec les résultats récemment publiés sur CO<sub>2</sub> [18][19][20]. Plus spécifiquement, la qualité du confinement inertiel sera étudiée en fonction de la durée d'impulsion (7, 30, 60, 100 et 200fs). Il sera démontré que pour les états de charge élevés, les énergies cinétiques totales acquises lors de l'ionisation dissociative ne se rapprochent de celles prévues par une répulsion de nature coulombienne seulement lorsque la durée d'impulsion est de 7fs. Il sera aussi tenté de déterminer si le phénomène d'ionisation exaltée ("Charge Resonance Enhanced Ionization - CREI") [21][22][23], comme il se produit pour CO<sub>2</sub>, est aussi présent pour N<sub>2</sub>O et OCS. Enfin, comme l'objectif à long terme est d'utiliser l'imagerie par explosion coulombienne pour imager des réactions photochimiques d'intérêt, les processus d'isomérisation de la molécule C2H2 (acétylène) seront étudiés en fonction de la longueur d'onde de l'impulsion laser (800, 400 et 267nm). L'isomérisation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est un processus ultrarapide lors duquel la structure moléculaire se réarrange par la migration d'un proton (atome d'hydrogène) [24]. Il sera vu que l'isomérisation de l'acétylène dans le cation moléculaire est favorisée par l'utilisation d'une source laser ultraviolette.

Le présent ouvrage débutera en introduisant au chapitre 2 certaines notions de théorie qui sont inhérentes aux phénomènes d'interaction entre un gaz atomique ou moléculaire et des impulsions lasers intenses, telle la théorie de Keldysh [25] qui décrit la probabilité d'ionisation d'un atome en présence d'un champ laser intense. Il sera aussi abordé le rôle qu'a à jouer la durée d'impulsion dans la dynamique moléculaire et comment le principe de la dérive de fréquence permet d'ajuster la durée de l'impulsion laser. Au chapitre 3, l'ensemble du montage expérimental sera décrit. Il sera vu en détail le système laser utilisé, la chambre expérimentale d'explosion coulombienne et les montages optiques servant à la génération d'impulsions courtes de 7fs et à la génération d'impulsions à 400nm et 267nm. Le chapitre 4 présentera les résultats obtenus pour les deux molécules triatomiques étudiées, N<sub>2</sub>O et OCS, avec au préalable une présentation des résultats déjà obtenus sur CO<sub>2</sub> [20]. Enfin, au chapitre 5, une introduction sur les processus d'isomérisation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sera faite avant de finalement présenter les résultats concernant les expériences réalisées pour cette dernière molécule.

Chapitre 2

# Éléments de théorie

Au cours de ce chapitre sera abordés les éléments de théorie en lien aux expériences d'explosion coulombienne effectuées dans le cadre des travaux de recherches présentés. La théorie de Keldysh constitue les bases fondamentales en ce qui concerne l'ionisation d'atomes en présence d'un champ laser intense et elle offre habituellement une bonne approximation pour les molécules simples. Elle sert de fondement pour les autres modèles plus sophistiqués qui ont été ultérieurement développés. Par ailleurs, le temps caractéristique de la dynamique moléculaire étant de la femtoseconde, la durée d'impulsion utilisée aura des répercussions directes sur les mécanismes de dissociation. La dynamique ultrarapide de la molécule  $D_2^+$  démontrera que le confinement inertiel est pratiquement atteint pour une durée d'impulsion de 8fs, ce qui montre l'intérêt particulier d'utiliser des impulsions lasers constituées de seulement quelques cycles optiques pour ce type d'expériences. Finalement, il sera vu de quelle manière la dérive de fréquence peut être utilisée pour obtenir des impulsions avec la durée souhaitée.

### 2.1 L'ionisation d'atomes et de molécules

Les travaux de Keldysh fondent les assises de la théorie sur l'ionisation des atomes en présence d'un champ électromagnétique intense [25][26]. Dans le cadre de l'approximation en champ fort ("Strong Field Approximation - SFA") [27], l'équation de Shrödinger dépendante du temps est résolue en incluant la contribution d'une onde électromagnétique continue de longueur d'onde  $\lambda$ . La solution obtenue est une équation générale pour la probabilité d'ionisation connectant le régime d'ionisation tunnel et multiphotonique. Aussi, Keldysh instaura le paramètre fondamental qu'est le paramètre de Keldysh, s'écrivant

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \,, \tag{2.1}$$

où  $I_p$  est le potentiel d'ionisation de l'atome non-perturbé et  $U_p$  l'énergie pondéromotrice. Cette dernière se définit comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron oscillant dans un champ électrique sinusoïdal et est donnée par

$$U_{p} = \frac{e^{2}}{4m_{e}} \frac{E^{2}}{\omega^{2}} = \frac{e^{2}}{8\pi^{2}\varepsilon_{0}m_{e}c^{3}}\lambda^{2}I$$
(2.2)

avec  $m_e$  qui est la masse de l'électron et  $\omega$ , E et I qui sont respectivement la fréquence angulaire, le champ électrique et l'intensité laser.

Le paramètre de Keldysh permet en quelque sorte d'établir la délimitation entre les régimes d'ionisation tunnel et multiphotonique. Ainsi,  $\gamma \ll 1$  est caractéristique d'un rayonnement de haute intensité à faible fréquence et est associé au régime d'ionisation tunnel [28]. La barrière de potentiel, créée par le champ laser, est fortement abaissée pour une longue période de temps, ce qui favorise la probabilité qu'a l'électron de franchir la barrière par effet tunnel. Ce processus d'ionisation dit horizontal est illustré à la figure 2.1. On y voit la composante du potentiel associée au champ laser vascillant au rythme des cycles



FIGURE 2.1 – Diagramme montrant le processus de l'ionisation tunnel. Le potentiel total oscille sous l'influence du champ laser ε qui crée une barrière pouvant être traversée par l'électron. (Figure tirée des notes du cours Interaction Laser-Matière. François Vidal, INRS, Varennes, Québec, Canada (2010).)

optiques (ligne droite) ainsi que le potentiel résultant, provenant de l'ajout du potentiel laser à celui de nature coulombienne de l'atome. Lorsque  $\gamma \ll 1$ , la probabilité d'ionisation est approximée par

$$W = \frac{\sqrt{6\pi\sqrt{2}}}{4\hbar} \frac{I_p}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega}{I_p}\right)^{1/2} \gamma^{-1/2} \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{I_p}{\hbar\omega} \gamma\right).$$
(2.3)

Par ailleurs, lorsque la force du champ électrique est suffisante pour abaisser la barrière de potentiel en-dessous du niveau énergétique fondamental. l'électron pourra s'échapper de manière classique et on parlera plutôt d'ionisation par-dessus la barrière ("Over the Barrier Ionization - OBI") [29][30].

D'un autre côté, lorsque  $\gamma \gg 1$ , le processus d'ionisation est plutôt du type multiphotonique ("Multiphotonic Ionization - MPI") [31]. Comme l'indique la figure 2.2, la faible



**FIGURE 2.2** – Diagramme montrant le processus de l'ionisation multiphotonique. Le nombre de photons nécessaire à l'ionisation est absorbé et l'électron est libéré avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie absorbée et le potentiel d'ionisation effectif. (Figure tirée des notes du cours Interaction Laser-Matière. François Vidal. INRS, Varennes, Québec. Canada (2010).)

intensité laser ne distortionne pas le potentiel total de manière significative. Ceci jumelé à une fréquence élevée, l'électron aura une faible probabilité de fuire dans le continuum par effet tunnel. Pour être libéré, l'électron doit absorber des photons une énergie supérieure au potentiel d'ionisation effectif en passant, pour un cas hors résonance, par des états virtuels induits par la composante électrique du champ électromagnétique laser [32]. Dans ce cas, on parlera d'un processus vertical. Le potentiel d'ionisation effectif s'obtient en ajoutant l'énergie pondéromotrice au potentiel d'ionisation :

$$\tilde{I}_p = I_p + U_p. \tag{2.4}$$

Pour  $\gamma \gg 1$ , la probabilité d'ionisation en fonction de l'intensité s'approxime par

$$W = \sigma_n I^n \tag{2.5}$$

où n est le nombre minimal de photons devant être absorbé pour franchir le seuil du potentiel d'ionisation effectif  $\tilde{I}_p$  et où  $\sigma_n$  est la section efficace pour cette même valeur de n. D'un autre côté, lorsqu'il y a libération de l'électron dans le continuum avec l'absorption d'un plus grand nombre de photons que nécessaire, on dénommera le processus d'ionisation au-dessus du seuil ("Above Threshold Ionization - ATI") [33].

En terminant cette section, il faut noter que l'ionisation purement tunnel ou purement multiphotonique sont les cas limites du paramètre de Keldysh et que les canaux horizontal et vertical coexistent lors de l'ionisation d'atomes ou de molécules par un champ laser [27]. Ceci est particulièrement important à garder en tête car les valeurs du paramètre de Keldysh habituellement rencontrées sont situées dans la zone grise où  $\gamma \approx 1$  et où les approximations de la probabilité d'ionisation données précédemment ne sont pas exactes.

### 2.2 La dynamique moléculaire

Dans cette section, nous nous intéresserons plus spécifiquement à l'ionisation des molécules sous l'influence d'impulsions lasers. Contrairement à l'excitation d'un atome qui induit seulement une réorganisation électronique autour du noyau, l'excitation des molécules laisse place aussi à une réorganisation de la structure moléculaire, i.e. des positions relatives entre les noyaux atomiques. L'excitation électronique moléculaire va de pair avec une réorganisation structurale via la préparation de superposition d'états des modes d'élongation [9][34], de rotation [9][35][36] et de déformation (angulaire) [37]. Par exemple, l'ionisation d'une molécule diatomique se trouvant préalablement dans son état fondamental verra une perte de la cohésion entre ses noyaux et la nouvelle distance interatomique d'équilibre sera plus élevée dans le cation moléculaire. En faisant l'analogie à un système masses-ressort sans friction, un mouvement vibrationnel s'instaurera autour de la nouvelle distance interatomique d'équilibre ayant comme fréquence angulaire

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{2.6}$$

où k est associable à la constante d'un ressort et

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.7}$$

qui est la masse réduite du système composé des masses  $m_1$  et  $m_2$ . La fréquence de vibration étant fonction des différentes masses des espèces atomiques constituant la molécule, le confinement inertiel sera donc assuré par l'utilisation d'impulsions d'une durée suffisamment courte afin que l'explosion survienne avant que la molécule aie eu le temps de commencer à entreprendre son mouvement vibrationnel. Il a été démontré que le confinement inertiel est atteint avec des impulsions d'une durée inférieure à 50fs pour I<sub>2</sub> [38][39] et inférieure à 8fs pour D<sub>2</sub> [8][9][10][11][12][13][40][41].

L'énergie cinétique des fragments, totale ou individuelle, est la quantité physique observée expérimentalement et elle dépendra donc de la distance interatomique au moment de l'explosion. L'énergie cinétique totale provenant d'une répulsion purement coulombienne d'une molécule diatomique dont le premier atome est de masse  $m_1$  et de charge  $q_1$  et dont le deuxième atome est de masse  $m_2$  et de charge  $q_2$ , où  $r_{12}$  est la distance entre les noyaux, est donnée par l'expression

$$K_{tot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}.$$
(2.8)

En extrapolant pour une molécule triatomique, on aura plutôt

$$K_{tot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \frac{q_1 q_3}{4\pi\varepsilon_0 (r_{12} + r_{23})} + \frac{q_2 q_3}{4\pi\varepsilon_0 r_{23}}.$$
 (2.9)

La valeur d'énergie coulombienne totale correspond au maximum possible d'énergie accumulée par l'explosion et elle diminuera en augmentant les distances interatomiques. De manière générale, il restera toujours un certain nombre d'électrons lié à l'ion moléculaire mis dans un état dissociatif et ceux-ci offriront une subsistance de cohésion entre les atomes, i.e. une force qui s'opposera à la répulsion coulombienne et qui diminuera la quantité d'énergie cinétique des fragments.

Par le biais d'expériences pompe-sonde, il est ainsi possible de suivre l'évolution temporelle d'une molécule mise dans un état de dynamique vibrationnelle; l'impulsion pompe démarre la dynamique vibrationnelle et l'impulsion sonde vient par la suite l'exploser au délai voulu. Dans cette optique, la figure 2.3 montre la dynamique vibrationnelle d'élongation de  $D_2^+$  sous des impulsions de 8fs à 800nm. Le diagramme d'énergie en (a) représente les potentiels en fonction de la distance interatomique pour le processus  $D_2 \rightarrow D_2^+ + e^- \rightarrow D^+ + D^+ + 2e^-$ . La première impulsion ionisera une fois la molécule, initialement dans son état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ , et la mettra dans le potentiel de l'état  $X^2\Sigma_g^+$  où l'ion moléculaire entamera un mouvement vibrationnel d'élongation. La deuxième impulsion ionisera le deuxième électron (le dernier) et la molécule se retrouvera sur l'état purement coulombien D<sup>+</sup> + D<sup>+</sup>. En (b), en fonction du délai entre les impulsions, l'énergie cinétique



**FIGURE 2.3** – (a) Diagramme d'énergie pour la double ionisation de  $D_2$ . (Figure tirée de [14].) (b) Spectres des énergies cinétiques par fragment  $D^+$  pour différents délais pompe-sonde. La courbe noire correspond à un alignement parallèle et la courbe grise à un alignement perpendiculaire. (c) Pour le cas perpendiculaire, ratio des fragments d'énergie supérieure à 7eV par rapport au nombre total de comptes. (Figures tirées de [40].)

par fragment est tracée pour les molécules dont l'axe est parallèle et perpendiculaire à la polarisation du champ laser sonde. Pour le cas perpendiculaire, le spectre énergétique permet de suivre le mouvement de la distance interatomique en fonction du délai tandis que ceci n'est pas possible pour l'alignement parallèle. Dans ce dernier cas, il y a en effet un fort couplage entre les états  $X^2\Sigma_g^+$  et  $X^2\Sigma_u^+$ , ce qui induit le processus de "bond softening" [42][43][44] menant à l'ionisation exaltée à R $\approx$ 3.5Å observée par le pic à 3eV [21]. Ce processus, dont le modèle de Keldysh ne tient pas compte, est attribuable à l'existence d'une distance interatomique critique où la probabilité d'ionisation est fortement augmentée. En (c) est tracé, pour l'alignement perpendiculaire, les ratios théoriques et expérimentaux du nombre de fragments d'énergie supérieure à 7eV par rapport au nombre total de fragments. On y voit clairement la périodicité du mouvement vibrationnel d'environ 24fs s'accompagnant de l'accumulation d'un déphasage du paquet d'onde au fil des cycles qui explique la disparition progressive de la modulation.

Il a été mis en évidence au cours de cette section que la mesure de la structure moléculaire perturbe du fait même cette dernière en induisant des dynamiques. Afin de limiter ces perturbations indésirables induites au système par la mesure, il faut utiliser une durée d'impulsion suffisamment courte en fonction de la molécule étudiée afin d'assurer le confinement inertiel. La dynamique ultrarapide de  $D_2$  pouvant être sondée avec des impulsions courtes de quelques cycles optiques à 800nm rend particulièrement intéressant l'utilisation de sources lasers titane-saphir pour les expériences d'imagerie par explosion coulombienne.

#### 2.3 La dérive de fréquence

Une impulsion qui se propage dans un milieu d'indice de réfraction qui est fonction de la longueur d'onde verra un décalage s'installer progressivement entre les différentes fréquences dû à la dispersion de vitesse de groupe. Cette dispersion, ou dérive de fréquence, aura comme effet d'augmenter la durée de l'impulsion et elle a été utilisée à bon escient pour étudier la dynamique de N<sub>2</sub>O et OCS. La plupart des milieux optiques ayant une dispersion positive, il est possible de compenser cette dernière par l'ajout de composants à dispersion négative. C'est ce même principe qui est utilisé pour l'amplification par dérive de fréquence et qui a permis l'obtention des lasers à impulsions brèves de haute intensité rencontrés aujourd'hui ; l'impulsion est d'abord étirée afin de réduire l'intensité crête, amplifiée et ensuite compressée. Il faut noter que la durée d'impulsion minimale est dictée par la largeur du spectre et est atteinte lorsque la phase spectrale est constante ou linéaire dans le domaine spectral.

Habituellement, la phase temporelle du champ électrique d'une impulsion est approximée par une série de Taylor et est donnée par

$$\phi(t) = \phi_0 + \omega_0 (t - t_0) + \beta (t - t_0)^2$$
(2.10)

où  $\phi_0$  est la constante de phase,  $\omega_0$  est la fréquence angulaire de l'onde porteuse et  $\beta$  est la dérive de fréquence. La constante  $\phi_0$  aura un impact sur la phase absolue du champ électromagnétique, soit la position relative du champ électrique avec le pic de l'enveloppe d'intensité, tandis que  $\omega_0$  dictera la fréquence centrale de l'impulsion. La présence du terme de deuxième ordre  $\beta t^2$  engendrera une variation linéaire de la fréquence en fonction du temps. Ainsi, une valeur positive de  $\beta$  signifiera une augmentation de la fréquence dans le temps et voudra dire que les grandes longueurs d'onde arriveront en premier, tandis que ce sera le cas pour les courtes longueurs d'onde lorsque  $\beta$  aura une valeur négative.

Il sera cependant plus pratique de traiter la phase dans le domaine spectral. Elle peut être aussi développée par une série de Taylor s'exprimant

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \varphi_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\varphi_2(\omega - \omega_0)^2.$$
(2.11)

Le terme  $\varphi_0$  aura la même signication que  $\phi_0$  dans le domaine temporel ; il déplacera la phase absolue de l'onde. Par contre,  $\varphi_1$  occasionnera un déplacement temporel de l'im-

pulsion et  $\varphi_2$  sera la cause de l'étirement temporel de l'impulsion laser via une variation linéaire de la fréquence dans le temps. Pour une impulsion gaussienne, il sera alors possible de connaître la durée  $\tau$  d'une impulsion ayant subie une variation de phase quadratique  $\varphi_2$ à la suite d'une propagation dans un milieu dispersif à partir de l'équation

$$\tau = \tau_0 \sqrt{1 + \left(\frac{4ln2\,\varphi_2}{\tau_0^2}\right)^2}$$
(2.12)

où  $\tau_0$  est la durée de l'impulsion initiale sans dispersion. Les durées stipulées sont prises à pleine largeur et mi-hauteur ("Full Width at Half Maximum - FWHM") de l'intensité.

En terminant, il faut souligner l'existence de termes de plus hauts ordres dans le développement de la phase qui engendront une distortion dans le profil d'intensité de l'impulsion. Par exemple, dans le domaine spectral, un terme de 3<sup>ième</sup> ordre créera des impulsions satellites avant ou après l'impulsion principale et un terme de 4<sup>ième</sup> ordre sera reconnaissable par des pieds de chaque côté de celle-ci. La compensation de la contribution de chacun de ses ordres non-négligeables devra être faite dans le but d'obtenir des impulsions aux caractéristiques convenables. **Chapitre 3** 

Montage expérimental

Ce chapitre montrera en détail les méthodes et les équipements utilisés pour les expériences d'imagerie par explosion coulombienne exécutées. Les caractéristiques du système laser seront données, suivi par la description de l'architecture de la chambre à vide, vue section par section, soit de la source moléculaire au détecteur d'ions. Enfin, seront discutées les techniques utilisées pour la génération des impulsions courtes de 7fs et pour la conversion du 800nm en 267nm et 400nm.

#### 3.1 Le système laser

Les expériences ont été menées au Laboratoire de Sources Femtosecondes (LSF) ("Advanced Laser Light Source - ALLS") avec le système laser titane-saphir multi-kHz Dragon de KMLabs dont le taux de répétition, ajustable de 1 à 5kHz, a été réglé à 1kHz. La durée d'impulsion à 800nm est de 30fs et la puissance délivrée à la sortie du 3<sup>ième</sup> étage d'amplification est de 5W. Une lame séparatrice a été installée à la sortie du laser donnant une puissance transmise de 1.7W qui pouvait être ultérieurement réduite par la combinaison d'une lame d'onde  $\lambda/2$  et d'un polariseur. Un compensateur de phase acousto-optique est intégré au système, ce qui permet d'ajuster les 4 premiers ordres de dispersion. La durée d'impulsion peut donc facilement être ajustée à la valeur souhaitée en ajoutant ou soustrayant de la dispersion de deuxième ordre comme cela est indiqué en section 2.3. Une lame  $\lambda/2$  a aussi été installée en permanence dans le trajet du faisceau afin de permettre de changer la polarisation qui est horizontale par défaut à la sortie du laser.

### 3.2 La chambre d'explosion

Les techniques d'imagerie moléculaire requièrent l'utilisation d'une enceinte sous vide parce qu'il est nécessaire de focaliser un faisceau laser à des intensités de l'ordre



**FIGURE 3.1** – Chambre d'explosion coulombienne et de diffraction électronique au LSF/ALLS.

de 10<sup>14</sup>W/cm<sup>2</sup> dans un gaz ténu pour en collecter les particules d'intérêt. Un vide considérable devra être atteint afin de limiter la contamination par les constituants de l'air ambiant, de minimiser les effets liés à la propagation dans un plasma et de ne pas saturer le détecteur<sup>1</sup>. Aussi, il n'est pas souhaitable que les produits de l'interaction que l'on souhaite observer interagissent avec le gaz de fond avant leur détection, de plus que les tensions élevées nécessaires à la collecte des ions rend primordiale l'utilisation d'une pression suf-

Bien que le détecteur utilisé soit capable d'enregistrer 16 fragments par canal par impulsion laser, il est habituellement souhaité d'exploser une seule molécule par impulsion afin d'éviter les risques de fausses corrélations (voir section 3.2.5).

fisamment basse afin d'éviter les risques d'amorce d'arcs électriques. La chambre à vide utilisée pour l'explosion coulombienne au LSF/ALLS (figure 3.1) a aussi été conçue pour la diffraction électronique [45][46] et il y a par conséquent une partie de la chambre réservée exclusivement à la détection des électrons qui ne sera pas abordée. Il est cependant important de noter que la détection des ions et celle des électrons sont indépendantes et ne peuvent s'effectuer de manière simultanée.

Cette section décrira en premier la chambre d'explosion dans son ensemble et par la suite, il sera traité de manière plus appronfondie la fente motorisée ainsi que les composants nécessaires à la collecte des ions, soit le spectromètre et le détecteur. En dernier, il sera abordé le système d'acquisition et d'analyse informatisé qui permet de recueillir et de traiter les signaux provenant du détecteur.

#### 3.2.1 Architecture générale

La figure 3.2 montre une vue de coupe simplifiée de la chambre d'explosion coulombienne et de diffraction électronique utilisée pour les expériences. La chambre se divise en trois sections : source, intermédiaire et interaction. Après chauffage, le vide atteint environ  $10^{-9}$ Torr dans la section interaction. Le faisceau laser entre dans la section interaction perpendiculairement à l'axe longitudinal de la chambre par la fenêtre de 25.4mm de diamètre apercevable à la figure 3.1.

Les trois sections sont séparées par une cloison munie d'un orifice afin de permettre le passage du jet de gaz et elles sont pompées individuellement par une pompe turbomoléculaire. Aussi, une valve manuelle coulissante installée entre les sections intermédiaire et interaction permet d'isoler cette dernière du reste de la chambre. Un jet de gaz moléculaire de l'espèce à étudier est produit par la source moléculaire. Il s'agit simplement d'un réservoir muni d'un orifice de quelques centaines de microns qui est connecté à une source externe. Le jet est généré par le différentiel de pression entre la pression du réservoir et



FIGURE 3.2 – Identification des composants de la chambre en vue de coupe (de face).

celle de la section source de la chambre. Un mécanisme de positionnement tridirectionnel permet d'aligner le jet dans l'axe de la chambre. Par la suite, le jet passe par l'écorcheur #1 qui permet de réduire la densité ainsi que le diamètre du jet. Les écorcheurs sont simplement des cônes creux dont le sommet a été coupé afin de créer un orifice d'environ 1 mm. Ensuite, le jet est une deuxième fois atténué par l'écorcheur #2 et finalement une fente motorisée piézoélectrique située de l'autre côté de la cloison permet de produire un mince film moléculaire qui pénètre à l'intérieur du spectromètre dont le centre coïncide avec le point focal indiqué par une étoile. Le faisceau est focalisé par un miroir sphérique de 10cm de longueur focale situé à l'opposé de la fenêtre d'entrée. La position du miroir peut être ajustée dans les trois axes afin de bien situer le point focal au centre du jet moléculaire et

au centre du spectromètre. Une fois l'interaction effectuée, les ions générés sont accélérés vers la partie inférieure du spectromètre en direction du détecteur d'ions [47].

#### 3.2.2 La fente motorisée

L'une des premières tâches effectuées au cours de cette maîtrise fut l'implémentation d'une fente motorisée de type piézoélectrique (piezosystem jena PZS3V, figure 3.3). L'ajout d'une fente entre l'écorcheur #2 et le point focal permet de réduire les états de charge faibles vis-à-vis les états de charge élevés en diminuant la largeur du jet par rapport au paramètre confocal puisque le jet n'interagira principalement qu'avec la région spatiale la plus forte en intensité, comme illustré à la figure 3.4 [48]. L'ouverture maximale est de 1.5mm et les deux lames bougent de manière symétrique. La courbe d'hystérésis de l'ouverture en fonction de la tension CC est donnée en Annexe A.



FIGURE 3.3 – Dessin de la fente PZS3V. (Droits réservés de piezosystem jena, Inc.)

L'ajout de la fente au système a nécessité la conception d'un support ayant la capacité de se mouvoir afin de pouvoir ajuster le centre de la fente avec celui du jet. L'assemblage du support conçu est montré à la figure 3.5. La fente est fixée sur une plaque pouvant effectuer un mouvement de translation et le support est monté directement sur la cloison séparant les sections intermédiaire et interaction, qui contient également la valve manuelle coulissante. La longueur des quatre espaceurs dicte la distance entre la fente et le point focal.



**FIGURE 3.4** – Illustration de l'effet de la largeur du jet de gaz sur les états de charge observés. Sont représentées deux largeurs de jet,  $w_1$  et  $w_2$ , produisant les volumes d'interaction  $V_1$  et  $V_2$ , subissant des distributions d'intensité différentes. Dans le cas de  $w_1$ , les états de charge élevés seront favorisés au détriment des états de charge faibles.



FIGURE 3.5 – (a) Modélisation solide de l'assemblage du support de la fente motorisée.(b) Photo prise lors de l'installation.

Une fois la fente alignée, un balayage du point focal dans le jet de gaz a été effectué pour quatre ouvertures différentes afin de pouvoir tracer les profils d'ionisation montrés à la figure 3.6. On observe une nette amélioration du profil en fermant la fente et une fermeture de 90% s'avère dans la plupart des cas un bon choix.



**FIGURE 3.6** – Profils d'ionisation pour différents pourcentages de fermeture de la fente motorisée. (Ar<sup>+</sup>, 800nm, 13mW à 1kHz, 30fs.)

#### 3.2.3 Le spectromètre

Le spectromètre de temps de vol a pour rôle de faire la ségrégation entre les fragments de différents ratios masse/charge. À cette fin, il fournira à l'intérieur du tube de vol un champ électrique constant afin d'accélérer les fragments chargés positivement vers le plan de détection où sera enregistré le temps d'arrivée et les positions x et y. Un schéma d'une vue de coupe du spectromètre est montré à la figure 3.7.

Il est essentiellement constitué d'une série d'électrodes en forme d'anneaux qui sont connectées en série par des résistances, ce qui permet de générer un gradient constant de potentiel en agissant comme diviseur de tension. La tension  $V_s$  est fournie directement par une source haute tension externe qui est typiquement ajustée entre 2000V et 5000V. Cette



**FIGURE 3.7** – Schéma du spectromètre en vue de coupe. Les tensions montrées ne s'appliquent que pour le mode ions.

tension sera choisie en considérant l'énergie de répulsion des fragments afin d'étaler au maximum les fragments dans le plan xy sans toutefois qu'ils arrivent hors de la surface effective de détection. Finalement, au bas du spectromètre est disposé un grillage mis à la masse qui assure une meilleure uniformité du champ électrique au sein de celui-ci.

#### 3.2.4 Le détecteur d'ions

La figure 3.8 montre le détecteur d'ions utilisé (RoentDek Handels GmbH) hors de la chambre. Il sert à déterminer pour chaque fragment détecté sa position dans le plan xy ainsi que son temps de vol associé à l'axe z. L'ensemble de ses informations sert ultimement à déterminer le vecteur tridimensionnel de vitesse initiale.



FIGURE 3.8 – Photographie du détecteur d'ions (RoentDek Handels GmbH).



**FIGURE 3.9** – Représentation des anodes torsadées. Le délai entre les impulsions permettent de retrouver la position dans un axe donné. (Droits réservés de Patrick W. Dooley [49])

Le détecteur est constitué d'un doublet de galettes de microcanaux ("Microchannel Plate - MCP") superposé à des anodes torsadées (figure 3.7). Une particule énergétique arrivant sur les galettes libérera un nuage d'électrons qui s'amplifiera par effet cascade lors de la propagation à l'intérieur des microcanaux dont les extrémités sont soumises à une différence de potentiel. Le nuage électronique émergeant sera alors accéléré vers les anodes torsadées pour la détection des coordonnées spatiales x et y. Comme montré à la figure 3.9, les anodes torsadées sont constituées de deux enroulements de cuivre ; un pour chacun des deux axes. D'un point de vue simplifié, l'absorption du nuage électronique générera deux impulsions électriques se propageant en sens contraire dont les temps d'arrivée aux extrémités  $t_1$  et  $t_2$  serviront à déduire la position du fragment dans l'axe considéré. Bien qu'il soit possible d'obtenir le signal de temps de vol à partir des anodes torsadées, celui-ci est plutôt prélevé directement des galettes de microcanaux pour une meilleure résolution. La détection d'un fragment sera alors associée à cinq signaux temporels ( $t_{x1}$ ,  $t_{x2}$ ,  $t_{y1}$ ,  $t_{y2}$ , et  $t_z$ ) provenant de cinq canaux différents.

Pour chaque impulsion laser, il sera enregistré l'ensemble des signaux perçus par le détecteur, qui proviennent en général de plusieurs fragments. L'attribution des signaux à leur fragment respectif sera fait par la permutation des différentes possibilités et le res-

pect de critères préétablis<sup>2</sup>. Chaque compte, ainsi associé à ses cinq signaux, sera alors enregistré dans le fichier de données.

#### 3.2.5 Le système d'acquisition et d'analyse informatisé

Lors d'une acquisition, le logiciel utilisé permet d'afficher en temps réel de manière cumulative le spectre de temps de vol ainsi que la distribution spatiale dans le plan du détecteur. Une fois le fichier de données terminé en écriture, il est possible de recalibrer l'échelle du temps de vol t en ratio masse/charge par la relation

$$Masse/Charge = A(t - T_0)^2$$
(3.1)

afin de mieux identifier la nature de chacun des pics présents. Ceci est possible en devinant le ratio masse/charge de deux pics (ici distingués par les indices 1 et 2) clairement identifiables dans le spectre de temps de vol afin de pouvoir déterminer le coefficient de dilatation A et la valeur du temps initial  $T_0$  par la résolution du système à deux équations et deux variables s'écrivant

$$(Masse/Charge)_1 = A(t_1 - T_0)^2$$
$$(Masse/Charge)_2 = A(t_2 - T_0)^2.$$

Un exemple de recalibration du temps de vol est montré à la figure 3.10 dont le spectre est issu d'un mélange de différents gazs rares. Il est important de remarquer que les différents états de charge d'une même espèce arriveront à des temps différents. Par exemple, on voit les différents isotopes du krypton de l'état de charge  $1+ a \sim 84u/e$  se répéter dans l'état  $2+ a \sim 42u/e$ . Notez aussi que des espèces différentes, ayant des états de charge différents, peuvent voir leur temps de vol se superposer, comme observé avec Ne<sup>+</sup> et Ar<sup>2+</sup>. Il s'agit d'un inconvénient inhérent à la spectrométrie de masse par temps de vol qu'il faut garder en tête lors de telles expériences.

<sup>2.</sup> Pour plus de détails sur le détecteur, se référer à [49].



**FIGURE 3.10** – Exemple de conversion de l'axe du temps de vol en ratio masse/charge pour un mélange de gazs. (a) Calibration en temps de vol. (b) Calibration en ratio masse/charge.

Pour des fins d'analyse des résultats, le logiciel contient aussi des algorithmes pour le calcul des distributions de différentes quantités physiques. Il sera possible par exemple de calculer la distribution de quantité de mouvement ou d'énergie cinétique, autant totale que par fragment ("total" caractérise la somme d'une quantité physique pour les fragments qui proviennent de la même molécule). Par le filtrage des distributions de la somme des quantités de mouvement en x, y et z de tous les fragments collectés dans une impulsion laser, il est possible de corréler, ou d'associer entre eux, les fragments provenant d'une même molécule. Ceci s'effectue en sélectionnant les plages du temps de vol correspondant aux fragments du canal étudié. Sachant que le vecteur résultant de la somme des quantités de mouvement de fragments corrélés doit être presque nul (une infime portion de la quantité

de mouvement totale est prise par les électrons), il est possible de ne conserver que les évènements où cette condition est respectée afin d'obtenir un spectre corrélé (ou filtré). Par conséquent, il sera possible de ne corréler que les canaux dont tous les fragments sont chargés, dû à la nature du spectromètre.

### 3.3 La génération d'impulsions courtes

Le système de génération d'impulsions courtes utilisé permet de réduire à environ 7fs la durée d'impulsion de 30fs provenant du système laser. La puissance obtenue à la sortie du système est d'environ  $150\mu$ J avec une transmission d'environ 50%. Le schéma représentant le montage utilisé est joint à la figure 3.11.



**FIGURE 3.11** – Schéma du système de génération d'impulsions courtes. MS : Miroir Sphérique, MC : Miroir à Compensation de phase, L : Lame de verre, Ge : plaque de Germanium. Une seule réflexion par miroir à compensation de phase est montrée par but de simplification.
Le spectre est d'abord élargi par automodulation de phase en focalisant avec un miroir sphérique le faisceau dans un capillaire, de 250 microns de diamètre et de 1m de longueur, contenant de l'argon à une pression légèrement inférieure à l'atmosphère [50][51]. Une lame demi-onde jumelée à un polariseur fait de deux plaques de Germanium à angle de Brewster permet de varier la puissance de sortie sans affecter l'intensité à l'intérieur du capillaire. Ensuite, le faisceau émergeant de la fibre est recollimaté avec l'aide d'un deuxième miroir sphérique situé à la sortie du capillaire pour le diriger vers six miroirs à compensation de phase ("chirped mirrors" [52][53]) qui ajouteront de la dispersion négative en douze



**FIGURE 3.12** – (a) Spectre typique d'une impulsion de 7fs et (b) sa trace d'autocorrélation interférométrique.

passes pour compresser l'impulsion. Il est prévu d'ajouter volontairement un léger surplus de dispersion négative afin de pouvoir optimiser la durée d'impulsion avec une lame de verre en silice d'une épaisseur d'environ 3mm qui ajoutera la dispersion positive nécessaire à corriger le surplus. Le spectre optique caractéristique d'une impulsion de 7fs est donné à la figure 3.12(a), montrant un étalement d'environ 600nm à 900nm. À la même figure, la trace d'autocorrélation interférométrique [54] d'une telle impulsion est donnée en (b). La durée d'impulsion correspond à la pleine largeur à mi-hauteur de la trace divisée par  $\sqrt{2}$ , donnant environ 8fs.

L'épaisseur de verre ajoutée est optimisée en utilisant la chambre d'explosion en regardant l'énergie cinétique par fragment D<sup>+</sup> de la molécule D<sub>2</sub>. Le maximum d'énergie cinétique correspond à l'impulsion de la plus courte durée et il s'agit par conséquent d'une méthode simple et efficace. La figure 3.13 montre le spectre d'énergie typique recherché, centré à 6-7eV, indicateur d'une impulsion optimisée à environ 7fs. L'absence d'un pied de basse énergie est significatif d'un profil temporel quasi-gaussien sans présence d'impulsions satellites.



**FIGURE 3.13** – Spectre d'énergie cinétique des fragments  $D^*$  caractéristique d'une impulsion courte de 7*fs*.

## 3.4 La génération du 400nm et 267nm

Les expériences effectuées sur  $C_2H_2$  ont nécessité la conversion du 800nm en 400nm et 267nm. Pour la conversion en 267nm, le montage présenté à la figure 3.14 montre la série de composants optiques nécessaires au processus ; H/V correspond à la polarisation horizontale/verticale alors que le nombre juxtaposé correspond à la longueur d'onde à la position donnée.



FIGURE 3.14 – Schéma du montage optique pour la conversion du 800nm en 267nm.

Le 800nm en polarisation horizontale est d'abord converti en partie en 400nm polarisé verticalement par un cristal de BBO (Type I, angle de coupe : 29,2°, épaisseur : 0,3mm) pour la génération de seconde harmonique (GSH) [55]. Le 800nm devra par la suite être tourné en polarisation verticale par une lame demi-onde pour sa conversion en 267nm par un cristal de BBO (Type I, angle de coupe : 44,3°, épaisseur : 0,1mm) utilisé pour la génération de la somme de fréquences (GSF) [56]. Une lame de calcite (CaCO<sub>3</sub>) est insérée afin de compenser le délai instauré entre les impulsions à 800nm et 400nm dans la lame demi-onde et l'ajustement de son angle d'incidence permet la compensation exacte de celui-ci. L'ellipticité induite par l'ensemble des optiques situées en amont nécessite l'ajout de deux polariseurs horizontaux (Pol H) constitués chacun de deux miroirs à angle de Brewster. Finalement, le 800nm et le 400nm résiduels sont éliminés par un miroir dichroïque (MD)

ne réflétant que le 267nm. En sortie, le 800nm et le 400nm résiduels ont été mesurés à 1% et 0.3% respectivement.

Pour ce qui est de la conversion du 800nm en 400nm, le montage se résume à celui du 267nm en version simplifiée. Il n'est nécessaire qu'un cristal de BBO pour la génération de seconde harmonique, suivi d'un miroir dichroïque qui ne réflète que le 400nm.

**Chapitre 4** 

# **Explosion des molécules triatomiques**

Ce chapitre débute la présentation des résultats sur l'explosion de molécules triatomiques. Les résultats obtenus pour N<sub>2</sub>O et OCS seront présentés, mais au préalable, on rappellera tout d'abord les résultats obtenus précédemment pour CO<sub>2</sub>. Ceci permettra de donner une introduction aux molécules triatomiques qui sont considérablement plus complexes que les diatomiques et sera utile à des fins de comparaison et de compréhension pour les deux nouvelles molécules étudiées. Les comportements observés pour les trois molécules auront les mêmes origines physiques et dans le but d'alléger la lecture, des explications détaillées ne seront données qu'à la première partie traitant sur CO<sub>2</sub>.

Pour les trois molécules, les canaux de dissociation étudiés sont strictement ceux impliquant la fragmentation complète de la molécule et dont chacun des fragments est chargé afin de permettre la corrélation de ceux-ci pour les différentes durées d'impulsion. Les différents canaux de dissociation seront identifiés selon la nomenclature  $(q_i, q_j, q_k)$  qui donne la charge de chacun des atomes i, j et k constituant la molécule. Par ailleurs, le calcul des intensités crêtes au point focal a été effectué dans l'argon par une calibration d'intensité faite à partir de la mesure de la quantité de mouvement de recul conférée aux ions lors de leur ionisation avec un faisceau laser polarisé circulairement [57][58].

Aussi, il sera important de garder en tête que la polarisation utilisée pour les expériences sera toujours perpendiculaire au plan de détection. Les molécules linéaires alignées parallèlement au champ laser sont beaucoup plus facilement ionisées [58] et ceci permet d'étaler temporellement les fragments pour augmenter l'efficacité de détection. Dans ces conditions, une molécule linéaire alignée parallèlement au champ laser sera perpendiculaire au plan de détection et une molécule alignée perpendiculairement au champ laser sera parallèle au plan de détection.

La valeur de temps de vol  $t_0$  sera utilisée comme étant le temps d'arrivé d'un fragment initialement au repos. De cette manière, les fragments d'une molécule linéaire explosée lorsque son axe est parallèle au plan de détection auront chacun un vecteur vitesse initale parallèle au détecteur et ils arriveront au détecteur exactement à leur  $t_0$  respectif. Par contre, lorsque cette molécule est explosée avec son axe perpendiculaire au plan de détection, les fragments auront leur vecteur vitesse initiale dans l'axe du temps de vol et ces fragments arriveront au détecteur avant ou après leur  $t_0$ , dépendamment de la direction de la molécule. Dans ce dernier cas, l'accumulation des fragments d'une espèce et d'une charge données présentera une distribution à double pic centrée sur  $t_0$  si leur énergie cinétique est suffisamment élevée pour pouvoir distinguer les fragments arrivant avant  $t_0$  de ceux arrivant après.

### **4.1** Théorie et résultats sur CO<sub>2</sub>

Cette section a pour objet de donner quelques notions théoriques particulières aux molécules triatomiques en même temps que de faire un survol des résultats publiés sur  $CO_2$  [20] où les différents canaux de dissociation ont été étudiés en fonction des durées d'impulsion de 7, 35, 55, 100 et 200fs. Cette molécule est de structure linéaire et est symétrique par rapport à son atome central de carbone, comme indiqué à la figure 4.1. La convention utilisée pour les canaux de dissociation sera ( $q_0$ ,  $q_c$ ,  $q_0$ ). À cause de la symétrie, les deux atomes O situés aux extrémités présenteront les mêmes caractéristiques.



FIGURE 4.1 – Représentation de la structure moléculaire de CO<sub>2</sub>.

À la figure 4.2(a) est tracé le spectre de masse du temps de vol pour les durées d'impulsion de 7fs et 200fs. On remarque la présence d'un pic double pour les fragments O situés



**FIGURE 4.2** – (a) Tracés des spectres de masse normalisés pour les durées d'impulsion de 7fs  $(2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2)$  et 200fs  $(2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2)$ . (b) Graphique de la distribution angulaire normalisée de  $O^{2+}$  pour 7fs, 35fs et 200fs. (Figure tirée de [20].)

aux extrémités de la molécule car, comme dit précédemment, la polarisation est perpendiculaire au plan de détection et les molécules linéaires alignées parallèlement au champ laser sont beaucoup plus facilement ionisées. Il est observé que l'intensité crête requise pour obtenir le même ratio  $C^{2+}/C^+$  est plus élevée d'un ordre de grandeur pour 7fs que pour 200fs, soit respectivement  $2 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup> contre  $2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Ceci est caractéristique de l'ionisation exaltée bien connue pour la molécule diatomique H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) et laisse croire à l'existence d'une géométrie critique qui facilite significativement l'ionisation. Il est aussi observé pour 7fs la présence accrue de comptes dans la région centrale entre les deux pics des fragments  $O^{+/2+}$ . Cette observation témoigne qu'une proportion non-négligeable de molécules alignées perpendiculairement par rapport au champ laser sont explosées visà-vis celles alignées parallèlement et que le processus d'ionisation exaltée est supprimé à cette durée d'impulsion [59]. En effet, l'ionisation exaltée est effective lorsque l'orientation de la molécule concorde avec celle du champ électrique laser et une diminution de l'ionisation exaltée diminuera le rapport des molécules explosées parallèlement au champ sur celles explosées perpendiculairement. Ceci est mis en évidence à la figure 4.2(b) qui montre le nombre de comptes pour  $O^{2+}$  en fonction de l'angle entre la molécule et le champ laser pour différentes durées d'impulsion.



**FIGURE 4.3** – (a) & (b) Distributions d'énergie cinétique normalisées pour les canaux de dissociation (1,1,1) et (2,2,2) pour les cinq durées d'impulsion. (c) Ratio de l'énergie coulombienne en fonction de la durée d'impulsion. (d) & (e) Distributions d'énergie cinétique normalisées par fragment C<sup>+</sup> et O<sup>+</sup>. Courbes en (a), (b), (d) & (e) :  $\Box$  7fs,  $\bigcirc$  35fs,  $\triangle$  55fs,  $\bigtriangledown$  100fs,  $\Diamond$  200fs. (Figure tirée de [20].)

À la figure 4.3(a,b) est tracé le nombre d'évènements corrélés en fonction de l'énergie cinétique totale pour les canaux dissociatifs (1,1,1) et (2,2,2), tandis que la figure 4.3(c) montre le ratio d'énergie coulombienne en fonction de la durée d'impulsion pour différents canaux. Le ratio d'énergie coulombienne se définit comme étant l'énergie cinétique totale expérimentale la plus probable sur l'énergie cinétique totale théorique qui est donnée par

l'équation 2.9. L'état de charge 3+ montre peu de variation d'énergie cinétique en fonction de la durée d'impulsion, contrairement aux états plus élevés qui montrent une nette augmentation du ratio d'énergie coulombienne par la diminution de celle-ci. Le ratio d'énergie coulombienne étant associable directement à la géométrie de la molécule, la reconstruction de la structure de la molécule à l'équilibre via la fragmentation par l'état 3+ n'est pas envisageable dû à un ratio de seulement environ 70%. Pour les états de charge supérieurs à 3+, on observe à la figure 4.3(c) une stabilisation du ratio d'énergie coulombienne pour les durées d'impulsion supérieures à 100fs. Ceci est la signature de l'ionisation exaltée ; à environ 100fs correspond la géométrie moléculaire critique à partir de laquelle l'augmentation de la durée d'impulsion n'a à peu près plus d'effet.

Les graphiques à la figure 4.3(d,e) font état des distributions d'énergie cinétique par fragment pour les ions C<sup>+</sup> et O<sup>+</sup> pour l'état 3+. Avec l'augmentation de la durée d'impulsion, l'élargissement du spectre vers les hautes énergies pour C<sup>+</sup> de concert avec la diminution de l'énergie pour les fragments O<sup>+</sup> signifie la présence d'un mouvement de déformation angulaire, qui a lieu sur l'état 2+ selon les simulations numériques réalisées par Sato et al. [60]. Lorsque la molécule est en géométrie linéaire, l'ion C<sup>+</sup> est en quelque sorte coincé entre les deux ions O<sup>+</sup> et acquiert très peu d'énergie lors d'une fragmentation symétrique comme celle de l'état 3+ (O<sup>+</sup> + C<sup>+</sup> + O<sup>+</sup>). Par contre, dès que la molécule commence à fléchir, une force de répulsion commence à agir dans la direction perpendiculaire à l'axe de la molécule, conférant à C<sup>+</sup> une vélocité dans cette direction.

Pour caractériser la géométrie moléculaire critique de l'ionisation exaltée, les fragments corrélés du canal dissociatif (2,2,2) de l'état de charge 6+ ont été utilisés. La méthode utilisée consiste à deviner dans une première itération la position de chaque ion 2+ et à laisser évoluer les particules, agissant sous leurs forces de répulsion mutuelle, vers leur quantité de mouvement asymptotique [61]. Les quantités de mouvement trouvées sont ensuite comparées à celles obtenues expérimentalement et des corrections sont apportées sur



**FIGURE 4.4** – (a) à (e) Reconstruction moléculaire pour les durées d'impulsion de 7fs à 200fs. La projection uniaxiale de la distribution de position de l'atome O de droite est montrée sous celui-ci. (f) Distance CO (•) et angle OCO (•) en fonction de la durée d'impulsion. (Figure tirée de [20].)

les positions initiales des fragments au cours de l'itération suivante. Le processus est ainsi continué jusqu'à ce que les quantités de mouvement asymptotiques concordent avec celles obtenues expérimentalement. Les géométries ainsi trouvées lors de la reconstruction pour les durées d'impulsion utilisées sont présentées à la figure 4.4(a-e) (notez les différentes échelles utilisées pour les deux axes). La position de l'atome central C et de l'atome O situé du côté gauche est évaluée à partir de l'atome O de droite dont la position ponctuelle a été déterminée à partir de la valeur moyenne de sa distribution de position. Pour 7fs, la géométrie est très proche de celle d'équilibre avec une distance des liens CO de 1.3Å et un angle OCO de 168°. En augmentant la durée d'impulsion, on observe un allongement des liens et un fléchissement de la molécule jusqu'à l'atteinte de la géométrie critique obtenue à environ 100fs, comme il est mis en évidence à la figure 4.4(f). Cette géométrie critique

moyenne a été évaluée ayant une distance des liens CO de 2.1Å et un angle OCO de 163°, ce qui concorde avec des calculs numériques montrant que la probabilité d'ionisation sur la molécule neutre augmente d'un ordre de grandeur en étirant la distance CO de l'équilibre à 1.9Å [20].

## 4.2 Résultats sur N<sub>2</sub>O

Il est maintenant présenté les résultats d'explosion coulombienne obtenus pour la molécule N<sub>2</sub>O pour les durées d'impulsion de 7, 30, 60, 100 et 200fs. Cette molécule dont la structure se trouve à la figure 4.5 est de type linéaire non-symétrique. Afin de mieux pouvoir discerner les deux atomes d'azote, les indices a et b seront utilisés pour distinguer le N central de celui situé en extrémité. La convention utilisée pour les canaux de dissociation sera ( $q_{N_a}$ ,  $q_{N_b}$ ,  $q_O$ ). Les intensités crêtes des impulsions lasers utilisées lors des expériences, calculées au point focal, sont données à la table 4.1.



FIGURE 4.5 – Représentation de la structure moléculaire de N<sub>2</sub>O,

TABLE 4.1 – Intensités pour les différentes durées d'impulsion pour N<sub>2</sub>O.

Durée d'impulsion (fs)	7	30	60	100	200
Intensité ( $10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> )	4	3	2	I	1



FIGURE 4.6 – Spectres de masse non-filtrés de  $N_2O$  à (a) 7fs et à (b) 200fs.

Le spectre de masse brut pour 7fs et 200fs est montré à la figure 4.6 où il y est déjà possible d'identifier sans filtrage les fragments chargés 2+ provenant des états de charge supérieurs à 3+. La figure 4.7 montre les fragments du canal (2,2,2) une fois corrélés à partir des O<sup>2+</sup> de ratio masse/charge supérieur à 8u/e (demi-spectre<sup>1</sup>). Il est observable, en premier lieu, la présence d'une plus grande énergie cinétique à 7fs pour les fragments pro-

L. Dans le domaine temporel, un demi-spectre est produit en corrélant à partir du temps de vol des fragments d'une même espèce compris dans l'intervalle  $[t_0 - \Delta t - t_0]$  ou  $[t_0 - t_0 + \Delta t]$  au lieu du spectre complet compris dans les limites de  $t_0 \pm \Delta t$ . Ces deux demi-spectres sont équivalents dû à la distribution aléatoire de l'orientation des molécules.

venant des extrémités de la molécule qui est remarquée par un délai temporel plus grand par rapport à leur  $t_0$  respectif et, en deuxième lieu, l'élargissement de leur spectre vers la région centrale qui témoigne de l'augmentation de la proportion de molécules explosées alignées perpendiculairement au champ laser. Ces deux simples observations faites à partir du seul signal de temps de vol permettent de constater qu'il y a présence d'une dynamique vibrationnelle d'élongation [62] et qu'il y a diminution de l'ionisation exaltée, qui est effective seulement pour une molécule alignée parallèlement au champ.



FIGURE 4.7 – Demi-spectres de masse filtrés de  $N_2O$  pour (2,2,2) à (a) 7fs et à (b) 200fs.

Aux figures 4.8 à 4.15 sont tracées, pour les canaux de dissociation (1,1,1) à (2,2,2), les distributions d'énergie cinétique par fragment et totale pour les cinq durées d'impulsion. Afin de minimiser le chevauchement, les courbes ont été normalisées différemment pour chaque durée d'impulsion : la courbe la plus haute correspondant à la durée la plus longue et la courbe la plus basse, à la durée la plus courte. L'ensemble de ces résultats sont rassemblés dans trois graphiques, à la figure 4.16, montrant le ratio de l'énergie coulombienne en fonction de la durée d'impulsion pour chaque canal étudié. Les canaux (1,2,1)et (2,1,1) de même que (1,2,2) et (2,1,2) présentent des spectres d'énergie identiques parce qu'il s'agit d'une permutation de N<sup>+</sup> et N<sup>2+</sup>, deux atomes identiques de charge différente, dans la structure de la molécule. Dans un tel cas, les spectres résultants contiennent le signal des deux canaux superposés parce que la plage de temps de vol sélectionnée pour N<sup>+</sup> et N<sup>2+</sup> contient les fragments provenant des deux canaux. Afin de faire la ségrégation des canaux, le fragment N<sup>2+</sup>, montrant clairement un pic distinct pour chacun des deux canaux, a été utilisé pour isoler ceux-ci. Plus de détails se trouvent en annexe B concernant la méthode utilisée pour effectuer la ségrégation des canaux superposés de N<sub>2</sub>O. Les irrégularités observées dans les spectres produits avec cette méthode sont occasionnées par la présence d'une certaine quantité de comptes N<sub>a</sub> dans N<sub>b</sub> et vice-versa, due à leur chevauchement énergétique.



**FIGURE 4.8** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,1,1) de l'état de charge 3+ de  $N_2O$ .



**FIGURE 4.9** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,1,2) de l'état de charge 4+ de N<sub>2</sub>O.



**FIGURE 4.10** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,2,1) de l'état de charge 4+ de  $N_2O$ .



**FIGURE 4.11** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,1,1) de l'état de charge 4+ de  $N_2O$ .



**FIGURE 4.12 –** Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,2,2) de l'état de charge 5+ de N<sub>2</sub>O.



**FIGURE 4.13** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,1,2) de l'état de charge 5+ de  $N_2O$ .



**FIGURE 4.14** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,2,1) de l'état de charge 5+ de  $N_2O$ .







**FIGURE 4.16** – Ratio d'énergie coulombienne en fonction de la durée d'impulsion pour  $N_2O$  dans (a) les états de charge 3+ et 6+, (b) l'état de charge 4+ et (c) l'état de charge 5+.

Le canal (1,1,1) exhibe un comportement similaire à celui observé pour CO<sub>2</sub>; le ratio d'énergie coulombienne montre peu de variation en fonction de la durée d'impulsion et montre un maximum à 30fs. De la même manière, tous les canaux supérieurs à l'état de charge 3+ sont fortement dépendant de la durée de l'impulsion et leur ratio d'énergie coulombienne s'approche de 1 à 7fs. Le canal offrant la géométrie la plus proche de celle d'équilibre est (2,1,2) avec un ratio d'énergie coulombienne de 0.93 à 7fs, suivi de près par (1,1,2) avec un ratio de 0.9. Ce dernier canal se démarque des autres états de charge 4+ qui ne dépassent guère un ratio de 0.8. Il est aussi remarqué que le fragment central N<sub>b</sub> montre pour tous les canaux un élargissement vers les hautes énergies en augmentant la durée d'impulsion, ce qui témoigne de la présence d'un mouvement de déformation tout comme il a été observé avec CO<sub>2</sub>. Par contre, pour le canal (1,1,1), la dépendance de l'énergie totale sur la durée d'impulsion semble légèrement plus grande pour N<sub>2</sub>O. Ces dernières observations laisse envisager que, jumelé au mouvement de déformation, il y a la présence d'un mouvement d'élongation qui semble plus important que pour ce qui a été observé avec CO2. Finalement, l'énergie cinétique totale des différents canaux de N2O change peu dépassée la durée de 100fs et laisse croire que la géométrie critique pour l'ionisation exaltée est atteinte pour un délai semblable à  $CO_2$ , soit environ 100fs.

#### 4.3 Résultats sur OCS

La section précédente a permis de comparer la molécule N<sub>2</sub>O à CO<sub>2</sub> et des comportements similaires à plusieurs égards ont été soulignés. Les spectres d'énergie de OCS seront maintenant analysés pour les mêmes durées d'impulsion afin de poursuivre la comparaison. Comme montrée à la figure 4.17, la structure de la molécule OCS est linéaire nonsymétrique et la convention utilisée pour les canaux de dissociation sera ( $q_0$ ,  $q_C$ ,  $q_S$ ). La table 4.2 fournie les intensités crêtes au point focal.



FIGURE 4.17 – Représentation de la structure moléculaire de OCS.

TABLE 4.2 – Intensités pour les différentes durées d'impulsion pour OCS.

Durée d'impulsion (fs)	7	30	60	100	200
Intensité $(10)^{15}$ W/cm <sup>2</sup> )	4	3	1	0.9	0.8

Le spectre de masse non-filtré pour l'intervalle couvrant les fragments d'intérêt à 7fs et 200fs est montré à la figure 4.18. Les ions d'oxygène et de carbone y sont facilement identifiables tandis que la présence des ions S<sup>+</sup> provenant du canal CO<sup>+</sup> + S<sup>+</sup> rend ambiguë l'identification de ceux provenant du canal  $O^+ + C^+ + S^+$ . En filtrant pour le canal  $CO^+ +$ S<sup>+</sup> (figure 4.19), on remarque que les fragments S<sup>+</sup> des molécules alignées parallèlement au champ laser arrivent à un ratio masse/charge de 30.5u/e et 33.5u/e. Aussi, la présence d'un surcroît de comptes à 32u/e permet de déduire qu'une certaine fraction des molécules sont explosées perpendiculairement au champ laser pour ce canal et que la probabilité d'ionisation augmente légèrement lorsque l'alignement est près de l'orthogonalité. Pour le canal  $O^+ + C^+ + S^+$  (figure 4.20), on constate que les fragments S+ des molécules alignées parallèlement au champ arrivent à 30u/e et à 34u/e en passant par un minimum au centre. Ces deux simples analyses ont permis l'identification correcte des fragments dans l'intervalle [26 36]u/e et de confirmer que les pics latéraux de S+ vus à la figure 4.18 proviennent majoritairement de CO<sup>+</sup> + S<sup>+</sup> puisque les autres canaux de dissociation triple sont beaucoup moins probables. Le nombre important de comptes survenant à 32u/e au spectre de masse non-filtré proviennent ainsi du canal CO + S<sup>+</sup> qui confère très peu d'énergie au fragment S+.



FIGURE 4.18 – Spectres de masse non-filtrés de OCS à (a) 7fs et à (b) 200fs.



FIGURE 4.19 – Demi-spectre de masse filtré pour  $CO^+ + S^+$  à 200fs.



**FIGURE 4.20** – Spectre de masse filtré de  $S^+$  pour  $O^+ + C^+ + S^+$  à 200fs.

La figure 4.21 confirme, pour le canal (2,2,2) à 7fs, l'apparition de fragments dans la région centrale témoignant de la suppression de l'ionisation exaltée de manière semblable aux deux molécules précédemment étudiées. Tout comme pour N<sub>2</sub>O, les canaux de dissociation (1,1,1) à (2,2,2) ont été analysés pour OCS et leurs spectres d'énergie se trouvent aux figure 4.22 à 4.29, suivi des graphiques des ratios d'énergie coulombienne à la figure 4.30.



**FIGURE 4.21** – Spectres de masse filtrés de OCS pour le canal (2,2,2) à (a) 7fs (demi-spectre) et (b) 200fs.



**FIGURE 4.22** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,1,1) de l'état de charge 3+ de OCS.



**FIGURE 4.23** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,1,2) de l'état de charge 4+ de OCS.



**FIGURE 4.24** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,2,1) de l'état de charge 4+ de OCS.



**FIGURE 4.25** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,1,1) de l'état de charge 4+ de OCS.



**FIGURE 4.26** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (1,2,2) de l'état de charge 5+ de OCS.



FIGURE 4.27 – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,1,2) de l'état de charge 5+ de OCS.



**FIGURE 4.28** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,2,1) de l'état de charge 5+ de OCS.


**FIGURE 4.29** – Énergie cinétique par fragment et totale pour le canal (2,2,2) de l'état de charge 6+ de OCS.



**FIGURE 4.30** – Ratio d'énergie coulombienne en fonction de la durée d'impulsion pour OCS dans (a) les états de charge 3+ et 6+, (b) l'état de charge 4+ et (c) l'état de charge 5+.

#### **4.4 DISCUSSION**

Tout comme pour  $CO_2$  et  $N_2O$ , le canal (1,1,1) de OCS montre un comportement différent des autres canaux avec une faible dépendance sur la durée d'impulsion. Aussi, son ratio d'énergie coulombienne montre encore un maximum à 30fs et est semblable à CO<sub>2</sub>, contrairement à N<sub>2</sub>O qui montrait une plus forte décroissance. Par contre, pour tous les canaux de OCS, l'atome central montre, en plus d'un élargissement, un déplacement marqué du maximum vers les hautes énergies avec l'augmentation de la durée d'impulsion, ce qui laisse croire à une dynamique de déformation [63] plus importante que pour CO2 et N2O. Pour ce qui est des états de charge supérieur à 3+, la même tendance du ratio d'énergie coulombienne à tendre vers un ratio de 1 est maintenue. Encore une fois, le canal à montrer le plus haut ratio à 7fs est (2,1,2) avec 0.85, bien que la totalité des états de charge 5+ donnent des résultats semblables. Comme pour  $N_2O_2$ , le canal (1,1,2) se démarque des autres canaux des états de charge 4+ avec un ratio à 7fs légèrement supérieur (0.82 contrairement à 0.78). De manière globale, les ratios d'énergie coulombienne à 7fs sont inférieurs à ceux observés avec les deux autres molécules, bien que semblables à 200fs. Finalement, contrairement à CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O qui montrent l'atteinte d'un plateau (géométrie critique) à environ 100fs, on observe pour OCS une augmentation du ratio d'énergie coulombienne à cette durée d'impulsion pour par la suite continuer de diminuer à 200fs. Ceci laisse croire que la géométrie critique est atteinte après un délai de plus de 200fs.

#### 4.4 Discussion

Il a été observé que les molécules triatomiques  $CO_2$ ,  $N_2O$  et OCS présentent des similitudes à plusieurs égards. Pour les trois molécules, la présence du phénomène d'ionisation exaltée est vérifiée par l'observation qu'avec la diminution de la durée d'impulsion laser, il y a augmentation de la proportion des molécules explosées perpendiculairement au champ électrique laser par rapport à celles explosées parallèlement. Le canal (1,1,1), dans tous les cas, est très peu dépendant de la durée d'impulsion et possède un maximum du ratio d'énergie coulombienne à environ 30fs. Cependant, pour  $N_2O$ , il a été remarqué une dépendance légèrement plus forte avec une diminution du ratio d'énergie coulombienne qui semble perdurer au-delà de 200fs. Concernant les états de charge 4+, 5+ et 6+, des comportements identiques ont été constatés pour les trois molécules ; il est observé qu'une forte dépendance de l'énergie cinétique sur la durée d'impulsion a lieu et que le ratio d'énergie coulombienne s'approche rapidement de 1 en diminuant la durée d'impulsion.

Les molécules  $CO_2$  et  $N_2O$ , toutes deux de masse 44u, montrent une stabilisation de l'énergie cinétique à environ 100fs, témoignant de l'atteinte de la géométrie critique de l'ionisation exaltée. Concernant OCS, pour l'étendue des durées d'impulsion utilisées, cette stabilisation ne semble pas être atteinte. La masse plus élevée de OCS, qui est de 60u, laisse croire à une dynamique plus lente et ceci justifierait donc un délai plus long pour l'atteinte de la géométrie critique.

Des dynamiques vibrationnelles d'élongation et de déformation sont remarquées pour les trois molécules. Essentiellement, il a été remarqué que pour l'état de charge 3+, la dynamique d'élongation de N<sub>2</sub>O semble plus importante que pour CO<sub>2</sub> et OCS. Aussi, il a été observé que OCS montre une dynamique de déformation nettement plus importante que pour les deux autres molécules étudiées, et ce pour l'ensemble des états de charge analysés. **Chapitre 5** 

Isomérisation de  $C_2H_2$  induite par laser

La molécule  $C_2H_2$ , mieux connue sous le nom d'acétylène, est une molécule symétrique linéaire, composée de deux atomes de carbone et de deux atomes d'hydrogène, dont la structure est représentée à la figure 5.1. L'intérêt particulier des chimistes pour cette molécule est qu'elle sert de modèle pour étudier la migration du proton, processus ultrarapide important dans les processus de catalyse [64] et de combustion [65]. En effet, de manière générale, certaines excitations électroniques dans des états de charge n de l'acétylène [HCCH]<sup>n+</sup> permettent le transfert d'un atome H d'un atome C à un autre pour former le vinylidène [CCH<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>. Le vinylidène mis dans l'état de charge 2+ est dissociatif et la corrélation des fragments C<sup>+</sup> et CH<sup>+</sup><sub>2</sub> constitue la signature de l'isomérisation. L'étude de ce canal dissociatif permet donc de distinguer les différents processus d'isomérisation caractérisés par différentes distributions d'énergie cinétique.



FIGURE 5.1 – Représentation de la structure moléculaire de l'acétylène.

En première partie, seront discutés en détail les processus d'isomérisation de l'acétylène dans le cadre d'expériences d'ionisation dissociative à 33nm et 800nm. Ceci permettra de donner les assises théoriques derrière les différents processus et permettra de comparer les résultats obtenus au LSF/ALLS à 267nm, 400nm et 800nm qui seront donnés en deuxième partie.

### 5.1 Théorie et résultats déjà parus

Les résultats de l'isomérisation de l'acétylène à 33nm (38eV) présentés ici ont été tirés d'un article de Y. H. Jiang et al. [24] publié en 2010 où ils s'intéressent à l'isomérisation à partir du cation [HCCH]<sup>+</sup> de l'état électronique  $A^2\Sigma_g^+$ , qui a suscité de nombreux débats au cours des dernières décennies [24]. Par le biais d'expériences pompe-sonde utilisant le laser à électrons libres FLASH ("Free electron LASer in Hamburg"), où la pompe sert à mettre l'acétylène dans un état d'excitation menant à l'isomérisation et la sonde servant à fragmenter par ionisation le vinylidène ainsi généré, ils obtinrent en balayant le délai entre les deux impulsions un temps d'isomérisation expérimental de 52±15fs qui est en accord avec la valeur de 51fs prévue [66].

La figure 5.2 montre le diagramme d'énergie relatif à l'isomérisation de l'acétylène (côté gauche) en vinylidène (côté droit) et la figure 5.3 représente les distributions d'énergie



**FIGURE 5.2** – Diagramme d'énergie de l'isomérisation de l'acétylène en vinylídène. (Figure tirée de[24].)

cinétique totale du canal dissociatif  $C^* + CH_2^+$  provenant de l'ionisation dissociative du vinylidène. Il est observé qu'un canal d'isomérisation indépendant du délai, montrant une énergie de 4.8eV, est présent pour les deux longueurs d'onde, tandis qu'une contribution ayant une énergie de 5.8eV se manifeste pour 33nm seulement.



**FIGURE 5.3** – Spectres d'énergie cinétique totale pour  $C^+ + CH_2^+$ . (a) Signal à 33nm intégré sur tous les délais (cercles) comparé au signal à 800nm (ligne). (b) Signal intégré pour les différentes plages de délais indiquées. (Figure tirée de [24].)

Le pic de basse énergie provient de l'isomérisation via l'état de charge  $[HCCH]^{2+}$ [67][68]. Ses états excités ont été identifiés comme instables et relaxent éventuellement dans l'état  $[CCH_2]^{2+}$  du vinylidène qui est dissociatif [68]. Par conséquent, ce processus peut survenir au sein de l'interaction avec l'impulsion pompe ou sonde, peu importe leur durée ou le délai entre celles-ci. À 33nm, le processus menant à [HCCH]<sup>2+</sup> a été identifié comme provenant de l'ionisation séquentielle par les états transitoires  $X^2\Pi_u$  et  $A^2\Sigma_g^+$  plutôt que par l'ionisation directe de deux électrons par un seul photon [69].

Pour le pic de haute énergie apparaissant après un certain délai à 33nm, l'isomérisation se fait à partir de l'état  $A^2 \Sigma_a^+$  de [HCCH]<sup>+</sup> qui est peuplé par la pompe [70]. Le niveau énergétique de ce dernier état étant très près de  $\tilde{X}^2B_1$  et  $\tilde{A}^2B_2$  de  $[CCH_2]^+$ , la barrière de potentiel pour la transition est très faible et rend la migration d'un atome H considérablement probable. Si le délai est suffisamment long, l'isomérisation vers les états  $\tilde{X}^2 B_1$ et  $\tilde{A}^2B_2$  de [CCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sera complétée avant l'arrivée de l'impulsion sonde. Cette dernière enlèvera par la suite un électron pour obtenir l'état de charge  $[CCH_2]^{2+}$  qui se fragmentera en C<sup>+</sup> + CH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Suite à l'absorption d'un photon de 33nm, la probabilité de peupler l'état fondamental  $X^2 \Pi_u$  de [HCCH]<sup>+</sup> ainsi que son état excité  $A^2 \Sigma_q^+$  domine celle des autres états électroniques et c'est pourquoi seulement ces deux premiers états sont retenus. Par contre, la barrière de potentiel de  $X^2\Pi_u$  vers  $\tilde{X}^2B_1$  et  $\tilde{A}^2B_2$  est d'au minimum 1.9eV, ce qui rend très improbable l'isomérisation via cet état électronique. Par ailleurs, l'absence de ce canal de haute énergie à 800nm vient qu'à cette longueur d'onde, la probabilité de peupler l'état  $X^2 \Pi_u$  est beaucoup plus élevée que pour  $A^2 \Sigma_a^+$  due à une différence d'énergie de 5.4eV. Le premier état sert de tremplin vers les états de [HCCH]<sup>2+</sup> menant à l'isomérisation indépendante du délai entre la pompe et la sonde et qui est caractérisée par une énergie plus faible (pic à 4.8eV).

#### 5.2 Résultats

Le comportement des deux canaux d'isomérisation de l'acétylène décrit à la section précédente a été étudié encore une fois à 800nm et en fonction de deux nouvelles longueurs d'onde : 400nm et 267nm. L'utilisation d'impulsions uniques d'environ 100fs donne le temps nécessaire de 51fs pour l'isomérisation par l'état électronique  $A^2\Sigma_g^+$  de [HCCH]<sup>+</sup> pour former le cation vinylidène [CCH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et elles permettent du même coup l'ionisation de ce dernier vers l'état de charge 2+ ([CCH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>) qui se fragmente en C<sup>+</sup> + CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, résultant en la signature d'énergie cinétique totale d'intérêt à 5.8eV. Ainsi, l'utilisation de telles impulsions est entièrement équivalente à une expérience pompe-sonde utilisant un délai supérieur à 51fs lorsqu'il est voulu de vérifier la présence des différents canaux d'isomérisation par l'analyse des spectres d'énergie cinétique.

**TABLE 5.1 –** Nombre de photons requis pour peupler les deux états électroniques menant à *l'isomérisation.* 

Longueur d'onde (nm)	$X^2\Pi_u(11.3 \text{eV})$	$A^{2}\Sigma_{g}^{+}$ (16.7eV)
800 (1.6eV)	8	11
400 (3.1eV)	4	6
267 (4.6eV)	3	4
33 (38eV)	1	1

Préalablement aux expériences, il avait été avancé comme hypothèse que la probabilité de l'isomérisation via [HCCH]<sup>+</sup> augmenterait par rapport à [HCCH]<sup>2+</sup> en diminuant la longueur d'onde, étant donné la réduction de l'écart entre le nombre de photons requis pour atteindre l'état  $X^2\Pi_u$  et celui de l'état  $A^2\Sigma_g^+$  (table 5.1). En effet, la probabilité de l'ionisation multiphotonique, donnée en équation 2.5, dépend fortement de la section efficace qui diminue rapidement avec le nombre de photons absorbés n, rendant l'atteinte de l'état  $A^2\Sigma_g^+$  de plus en plus probable en diminuant la longueur d'onde. Il avait ainsi été supposé selon la table 5.1 et l'équation de la probabilité de l'ionisation multiphotonique que pour une intensité constante

$$\frac{W_{A^{2}\Sigma_{g}^{*}}}{W_{X^{2}\Pi_{g}}}\bigg|_{800nm} < \frac{W_{A^{2}\Sigma_{g}^{*}}}{W_{X^{2}\Pi_{g}}}\bigg|_{400nm} < \frac{W_{A^{2}\Sigma_{g}^{*}}}{W_{X^{2}\Pi_{u}}}\bigg|_{267nm} < \frac{W_{A^{2}\Sigma_{g}^{*}}}{W_{X^{2}\Pi_{u}}}\bigg|_{33nm}$$
(5.1)

 $\frac{\sigma_{11}^{(A^2\Sigma_g^+)}}{\sigma_8^{(X^2\Pi_n)}}I^3 < \frac{\sigma_6^{(A^2\Sigma_g^+)}}{\sigma_4^{(X^2\Pi_n)}}I^2 < \frac{\sigma_4^{(A^2\Sigma_g^+)}}{\sigma_3^{(X^2\Pi_n)}}I < \frac{\sigma_1^{(A^2\Sigma_g^+)}}{\sigma_1^{(X^2\Pi_n)}}$ (5.2)

où  $W_{A^2\Sigma_g^+}$  et  $\sigma_n^{(A^2\Sigma_g^+)}$  aux numérateurs réfèrent à la transition de l'état fondamental de  $C_2H_2$  vers l'état  $A^2\Sigma_g^+$  de [HCCH]<sup>+</sup> et où  $W_{X^2\Pi_u}$  et  $\sigma_n^{(X^2\Pi_u)}$  aux dénominateurs réfèrent à la transition de l'état fondamental de  $C_2H_2$  vers  $X^2\Pi_u$  de [HCCH]<sup>+</sup>.

 $\downarrow$ 

Longueur d'onde (nm)	800	400	267
Intensité ( $10^{15}$ W/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.3	(2)
$\gamma_{11,3eV}$	0.7	1.1	(0.6)
$\gamma_{16.7eV}$	0.9	1.4	(0.7)

TABLE 5.2 – Paramètres expérimentaux pour  $C_2H_2$ .



**FIGURE 5.4** – Distribution du paramètre de Keldysh en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité pour (a)  $I_p$ =11.3eV et (b)  $I_p$ =16.7eV.

Pour les trois longueurs d'onde utilisées, les intensités lasers approximées au point focal sont données à la table 5.2. Elles ont été calculées à partir de la calibration d'intensité à 800nm en considérant une correction pour la longueur d'onde. Les valeurs mises entre parenthèses pour 267nm signifient une surestimation supposant une distribution d'intensité gaussienne au point focal. Hors, il a été remarqué une détérioration considérable du profil spatial d'intensité du faisceau dû à la propagation dans les composants optiques nécessaires à la conversion. Ceci laisse croire à des valeurs significativement plus basses pour cette longueur d'onde pouvant aller jusqu'à une réduction par un facteur de 5. À la table 5.2 est aussi indiqué, pour les intensités utilisées, les valeurs du paramètre de Keldysh  $\gamma$  pour les potentiels d'ionisation de 11.3eV ( $X^2\Pi_u$ ) et 16.7eV ( $A^2\Sigma_g^+$ ). À la figure 5.4 sont représentées les distributions du paramètre en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité.

Les courbes expérimentales montrées à la figure 5.5 représentent l'énergie cinétique totale des fragments C<sup>+</sup> et CH<sup>+</sup><sub>2</sub>. L'absence du pic de haute énergie provenant de l'état  $A^2\Sigma_q^+$ 



FIGURE 5.5 – Énergie cinétique totale de  $C^+ + CH_2^+$  pour les trois longueurs d'onde.

de [HCCH]<sup>+</sup> à 800nm et l'apparition de celui-ci à 267nm sont conformes au comportement attendu. Par contre, pour la longueur d'onde de 400nm, l'isomérisation via l'état  $A^2\Sigma_g^+$ de [HCCH]<sup>+</sup> ne semble pas survenir de manière significative. Aussi, comme observé à la figure 5.6, à 267nm le processus d'isomérisation via l'état  $A^2\Sigma_g^+$  de [HCCH]<sup>+</sup> montre une



**FIGURE 5.6** – Énergie cinétique totale de  $C^+$  +  $CH_2^+$  à 267nm pour différents angles entre l'axe de la molécule et la direction de la polarisation définis par  $\theta$ . Les comptes ont été intégrés sur l'intervalle des valeurs de cos $\theta$  montrées entre parenthèses.

dépendance en fonction de l'alignement de la molécule par rapport au champ électrique laser. Lorsque l'alignement est perpendiculaire, seul le canal d'isomérisation en provenance de  $X^2\Pi_u$  est présent tandis que l'isomérisation via le canal  $A^2\Sigma_g^+$  apparaît progressivement lorsque l'alignement devient parallèle. Les composantes de la quantité de mouvement des fragments étant entièrement connues, l'angle entre le vecteur champ électrique et le vecteur quantité de mouvement d'un des fragments peut être facilement calculé à partir du produit scalaire de ces deux vecteurs. L'orientation du vecteur quantité de mouvement correspond à celle de l'axe moléculaire dans ce cas car l'orientation de l'axe de répulsion coïncide avec celle de l'axe moléculaire.

#### 5.3 Discussion

Il a été vu que l'utilisation d'une longueur d'onde de 267nm peut générer l'isomérisation à partir de l'état électronique  $A^2\Sigma_g^+$  du cation [HCCH]<sup>+</sup> et qu'elle dépend de l'alignement de la molécule par rapport au champ laser. Cette nouvelle dépendance est probablement attribuable au fait que la dépendance angulaire de l'ionisation dépend de la symétrie des orbitales [71]. Il est aussi observé qu'à 400nm la contribution de  $A^2\Sigma_g^+$  ne semble pas significative. L'hypothèse initiale basée sur le régime purement multiphotonique prévoyait que la probabilité de l'isomérisation via [HCCH]<sup>+</sup> augmenterait par rapport à [HCCH]<sup>2+</sup> en diminuant la longueur d'onde. Ceci est observé pour 267nm, mais cette première hypothèse n'explique pas l'absence de la contribution de  $A^2\Sigma_g^+$  à 400nm. Les valeurs estimées du paramètre de Keldysh pour l'ensemble des résultats étant très près de l'unité, il se pourrait que l'omission de la composante tunnel lors de la transition électronique soit source de cette déviation.

Dans l'optique d'améliorer la compréhension du phénomène, le calcul du ratio des taux d'ionisation des deux états électroniques à partir de la solution analytique complète

de Keldysh [25] a été effectué en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité. Les taux d'excitation dans les états  $X^2\Pi_a$  (11.3eV) et  $A^2\Sigma_g^+$  (16,7eV) ainsi trouvés sont montrés aux figures 5.7 et 5.8 tandis que leur ratio, montrant en quelque sorte la probabilité relative de l'isomérisation via l'état [HCCH]<sup>+</sup> sur celle via [HCCH]<sup>2+</sup>, est représentée à la figure 5.9. Des vues agrandies de ces trois dernières figures, mettant à l'avant plan les paramètres expérimentaux rencontrés, sont montrées à la figure 5.10. Sur l'ensemble de ces figures sont aussi indiquées les positions estimées des points expérimentaux dont les résultats sont



**FIGURE 5.7** – Taux d'ionisation selon la solution analytique complète de Keldysh pour  $I_p$ =11.3eV en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité. Les intensités expérimentales estimées sont indiquées pour les trois longueurs d'onde.



issus. La plage d'intensité représentée à 267nm est la plage dans laquelle l'intensité a été estimée.

**FIGURE 5.8** – Taux d'ionisation selon la solution analytique complète de Keldysh pour  $I_p$ =16.7eV en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité. Les intensités expérimentales estimées sont indiquées pour les trois longueurs d'onde.

500

400

Longueur d'Onde (nm)

Ces calculs numériques basés sur la solution analytique complète du taux d'ionisation constituent la deuxième hypothèse avancée pour expliquer les résultats expérimentaux rencontrés. La distribution du ratio en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité montre dans un premier temps la bande de haute probabilité de l'isomérisation via [HCCH]<sup>+</sup> avoisinant 33nm comme il a été reporté par Y. H. Jiang et al. [24]. Dans un deuxième temps, le ratio montre aussi une forte dépendance en intensité alors que celle sur la longueur d'onde

1013

100

est faible pour 250nm et plus, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse initiale. Ce comportement observé du ratio en fonction de l'intensité provient de la forte dépendance en intensité du caractère tunnel de l'ionisation en champ fort [26]. Bien qu'étant un modèle simpliste, les valeurs relatives des ratios calculés aux paramètres expérimentaux sont en accord avec ce qui a été vu expérimentalement à 800nm, 400nm, 267nm et 33nm. L'utilisation de modèles plus avancés sera ultérieurement entamée afin de simuler et d'expliquer avec plus de rigueur les résultats observés.

Ces résultats démontrent la possibilité de l'utilisation de sources lasers femtosecondes conventionnelles pour étudier l'isomérisation de l'acétylène par l'état  $A^2\Sigma_q^+$ , ce qui est un



**FIGURE 5.9** – Ratio du taux d'ionisation à 16.7eV sur celui à 11.3eV. Les intensités expérimentales estimées sont indiquées pour les trois longueurs d'onde.



**FIGURE 5.10** – Vues agrandies sur la région d'intérêt. (a) & (b) Taux d'ionisation selon la solution analytique complète de Keldysh pour les deux valeurs de  $I_p$ . (c) Distribution du ratio des taux d'ionisation et (d) courbes prises à trois valeurs fixes d'intensités.

avantage considérable en regard à la complexité des lasers à électrons libres, ainsi que leur non-disponibilité au Canada. Ceci ouvre la porte vers des expériences pompe-sonde à 267nm (pompe) et 800nm (sonde) où la migration de l'atome H pourrait être suivie en fonction du délai par les techniques de reconstruction moléculaire. Un avantage de réaliser les expériences pompe-sonde avec les lasers femtosecondes est une bien meilleure résolution temporelle que les lasers à électrons libres. Pour ce faire, il sera nécessaire de réduire la durée des impulsions à 267nm afin d'avoir une durée suffisamment courte pour assurer l'excitation de l'acétylène dans un intervalle de temps plus court que le temps nécessaire à la migration du proton, soit 51fs [66].

## Chapitre 6

## Conclusion

En conclusion, la dissociation des molécules  $N_2O$  et OCS a été étudiée en fonction de la durée d'impulsion afin de discerner les canaux susceptibles de pouvoir offrir une reconstruction fidèle de la structure et pour vérifier s'il y a présence du phénomène d'ionisation exaltée. Ces résultats ont ainsi pu être comparés à ceux de la molécule  $CO_2$ . En deuxième partie, l'isomérisation de la molécule d'acétylène en vinylidène induite par l'état [HCCH]<sup>+</sup> a été analysée pour trois longueurs d'onde différentes dans le but d'observer la probabilité de ce canal vis-à-vis celui engendré par l'état [HCCH]<sup>2+</sup>.

Il a été stipulé qu'il est maintenant reconnu que la molécule triatomique  $CO_2$  est affectée par l'ionisation exaltée, tout comme pour les diatomiques  $H_2$  et  $D_2$ . La reconstruction de  $CO_2$  dans son mouvement vibrationnel a été effectuée au cours de travaux antérieurs et a permis de confirmer la concordance des distances interatomiques critiques prédites par les calculs numériques. Dans la même optique, les molécules  $N_2O$  et OCS ont été explosées pour différentes longueurs d'impulsion et démontrent des comportements très similaires à  $CO_2$ , ce qui laisse croire que ces deux nouvelles molécules seraient aussi affectées par l'ionisation exaltée. Les trois molécules exhibent des dynamiques vibrationnelles d'élongation et de déformation apercevable dans les spectres d'énergie des fragments. Il a été observé que la géométrie critique pour l'ionisation exaltée est atteinte à plus de 200fs pour OCS et, similairement à  $CO_2$ , 100fs pour  $N_2O$ .

D'un autre côté, les techniques d'explosion coulombienne ont été utilisées pour étudier l'isomérisation de l'acétylène en vinylidène. Il a été démontré que l'isomérisation à partir de l'état électronique  $A^2\Sigma_g^+$  de [HCCH]<sup>+</sup> peut être induite par l'utilisation d'impulsions à 267nm qui peuvent être facilement obtenues par la conversion du 800nm d'une source laser titane-saphir à haut taux de répétition, qui est par ce fait beaucoup plus accessible et efficace que le recours à un laser à électrons libres pour générer des impulsions dans l'ultraviolet. En effet, des impulsions à 267nm à des intensités modestes sont suffisantes à l'obtention d'un nombre adéquat d'évènements corrélés. De plus, il a été montré que l'isomérisation par ce canal dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ laser et qu'elle est supprimée pour un alignement perpendiculaire.

Les résultats obtenus sur les molécules N<sub>2</sub>O et OCS invitent à mener des calculs numériques pour déterminer leur géométrie critique théorique pour l'ionisation exaltée et à effectuer les reconstructions moléculaires à partir des données expérimentales. Il serait aussi approprié de poursuivre les mesures sur OCS à des durées d'impulsions plus élevées que 200fs pour déterminer avec précision le temps nécessaire pour l'atteinte de la géométrie critique. Quant aux travaux préliminaires sur l'acétylène, ils serviront à poursuivre les recherches en ce sens et à guider des expériences pompe-sonde à 267nm afin de pouvoir visualiser la migration de l'atome d'hydrogène lors du processus d'isomérisation. Finalement, les travaux présentés au cours de cet ouvrage ont permis de mettre en évidence l'intérêt particulier de l'explosion coulombienne par impulsions lasers pour la chimie des molécules simples. C'est en comprennant les interactions complexes entre les molécules et les impulsions lasers que les techniques d'imagerie moléculaire en général pourront être perfectionnées afin de non pas étudier les interactions des molécules sous l'influence d'un champ laser, mais d'étudier directement les dynamiques moléculaires et le rôle qu'elles ont à jouer dans les liaisons chimiques afin de repousser nos limites de la compréhension de la chimie et de pouvoir ultimement synthétiser de nouvelles molécules aux propriétés jusqu'ici insoupçonnées.

Appendices



### Annexe A

## Fente motorisée : Courbe d'hystérésis



**FIGURE A.1** – Ouverture de la fente motorisée piezosystem jena PZS3V en fonction de la tension CC appliquée. (Droits réservés de piezosystem jena, Inc.).

### Annexe B

# Ségrégation des canaux

## superposés de N<sub>2</sub>O



**FIGURE B.1** – Exemple de superpostion des canaux (1,2,2) et (2,1,2).

La présence de deux atomes d'azote dans la molécule  $N_2O$  rend les canaux (1,2,m) et (2,1,m) équivalents (m=1,2,3...). Ceci est causé par la permutation de deux atomes iden-

tiques de charge différente. Dans une telle situation, les spectres contiennent le signal des deux canaux superposés. Par exemple, pour les canaux (1,2,2) et (2,1,2) montrés à la figure B.1, le spectre d'un fragment  $N^{q+}$  (q = 1, 2) montre la contribution des  $N^{q+}$  provenant de la position en  $N_a$  et la contribution provenant de la position en  $N_b$ . Afin de pouvoir faire la ségrégation des deux canaux, le fragment  $N^{2+}$  montrant clairement un pic de basse énergie correspondant à  $N_b$  et un pic de haute énergie correspondant à  $N_a$ , a été utilisé pour déterminer une valeur d'énergie frontière pour délimiter les comptes  $N_a$  et  $N_b$  et ainsi isoler les canaux. Cette valeur d'énergie frontière a été prise au minimum situé entre le pic de  $N_a$  et de  $N_b$  pour chaque durée d'impulsion.

### **Bibliographie**

- B. Siegmann, U. Werner et H. O. Lutz. Multiple Ionisation and Fragmentation of Molecules. Australian Journal of Physics 52(3) 545 - 554 (1999). 1
- [2] C. Cornaggia. Ultrafast Coulomb explosion imaging of molecules. Las. Phys. 19, 1660 (2009). 1
- [3] Z. Vager, R. Naaman et E. P. Kanter. Coulomb Explosion Imaging of Small Molecules. Science 244, 426 (1989). 1
- [4] F. Légaré, K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, S. S. Wesolowski, P. R. Bunker, P. Dombi, F. Krausz, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, et P. B. Corkum. Laser Coulomb-explosion imaging of small molecules. Phys. Rev. A 71, 013415 (2005). 1
- [5] E. P. Kanter, P. J. Cooney, D. S. Gemmell, K.-O. Groeneveld, W. J. Pietsch, A. J. Ratkowski, Z. Vager, et B. J. Zabransky. Role of excited electronic states in the interactions of fast (MeV) molecular ions with solids and gases. Phys. Rev. A 20, 834 (1979). 1
- [6] Ch. Ellert, H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai, J. Wright, D. M. Rayner et P. B. Corkum. Observing molecular dynamics with timed Coulomb explosion imaging. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, vol. 356, no. 1736, 329-344 (1998). 1
- [7] A. Rudenko, Th. Ergler, B. Feuerstein, K. Zrost, C.D. Schröter, R. Moshammer, J. Ullrich. Real-time observation of vibrational revival in the fastest molecular system. Chem. Phys. 329, 1-3, 193-202 (2006).

- [8] B. Feuerstein, Th. Ergler, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, et J. Ullrich, T. Niederhausen et U. Thumm. Complete Characterization of Molecular Dynamics in Ultrashort Laser Fields. Phys. Rev. Lett. 99, 153002 (2007). 1, 2.2
- [9] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, et J. Ullrich. Spatiotemporal Imaging of Ultrafast Molecular Motion : Collapse and Revival of the D<sup>+</sup><sub>2</sub> Nuclear Wave Packet. Phys. Rev. Lett. 97, 193001 (2006). 1, 2.2, 2.2
- [10] I. A. Bocharova, A. S. Alnaser, U. Thumm, T. Niederhausen, D. Ray, C. L. Cocke, et I. V. Litvinyuk. Time-resolved Coulomb-explosion imaging of nuclear wave-packet dynamics induced in diatomic molecules by intense few-cycle laser pulses. Phys. Rev. A 83, 013417 (2011). 1, 2.2
- [11] A. S. Alnaser, B. Ulrich, X. M. Tong, I. V. Litvinyuk, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, T. Osipov, R. Ali, S. Ghimire, Z. Chang, C. D. Lin, et C. L. Cocke. Simultaneous real-time tracking of wave packets evolving on two different potential curves in H<sup>+</sup><sub>2</sub> and D<sup>+</sup><sub>2</sub>. Phys. Rev. A 72, 030702(R) (2005). 1, 2.2
- [12] Th. Ergler, B. Feuerstein, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer, et J. Ullrich. Quantum-Phase Resolved Mapping of Ground-State Vibrational D<sub>2</sub> Wave Packets via Selective Depletion in Intense Laser Pulses. Phys. Rev. Lett. 97, 103004 (2006). 1, 2.2
- [13] A. Rudenko, Th. Ergler, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer et J Ullrich. Time-resolved measurements with intense ultrashort laser pulses : a 'molecular movie' in real time. J. Phys. : Conf. Ser. 88, 012050 (2007). 1, 2.2
- [14] F. Légaré, K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, et P. B. Corkum. Imaging the time-dependent structure of a molecule as it undergoes dynamics. Phys. Rev. A 72, 052717 (2005). 1, 2.3

- [15] A. Hishikawa, A.Iwamae, K. Hoshina, M. Kono, et K. Yamanouchi. Coulomb explosion dynamics of N<sub>2</sub>O in intense laser-field : identification of new two-body and three-body pathways. Res. Chem. Intermed., Vol. 24, No. 7, 765-784 (1998). 1
- [16] W. A. Bryan, W. R. Newell, J. H. Sanderson, A. J. Langley. Observation of multiple ionization pathways for OCS in an intense laser field resolved by three-dimensional covariance mapping and visualized by hierarchical ionization topology. Phys. Rev. A 74, 053409 (2006). 1
- [17] C. Rullière, Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments, 2nd edn. Springer Science+Business Media, New York, 2005. 1
- [18] A. Hishikawa, A. Iwamae, et K. Yamanouchi. Ultrafast Deformation of the Geometrical Structure of CO<sub>2</sub> Induced in Intense Laser Fields. Phys. Rev. Lett. 83, 1127-1130 (1999).
- [19] J.-P. Brichta, S. J. Walker, R. Helsten et J. H. Sanderson. Ultrafast imaging of multielectronic dissociative ionization of CO<sub>2</sub> in an intense laser field. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 40, 117 (2007). 1
- [20] I. Bocharova, R. Karimi, E. F. Penke, J.-P. Brichta, P. Lassonde, X. Fu, J.-C. Kieffer, A. D. Bandrauk, I. Litvinyuk, J. Sanderson, F. Légaré. Charge resonance enhanced ionization of CO<sub>2</sub> probed by Coulomb explosion imaging with varying laser pulse duration. Phys. Rev. Lett. 107, 063201 (2011). 1, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.1
- [21] T. Zuo et A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. Phys. Rev. A 52, R2511 (1995). 1, 2.2
- [22] S. Chelkowski et A. D. Bandrauk. Two-step Coulomb explosions of diatoms in intense laser fields. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 28, L723 (1995). 1
- [23] T. Seideman, M. Yu Ivanov, et P. B. Corkum. Role of Electron Localization in Intense-Field Molecular Ionization. Phys. Rev. Lett. 75, 2819 (1995). 1

- [24] Y. H. Jiang, A. Rudenko, O. Herrwerth, L. Foucar, M. Kurka, K. U. Kühnel, M. Lezius, M. F. Kling, J. van Tilborg, A. Belkacem, K. Ueda, S. Düsterer, R. Treusch, C. D. Schröter, R. Moshammer, et J. Ullrich. Ultrafast Extreme Ultraviolet Induced Isomerization of Acetylene Cations. Phys. Rev. Lett. 105, 263002 (2010). 1, 5.1, 5.2, 5.3, 5.3
- [25] L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. Sov. Phys. JETP 20, 1307-1314 (1965). 1, 2.1, 5.3
- [26] V. S. Popov. Tunnel and multiphoton ionization of atoms and ions in a strong laser field (Keldysh theory). Phys.-Usp. 47, 855 (2004). 2.1, 5.3
- [27] M. Yu Ivanov, M. Spanner, et O. Smirnova. Anatomy of strong field ionization. Journal of Modern Optics 52 :2, 165-184 (2005). 2.1, 2.1
- [28] H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve et
   P. B. Corkum. Laser Tunnel Ionization from Multiple Orbitals in HCl. Science 325, 5946, 1364-1367 (2009). 2.1
- [29] M. Brewczyk et K. Rzazewski. Over-the-barrier ionization of multielectron atoms by intense VUV free-electron laser. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 32, L1 (1999). 2.1
- [30] S. Augst, D. Strickland, D. D. Meyerhofer, S. L. Chin, et J. H. Eberly. Tunneling ionization of noble gases in a high-intensity laser field. Phys. Rev. Lett. 63, 2212-2215 (1989). 2.1
- [31] P. B. Corkum. Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization. Phys. Rev. Lett. 71, 1994-1997 (1993). 2.1
- [32] G. Mainfray. Atoms interacting with electromagnetic fields, multiphoton ionization.J. Phys. Colloques 43 C2-367-C2-386 (1982). 2.1
- [33] P. B. Corkum, N. H. Burnett, et F. Brunel. Above-Threshold Ionization in the Long-Wavelength Limit. Phys. Rev. Lett. 62, 1259-1262 (1989). 2.1

- [34] S. Chelkowski, P. B. Corkum, et A. D. Bandrauk. Femtosecond Coulomb Explosion Imaging of Vibrational Wave Functions. Phys. Rev. Lett. 82, 3416-3419 (1999). 2.2
- [35] Y.-H. Chen, S. Varma, et H. M. Milchberg. Space- and time-resolved measurement of rotational wave packet revivals of linear gas molecules using single-shot supercontinuum spectral interferometry. JOSA B, Vol. 25, Issue 7, pp. B122-B132 (2008). 2.2
- [36] G. Zeng, C. Wu, H. Jiang, Y. Gao, N. Xu et Q. Gong. Rotational wave packet of N<sub>2</sub>O created by two strong femtosecond laser pulses. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 42 165508. 2.2
- [37] G. Y. Chen, Z. W. Wang, W. T. Hill. Adaptive control of CO<sub>2</sub> bending vibration : deciphering field-system dynamics. Phys. Rev. A 79, 011401 (2008). 2.2
- [38] H. Stapelfeldt, E. Constant, H. Sakai, et P. B. Corkum. Time-resolved Coulomb explosion imaging : A method to measure structure and dynamics of molecular nuclear wave packets. Phys. Rev. A 58, 426-433 (1998). 2.2
- [39] D. T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich, et P. B. Corkum. Optical studies of inertially confined molecular iodine ions. Phys. Rev. Lett. 68, 2755 (1992). 2.2
- [40] F. Légaré, K. F. Lee, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve et P. B. Corkum. Laser Coulomb explosion imaging for probing ultra-fast molecular dynamics. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 39, S503-S513 (2006). 2.2, 2.3
- [41] Th. Ergler, A. Rudenko, B. Feuerstein, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshammer et J. Ullrich. Ultrafast mapping of H<sub>2</sub><sup>+</sup> (D<sub>2</sub><sup>+</sup>) nuclear wave packets using time-resolved Coulomb explosion imaging. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 39, S493 (2006). 2.2
- [42] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, et D. W. Schumacher. Softening of the H<sup>+</sup><sub>2</sub> molecular bond in intense laser fields. Phys. Rev. Lett. 64, 1883-1886 (1990). 2.2
- [43] A. Zavriyev, P. H. Bucksbaum, J. Squier et F. Saline. Light-induced vibrational structure in H<sub>2</sub><sup>+</sup> and D<sub>2</sub><sup>+</sup> in intense laser fields. Phys. Rev. Lett. 70, 1077-1080 (1993). 2.2

- [44] P. Q. Wang, A. M. Sayler, K. D. Carnes, J. F. Xia, M. A. Smith, B. D. Esry et I. Ben-Itzhak. Highlighting the angular dependence of bond softening and bond hardening of H<sup>+</sup><sub>2</sub> in an ultrashort intense laser pulse. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 38, L251-L257 (2005). 2.2
- [45] T. Zuo, A. D. Bandrauk, et P. B. Corkum. Laser-induced electron diffraction : a new tool for probing ultrafast molecular dynamics. Chem. Phys. Lett. 259, 313-320 (1996).
  3.2
- [46] M. Meckel, D. Comtois, D. Zeidler, A. Staudte, D. Pavičić, H. C. Bandulet, H. Pépin, J.-C. Kieffer, R. Dörner, D.M. Villeneuve, et P.B. Corkum. Laser-Induced Electron Tunneling and Diffraction. Science 320, 1478-1482 (2008). 3.2
- [47] P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, et P. B. Corkum. Direct imaging of rotational wave-packet dynamics of diatomic molecules. Phys. Rev. A 68, 023406 (2003). 3.2.1
- [48] P. W. Dooley, V. R. Bhardwaj, et P. B. Corkum. Proceedings of the International Conference on Lasers 1999. (STS Press, McClean, VA, 2000) p.8. 3.2.2
- [49] P. W. Dooley. Molecular imaging using femtosecond laser pulses. Thèse de doctorat, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada (2003). 3.9, 2
- [50] M. Nisoli, S. De Silvestri, et O. Svelto. Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique. Appl. Phys. Lett. 68, 2793 (1996). 3.3
- [51] M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, Ch. Spielmann, S. Sartania, et F. Krausz. Compression of high-energy laser pulses below 5 fs. Optics Letters, Vol. 22, Issue 8, pp. 522-524 (1997). 3.3
- [52] R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, F. Krausz. Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers. Optics Letters. 19, 201 (1994).
   3.3
- [53] M. Trubetskov, A. Tikhonravov, et V. Pervak. Time-domain approach for designing dispersive mirrors based on the needle optimization technique. Theory. Optics Express, Vol. 16, Issue 25, pp. 20637-20647 (2008). 3.3
- [54] F. Hache, T. J. Driscoll, M. Cavallari, et G. M. Gale. Measurement of ultrashort pulse durations by interferometric autocorrelation : influence of various parameters. Applied Optics, Vol. 35, Issue 18, pp. 3230-3236 (1996). 3.3
- [55] R. W. Boyle, Nonlinear Optics, 2nd edn, 87-94. Academic Press, San Diego, 2003.3.4
- [56] R. W. Boyle, Nonlinear Optics, 2nd edn, 79-83. Academic Press, San Diego, 2003.3.4
- [57] A. S. Alnaser, X. M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, B. Shan, Z. Chang, et C. L. Cocke. Laser-peak-intensity calibration using recoil-ion momentum imaging. Phys. Rev. A 70, 023413 (2004). 4
- [58] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, et P. B. Corkum. Alignment-Dependent Strong Field Ionization of Molecules. Phys. Rev. Lett. 90, 233003 (2003). 4
- [59] F. Légaré, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, F. Quéré, A. D. Bandrauk, D. M. Villeneuve, et P. B. Corkum. Time-Resolved Double Ionization with Few Cycle Laser Pulses. Phys. Rev. Lett. 91, 093002 (2003). 4.1
- [60] Y. Sato, H. Kono, S. Koseki, et Y. Fujimura. Description of Molecular Dynamics in Intense Laser Fields by the Time-Dependent Adiabatic State Approach : Application to Simultaneous Two-Bond Dissociation of CO<sub>2</sub> and Its Control. J. Am. Chem. Soc. 125, 8019 (2003). 4.1
- [61] J.-P. Brichta, A. N. Seaman, J. H. Sanderson. Ultrafast imaging of polyatomic molecules with simplex algorithm. Comp. Phys. Comm. 180, 197 (2009). 4.1

- [62] M. Ueyama, H. Hasegawa, A. Hishikawa, et K. Yamanouchi. Concerted and sequential Coulomb explosion processes of N<sub>2</sub>O in intense laser fields by coincidence momentum imaging. J. Chem. Phys. 123, 154305 (2005). 4.2
- [63] B. Wales, T. Motojima, J. Matsumoto, Z. J. Long, W.-K. Liu, H. Shiromaru et J. Sanderson. Multiple ionization and complete fragmentation of OCS by impact with highly charged ions Ar<sup>4+</sup> and Ar<sup>8+</sup> at 15 keV q<sup>-1</sup>. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 45, 045205 (2012). 4.3
- [64] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Kumegawa, T. Satoh, J. Y. Satoh. Regio- and stereocontrolled dimerization of tert-butylacetylene to (Z)-1,4-di-tert-butylbutatriene by ruthenium catalysis. Reaction mechanism involving alkynyl-vinylidene coupling and rearrangement of the metal-bound C4 unit. J. Am. Chem. Soc. 113, 9604 (1991). 5
- [65] A. M. Mebel, E. W. G. Diau, M. C. Lin, et K. Morokuma. Ab Initio and RRKM Calculations for Multichannel Rate Constants of the  $C_2H_3 + O_2$  Reaction. J. Am. Chem. Soc. 118, 9759 (1996). 5
- [66] J. E. Reutt, L. S. Wang, J. E. Pollard, D. J. Trevor, Y. T. Lee, et D. A. Shirley. Photoelectron Spectroscopy and Infrared Femtosecond Intramolecular Dynamics of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> and C<sub>2</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>. J. Chem. Phys. 84, 3022 (1986). 5.1, 5.3
- [67] A. S. Alnaser, I. Litvinyuk, T. Osipov, B. Ulrich, A. Landers, E. Wells, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, I. Bochareva, D. Ray et C. L. Cocke. Momentum-imaging investigations of the dissociation of D<sup>+</sup><sub>2</sub> and the isomerization of acetylene to vinylidene by intense short laser pulses. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 39, S485-S-492 (2006). 5.1
- [68] A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani, et E. J. Takahashi. Visualizing Recurrently Migrating Hydrogen in Acetylene Dication by Intense Ultrashort Laser Pulses. Phys. Rev. Lett. 99, 258302 (2007). 5.1
- [69] K. Kreidi, D. Akoury, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, M. Schöffler, N. Neumann, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt et A. Czasch, et al. Single photon double ionization of H<sub>2</sub> by

circularly polarized photons at a photon energy of 160 eV - Interference, decoherence and its dependence on the internuclear distance. Eur. Phys. J. Special Topics 169, 109-116 (2009). 5.1

- [70] M. E. Madjet, O. Vendrell, et R. Santra. Ultrafast Dynamics of Photoionized Acetylene. Phys. Rev. Lett. 107, 263002 (2011). 5.1
- [71] A. S. Alnaser, C. M. Maharjan, X. M. Tong, B. Ulrich, P. Ranitovic, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin, C. L. Cocke, et I. V. Litvinyuk. Effects of orbital symmetries in dissociative ionization of molecules by few-cycle laser pulses. Phys. Rev. A 71, 031403(R) (2005). 5.3

