



Sélectivité rovibrationnelle de l'ionisation de H_2 en champ laser intense

Analyse détaillée de la dissociation induite par électron
ou photon d'ions H_2^+ préparés par laser

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences

Nathalie de Ruette

Composition du jury :

- Xavier Urbain (UCL) : promoteur
- Pierre Defrance (UCL) : président du jury
- Philippe Antoine (UCL)
- Pierre Leleux (UCL)
- Nathalie Vaeck (ULB)
- Yan Picard (Univ. Paris-Sud)
- Ioan Schneider (Univ. du Havre)

décembre 2007

Remerciements

La première personne que je tiens à remercier chaleureusement est mon promoteur Xavier Urbain sans qui je n'aurais pu accomplir cette thèse. Je ne le remercierai jamais assez d'avoir eu confiance en mes capacités et de m'avoir encouragée à me présenter devant le jury du F.R.I.A. Grâce à son enthousiasme et ses nombreuses idées, ces 5 années passées en PAMO ont été des plus enrichissantes. J'ai eu la chance de pouvoir travailler sur plus de dispositifs expérimentaux différents qu'on ne peut en rêver, même s'il n'est pas toujours facile de ne pas tout mélanger. Peu d'étudiants en thèse ont la possibilité de faire autant de découvertes et d'apprendre autant de techniques différentes.

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes. Je pense à tous ceux qui ont travaillé avec moi sur les différents dispositifs du laboratoire. Certains sont encore là, d'autres sont partis mais je ne les oublie pas. Magda m'a aidé à faire mes premiers pas dans un laboratoire. Jan Posthumus et Baptiste m'ont gentiment accueillie dans leur équipe au début de ma thèse (et merci à Baptiste d'avoir supporté mes bavardages incessants dans le bureau que nous partagions). Je remercie aussi Férid pour sa patience et sa soif de comprendre tous les détails de MB2 qui m'ont aidé à mieux maîtriser le "monstre". Merci à Emmanuel pour ses bons tuyaux et sa camaraderie. J'ai une pensée spéciale pour Xavier, toujours enthousiaste, qui nous a aidé dans notre grand déménagement en Allemagne. Son mérite est grand car le voyage à Heidelberg fut éprouvant. La préparation fut longue et les nuits passées à surveiller les dérapages du laser l'étaient tout autant. Et puis que ferions-nous sans les astuces et précieux conseils de Jozo Jureta ? Il a toujours le truc et le tour de main pour régler les petits problèmes techniques qui peuvent survenir. Merci aussi à Philippe Antoine pour la mise au point du programme de régulation du laser. Je n'oublie pas toute l'équipe technique de PAMO : Daniel Dedouaire pour les plans de LISE, Hervé Laurent et Edmond Latte pour l'usinage des différents éléments des dispositifs expérimentaux, Clément Alaïme pour sa maîtrise de toute l'électronique, Marc Daman pour ses connaissances en informatique et

en électronique, et particulièrement Luca Azzola pour son aide précieuse dans le laboratoire et pour tous nos papotages si divertissants.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui nous ont accueillis lors de nos déplacements à l'étranger : Christian Cornaggia et Elisa Baldit au CEA de Saclay, Lars Andersen et Bjarke Holl Christensen à Aarhus et surtout Andreas Wolf qui nous a permis de réaliser notre magnifique expérience sur le TSR ainsi que toute son équipe, Steffen Novotny, Olda Novotny, Jens Hoffmann, Dmitry Orlov, Henrik Buhr, Brandon Jordon-Thaden, Claude Krantz, Mario Mendes, Annemieke Petrignani, Dennis Bing, Michael Froese, Manfred Grieser et Robert von Hahn, qui ont accompli un formidable travail, de jour comme de nuit. Je remercie tout spécialement Steffen qui s'est dévoué pour que nous soyons bien installé et qui a effectué une importante partie du travail d'analyse des données, Olda ayant traité l'autre partie.

Je voudrais aussi remercier Messieurs les Professeurs Ioan Schneider de l'Université du Havre, Yan Picard de l'Université Paris-Sud, Pierre Leleux de l'unité de Physique Nucléaire, Philippe Antoine et Pierre Defrance (président du département) de l'unité de Physique Atomique Moléculaire et Optique et Madame Nathalie Vaeck de l'Université Libre de Bruxelles pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et pour leur lecture attentive de ce manuscrit.

Dans un autre registre, je voudrais remercier tous les étudiants qui sont passés ou sont encore en PAMO - Amin, Mohand, Corinne, etc... - pour nos sympathiques discussions et surtout Julien qui a su me remonter le moral quand la rédaction de ma thèse devenait pesante. Merci aussi à Nicole Coisman (l'autre présence féminine de PAMO) pour son travail de secrétariat, pour les pauses café & thé et pour les petites réceptions qu'elle sait si bien organiser.

Enfin, je tiens à remercier ma famille : mes parents pour m'avoir toujours soutenue dans mes choix, pour leur confiance et mon mari, Philippe, pour sa patience, pour ne s'être jamais plaint de mes voyages à l'étranger ou de mes sautes d'humeur lors de la rédaction de ma thèse et pour les nombreuses promenades qu'il a su improviser afin de me changer les idées.

Table des matières

Introduction	i
I Échange de charge dissociatif : un outil pour le diagnostic rovibrationnel	1
1 Principe	3
1.1 Neutralisation	5
1.1.1 Couplage rotationnel entre l'état c $^3\Pi_u$ et b $^3\Sigma_u^+$	6
1.2 Détection	12
2 Dispositif expérimental	15
2.1 Préparation des ions	15
2.1.1 Ionisation par impact d'électrons	16
2.1.2 Ionisation par laser	20
2.1.3 Accélération continue ou pulsée	34
2.1.4 Détecteur à émission secondaire	36
2.1.5 Émittance du faisceau	40
2.2 Jet effusif de Potassium	44
2.3 Le système de détection	46
2.3.1 Description des détecteurs	46
2.3.2 Acquisition des données	50
2.3.3 Traitement des données	53
II Production d'ions moléculaires dans des états rovibrationnels sélectionnés et contrôlés	71
3 Ionisation : les différents mécanismes	73
3.1 Ionisation par impact d'électrons	73
3.2 Ionisation par effet tunnel	78
3.2.1 Dépendance en R du taux d'ionisation	79

3.3	Ionisation multiphotonique	83
3.3.1	Processus REMPI	84
3.4	Photodissociation de H_2^+	85
3.4.1	Section efficace de photodissociation	86
3.4.2	Photodissociation de H_2^+ en champ laser intense . .	88
4	Ionisation à 267 nm	97
5	Ionisation à 400 nm	101
5.1	Transition REMPI via l'état $\text{EF } ^1\Sigma_g^+$	101
5.2	Mesure des populations vibrationnelles	103
6	L'état $\text{C } ^1\Pi_u$	111
6.1	Études de la photoionisation de H_2 et D_2	112
6.2	Le niveau vibrationnel $v^+ = 1$	120
6.3	Les autres niveaux vibrationnels	125
III	Recombinaison dissociative d'ions H_2^+ dans ($v^+ =$	
	$0, N^+$) et ($v^+ = 1, N^+$)	131
7	Interaction avec des électrons	133
7.1	Source d'ions	135
7.1.1	Nombre d'ions	135
7.2	Accélérateur	137
7.3	Anneau de stockage	138
7.4	Interactions avec des électrons	141
7.4.1	Electron cooler	141
7.4.2	Electron target	144
7.5	Détection	146
7.5.1	Imagerie par explosion de Coulomb	147
7.5.2	Imagerie 2D et 3D	152
7.5.3	Mesure des coefficients de vitesse de recombinaison dissociative	159
8	Résultats	163
8.1	Diagnostic de l'excitation vibrationnelle	163
8.2	La recombinaison dissociative	166
8.2.1	Coefficient de vitesse de recombinaison	171

IV Perspectives	193
9 Photodissociation et explosion coulombienne de H_2^+ ($v^+ = 1$)	195
9.1 Dispositif expérimental	196
9.1.1 Piège à ions	196
9.2 Photodissociation en vol : résultats préliminaires	207
9.2.1 Le dispositif	207
9.2.2 Les résultats	209
Conclusion	217

Introduction

Molécules en champ laser intense

Les développements récents dans le domaine des technologies laser ont ouvert d'intéressantes perspectives en ce qui concerne l'étude de molécules en champ électromagnétique intense. En effet, ces lasers qui se caractérisent par des impulsions brèves peuvent produire des champs dont l'intensité est du même ordre de grandeur que le champ électrique interne des molécules et vont avoir une incidence sur leur structure même. En plus des couplages qu'ils induisent, ces champs vont modifier les niveaux d'énergie des états moléculaires. Si la période du laser est grande par rapport à l'échelle de temps du système étudié, celui-ci semble se comporter de la même manière qu'en présence d'un champ de lentement variable. L'onde électromagnétique du laser peut être assimilée à un champ électrique quasi-statique.

Ces lasers offrent la possibilité d'observer la dynamique moléculaire. Ceux dont les impulsions ont une durée de quelques femtosecondes (10^{-15} s) donnent accès à l'échelle de temps des mouvements vibrationnels des molécules. De nombreux processus peuvent prendre place lorsqu'elles sont soumises à de telles impulsions. Par exemple, quand la polarisation du laser est linéaire, les molécules diatomiques s'alignent le long du champ électrique du laser. Elles peuvent ensuite être multiples fois ionisées. Les molécules dépouillées de leurs électrons sont instables et explosent en fragments atomiques multichargés. On parle alors d'explosion coulombienne de la molécule. Les noyaux en manque de charges négatives pour les écranter ne peuvent que se séparer à cause de la répulsion de Coulomb. Ce phénomène fut l'un des premiers observés. L'étude des fragments produits dans l'explosion coulombienne a montré que le signal provient essentiellement des molécules alignées avec l'axe de polarisation du laser [11, 45, 108]. Soit les molécules s'alignent sous l'effet de l'éclairement laser qui précède l'ionisation, soit le taux d'ionisation est favorisé pour les molécules se trouvant par hasard alignées avec la polarisation au moment de l'excitation. Le premier processus s'avère prédominant pour

des molécules légères comme H_2 , par contre pour des molécules lourdes comme I_2 , c'est le deuxième qui prévaut [87, 88].

L'ionisation de molécules en champ laser intense est probablement le phénomène le plus étudié. Il peut se produire de trois manières différentes suivant les caractéristiques du champ électromagnétique. La première est l'ionisation multiphotonique où la molécule absorbe plusieurs photons. Si le nombre de photons absorbés est plus important que le minimum requis, on parlera d'ionisation au dessus du seuil (ATI). La seconde est l'ionisation par effet tunnel. La barrière de potentiel nucléaire est abaissée par le champ qui permet ainsi à l'électron de la traverser par effet tunnel. Et la dernière est l'ionisation au dessus de la barrière. A température ambiante et pour une pression normale, la molécule se trouve dans son état fondamental de vibration $v = 0$. Après ionisation, elle va atteindre différents états vibrationnels suivant le taux de transition entre l'état initial et final. En fonction du mécanisme d'ionisation, la structure de la molécule aura (dans le cas multiphotonique) ou non de l'importance (dans le cas tunnel). Dans le premier cas, une résonance à $(m+n)$ photons avec un état intermédiaire de la molécule peut en effet se produire (REMPI) et donner lieu à des distributions vibrationnelles spécifiques.

L'ionisation peut être accompagnée d'une dissociation de l'ion moléculaire tout juste créé suite à l'absorption d'un ou de plusieurs photons supplémentaires. Dans la vision de la molécule habillée, le couplage entre les deux premiers états électroniques de l'ion moléculaire va permettre au paquet d'onde vibrationnel d'évoluer d'un potentiel à l'autre. Ceci peut conduire à un affaiblissement de la liaison chimique (bond-softening) et à la dissociation de certains niveaux de vibration alors que d'autres seront au contraire capturés dans le potentiel induit par le champ (bond-hardening) [15, 48, 86, 96]. Par analogie avec l'ATI, on parlera de dissociation au-dessus du seuil (ATD) [49, 39], si l'ion absorbe plus de photons que nécessaire pour se dissocier. Le spectre d'énergie cinétique libérée présente dans ce cas des pics caractéristiques séparés de l'énergie d'un photon. Lors de la dissociation, il peut aussi y avoir ionisation des fragments. Ces deux processus sont donc étroitement liés.

D'autres phénomènes peuvent s'ajouter au problème. En effet, l'électron éjecté par effet tunnel peut lui aussi jouer un rôle. Il va osciller dans le champ électromagnétique et gagner de l'énergie d'une quantité du même ordre de grandeur que l'énergie pondéromotrice (U_P) [24]. Il peut revenir vers la molécule durant la demi-période qui suit son éjection. Le champ doit pour cela être correctement polarisé. L'électron peut alors se recombiner à la molécule. Elle peut retomber dans son état fondamental en émettant un photon dans l'UV lointain d'une énergie maximale de $3,17 U_P + I_P$ où I_P est le potentiel d'ionisation. Il s'agit du mécanisme de

génération d'harmonique [69]. Une autre possibilité est qu'il entre en collision élastique ou inélastique avec la molécule et qu'un second électron soit ainsi éjecté.

L'étendue des phénomènes qui peuvent se produire en champ électromagnétique intense est - comme nous pouvons le voir - très importante. De nombreuses études peuvent être et ont donc été entreprises à propos de molécules en champs laser de haute intensité. Il est, en particulier, très intéressant d'en connaître les effets sur les états de vibration et de rotation des molécules et ions manipulés.

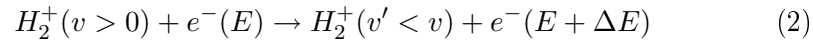
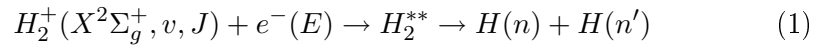
L'ion moléculaire H_2^+

Mais pourquoi s'intéresser spécifiquement à la molécule d'hydrogène ? Pour la simple raison qu' H_2 et son ion sont les espèces moléculaires les plus simples. Elles sont donc les mieux appropriées pour des calculs théoriques rigoureux. Le fait que la plupart des propriétés et réactions de H_2^+ étudiées dans ce travail puissent être traitées à l'aide de l'approximation de séparation du mouvement des électrons et des noyaux, en fait un objet de grand intérêt. Prédications et mesures peuvent en effet être comparées. Elles constituent un excellent point de départ pour le développement et la validation de concepts et pour la compréhension de beaucoup de processus moléculaires. C'est pourquoi de nombreux auteurs les ont abondamment étudiées.

Expérimentalement, il n'est cependant pas simple d'exposer un ion moléculaire ou une molécule à un champ laser intense et en particulier, de connaître et surtout de contrôler leur état vibrationnel de départ. Les expériences réalisées jusqu'ici ne concernent que des ions préparés par impact électronique dans une distribution vibrationnelle de type Franck-Condon. De nombreuses expériences mériteraient d'être reproduites avec des ions ou des molécules dont l'excitation interne est connue et contrôlée. Certaines d'entre elles ont particulièrement retenu notre attention.

Dissociation induite par électrons

Les premières concernent la recombinaison dissociative (DR) (1) et les collisions super élastiques (SEC) dans les anneaux de stockage (2).



Ces collisions entre un ion moléculaire et un électron lent jouent un rôle important dans les milieux ionisés comme les plasmas astrophysiques. Elles permettent de comprendre la composition chimique de ces

environnements. Dans la première réaction (1), l'ion moléculaire est neutralisé dans un état dissociatif doublement excité et se sépare en deux fragments neutres. La recombinaison dissociative est l'un des principaux mécanismes de destruction des ions moléculaires dans les nuages interstellaires froids. Sa section efficace est donc très importante pour la modélisation de l'abondance des molécules dans de tels gaz. H_2^+ y est l'ion le plus abondant. Pour de faibles énergies d'impact des électrons et pour des niveaux vibrationnels bas, c'est l'état doublement excité $^1\Sigma_g^+$ qui prend part au processus (voir figure 1). Celui-ci a la propriété de croiser tous les états vibrationnels excités de H_2^+ ainsi que des états de Rydberg de la molécule. C'est pourquoi, l'interaction entre un électron et un ion moléculaire ne conduit pas toujours à sa dissociation. L'état doublement excité peut aussi s'autoioniser et modifier la population vibrationnelle de l'ion. Si un électron de faible énergie cinétique (en-dessous du seuil d'excitation vibrationnelle) interagit avec l'ion moléculaire vibrationnellement excité, seule la désexcitation est possible. L'électron emporte alors l'énergie de vibration (relaxation) (2).

Le processus de recombinaison dissociative est très sensible à l'état de vibration initial de l'ion moléculaire. Cela va se ressentir dans la grandeur de la section efficace et dans sa dépendance en énergie mais aussi sur le nombre de voies de dissociation ouvertes en fonction de l'énergie disponible. C'est pourquoi il est indispensable de connaître quantitativement l'influence des niveaux de vibration sur la recombinaison dissociative.

Dans la théorie, le rôle que joue la vibration de l'ion moléculaire sur le coefficient de vitesse de recombinaison intervient au niveau de la fonction d'onde de vibration initiale et de l'énergie totale du système, somme de l'énergie de vibration de l'ion moléculaire et de l'énergie de l'électron, dans le référentiel du centre de masse. La capture de l'électron dépend en effet fortement des facteurs de Franck-Condon qui expriment le recouvrement de la fonction d'onde vibrationnelle initiale avec la fonction d'onde vibrationnelle du continuum de l'état dissociatif AB^{**} [2]. De plus, la probabilité de dissociation ou d'autoionisation de l'état intermédiaire dépend aussi de la vibration.

D'un point de vue expérimental, il n'est pas facile d'obtenir une section efficace fiable et directement comparable à la théorie à cause de cette grande sensibilité vibrationnelle du processus de DR et de la méconnaissance de l'excitation vibrationnelle des ions produits dans la source. L'avènement des anneaux de stockage a permis de faire de grands progrès dans ce domaine en offrant la possibilité de stocker des molécules suffisamment longtemps pour qu'elles puissent se désexciter spontanément à partir d'une excitation électronique et vibrationnelle quelconque. Toutefois, cette méthode ne fonctionne que pour des ions qui peuvent

FIG. 1 – Principales courbes de potentiel adiabatiques de H_2 , état électronique fondamental de H_2^+ et ses niveaux de vibration.

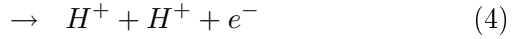
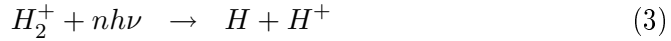
refroidir radiativement en étant stockés dans l’anneau, ce qui n’est pas le cas de molécules symétriques comme H_2^+ . C’est pourquoi HD^+ , qui possède un moment dipolaire permanent, a d’abord été abondamment étudié [44, 109, 113, 2]. En ce qui concerne les molécules symétriques, des collisions à très faible vitesse relative avec des électrons permettent de les refroidir. Or les anneaux de stockage sont tous équipés d’un outil qui permet de faire confluer le faisceau d’ions moléculaires et un faisceau intense d’électrons froids. L’interaction de molécules symétriques froides avec des électrons lents a donc aussi pu être étudiée. La dépendance de la section efficace de recombinaison dissociative de H_2^+ en fonction du niveau vibrationnel a été étudiée au CRYRING à Stockholm [116] et sur ASTRID au Danemark [100, 5]. Ces derniers ont préparé leurs ions en photodissociant les niveaux élevés. La section efficace de recombinaison montre une tendance à croître pour les niveaux excités. La désexcitation vibrationnelle a été observée par M. Larsson *et al.* [67] et W.J. van der zande *et al.* mais les premiers l’attribuent alors aux collisions sur le gaz résiduel tandis que les seconds pensent que le refroidissement est dû à la recombinaison dissociative des niveaux vibrationnels élevés [116]. Le processus de collisions super-élastiques fut mis en évidence par T. Tanabe *et al.* avec D_2^+ [110] et M. Saito *et al.* avec H_2^+ et D_2^+ [97].

L’étude de la désexcitation vibrationnelle et de la recombinaison dissociative de H_2^+ induite par électrons qui a principalement retenu notre attention est celle menée à Heidelberg sur l’anneau de stockage TSR (Test Storage Ring) [61, 62]. L’expérience montre que le coefficient de vitesse de recombinaison dépend fortement du niveau vibrationnel de l’ion. Mais la comparaison de ces résultats et de la théorie révèle des désaccords. Les mesures sont obtenues avec des ions présentant une large distribution vibrationnelle. Or, les calculs sont réalisés pour chaque état vibrationnel et rotationnel en particulier. Il n’est pas toujours aisé d’isoler les contributions de chaque niveau afin de comparer expérience et théorie. Un refroidissement vibrationnel efficace a aussi été observé. Les auteurs soutiennent qu’il ne s’agit pas d’une perte de population dans chaque niveau due à la recombinaison dissociative mais bien d’une désexcitation. L’évolution temporelle de ces populations a été modélisée en ne considérant que les transitions où $\Delta v = 1$. Ils constatent que l’énergie de vibration de l’ion moléculaire est emportée par l’électron beaucoup plus rapidement que ne le prédit la théorie et qu’elle n’explique pas les taux de collision super-élastique obtenus [75]. Ceci peut être dû à la large distribution vibrationnelle des ions moléculaires qui permet à des transitions $\Delta v > 1$ de se produire. La désexcitation se produit alors en cascade d’un niveau au suivant. La possibilité éventuelle de se ré-exciter par collisions avec le gaz résiduel et la recombinaison dissociative jouent peut-être

aussi un rôle mais cette dernière est difficile à prendre en compte car le coefficient de vitesse de recombinaison de $H_2^+(v^+ = 1)$ n'a jamais été mesuré directement. De plus, il n'est pas possible de savoir quelle est la transition vibrationnelle dominante. En produisant H_2^+ dans un état vibrationnel bien précis comme $v^+ = 1$, nous ne serions plus gêné par l'effet de cascade. Seule la désexcitation et éventuellement l'excitation de ce niveau pourraient être observées de même que sa recombinaison dissociative. Ces données sont du plus grand intérêt car elles pourraient être directement comparées à la théorie sans faire intervenir de moyenne thermodynamique.

Dissociation induite par photons

Le second type d'études qui ont retenu notre attention concerne la photodissociation et l'explosion coulombienne de H_2^+ en champ laser de haute intensité :



Exposé à un champ laser intense, l'ion moléculaire va se dissocier avec ou non ionisation des fragments. Ce processus a été étudié de diverses manières.

Beaucoup d'expériences qui s'intéressent aux ions moléculaires en champ laser intense prennent la molécule neutre comme point de départ. Les auteurs considèrent que la molécule s'ionise rapidement sur le flanc montant de l'impulsion et que s'ensuit le phénomène qu'ils désirent observer. Cette façon de faire n'est pas sans poser quelques difficultés. Cette technique a été utilisée lors de l'étude de l'ionisation multiphotonique et de la dissociation de H_2 et D_2 en champ laser intense [127]. Les résultats obtenus sont difficiles à interpréter car la distribution vibrationnelle des ions n'est pas connue. Elle est supposée être du type Franck-Condon (ce qui ne s'avère pas correct d'après des études plus récentes [40, 115]). La contribution des différents niveaux de vibration au signal de protons ne peut pas être déterminée. De plus, l'électron émis dans le flanc montant de l'impulsion peut, comme nous l'avons mentionné précédemment, revenir vers la molécule et perturber le système [114]. Par collision, il va amener H_2 ou D_2 dans un état électronique excité. La molécule peut alors se dissocier ou être ionisée par le champ ce qui donne respectivement les fragments $H^+ + H$ ($D^+ + D$) ou $H^+ + H^+$ ($D^+ + D^+$). Le signal provenant de la re-collision de l'électron avec la molécule sera indiscernable de celui dû au champ laser, ce qui complique l'interprétation des résultats. Dans ce

type d'expériences, l'influence du processus d'ionisation sur la dissociation est souvent négligée, or elle n'est pas nulle. De plus, seule une partie des molécules sont ionisées en H_2^+ . L'indépendance des deux processus ne peut être contrôlée expérimentalement et leur évolution temporelle exacte n'est pas connue.

Il est donc plus judicieux de partir de molécules déjà ionisées. C'est ce qu'ont fait différents auteurs. Les ions moléculaires sont produits dans des sources conventionnelles et présentent une distribution vibrationnelle de type Franck-Condon [9, 98, 64, 86]. Dans toutes ces expériences, les niveaux vibrationnels élevés sont ceux qui contribuent le plus au signal. Les effets dus aux niveaux de faible excitation sont complètement masqués par les états fortement excités. De plus la population pour des v élevés dépend de la source utilisée et des conditions qui y règnent (pression, décharge...). Si les ions H_2^+ de départ pouvaient être vibrationnellement sélectionnés entre $v^+ = 0$ et $v^+ = 3$, la contribution de ces niveaux pourrait être observée.

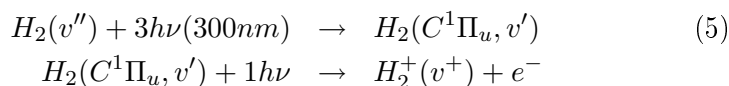
Sélectivité rovibrationnelle

Nous pouvons voir dans ces différents travaux que tous éprouvent des difficultés pour interpréter les résultats en raison de la large distribution vibrationnelle et rotationnelle des ions de départ. Il est donc du plus grand intérêt de pouvoir produire des ions rovibrationnellement sélectionnés et contrôlés. La sélection et l'identification des états des molécules est un challenge à relever du plus grand intérêt car il peut servir pour toutes sorte d'études de dynamique moléculaire. Des études des collisions ion-molécule dans des états sélectionnés ont, par exemple, été menées par C.-Y. Ng [74] puis par X.-M. Qian *et al.* [93] afin de pouvoir comparer directement leurs mesures avec les calculs de dynamique moléculaire. Pour préparer leurs molécules, ils utilisent une méthode appelée PFI-PESICO (pulsed field ionization-photoelectron secondary ion coincidence) basée sur l'ionisation par radiation synchrotron.

Des expériences réalisées par X. Urbain ont aussi montré qu'en variant la méthode d'ionisation aussi bien que la neutralisation il est possible de produire H_2^+ dans des états excités contrôlés. Un nouveau montage expérimental a permis d'étudier l'ionisation de H_2 dans des champs laser de haute intensité, et de déterminer l'excitation vibrationnelle des ions produits [40]. Les résultats montrent une excitation beaucoup plus faible que celle supposée pendant plus de dix ans, ceci mettant en doute plusieurs travaux antérieurs concernant H_2^+ . Cette étude a démontré qu'il est possible de produire en abondance des ions moléculaires dans un état d'excitation vibrationnelle et rotationnelle bien précis. Par exemple, en

ionisant H_2 à 400 nm et à faible intensité, l'état $v^+ = 0$ domine. Ceci est dû à une résonance à 4 photons avec le niveau $v_E = 0$ de l'état E, F $^1\Sigma_g^+$ (voir figure 1).

Cette transition REMPI via l'état EF n'est cependant pas optimale en raison de la grande sensibilité de la distribution vibrationnelle à l'éclairement du laser. En outre, en plus du niveau $v^+ = 0$, nous souhaitons produire des ions dans l'état $v^+ = 1$. Les ions produits dans l'un ou l'autre de ces niveaux nous permettront de réexaminer les expériences décrites précédemment sans être gêné par les autres états d'excitation plus élevée. Pour cela, il nous faut choisir un autre état de Rydberg et donc une autre longueur d'onde. L'état intermédiaire C $^1\Pi_u$ a retenu notre attention. Une transition résonante à $(3 + 1)$ photons, à une longueur d'onde de 300 nm, devrait nous permettre de "choisir" le niveau vibrationnel de H_2^+ entre $v^+ = 0$ et 3 [79, 90, 91] :



Pour obtenir la longueur d'onde de 300 nm, nous disposons d'un laser à colorant, pompé par un laser Nd :YAG, qui est utilisé en doublage de fréquence. Il nous faut aussi un bon diagnostic de la population vibrationnelle ce que nous offre le système de détection utilisé pour étudier l'ionisation de H_2 et basé sur le principe de l'échange de charge dissociatif.

Agencement du manuscrit

Dans la première partie de ce manuscrit, nous allons présenter l'outil qui nous permet de mesurer la population vibrationnelle des molécules. Il s'agit d'un dispositif expérimental portable qui permet de profiter des technologies les plus récentes mises à notre disposition dans d'autres laboratoires (le CEA de Saclay en France, l'université d'Aarhus au Danemark, l'Institut Max-Planck à Heidelberg en Allemagne...). Il permet de mesurer en coïncidence les fragments neutres des molécules qui se dissocient après échange de charge. Le dispositif est composé de trois parties. La première est la source d'ion baptisée "LISE" (Laser Ion Source) qui permet de produire des ions au choix par laser ou par impact d'électrons. La seconde est le jet de potassium dans lequel l'échange de charge dissociatif a lieu. La troisième partie du dispositif se compose de deux détecteurs sensibles à la position. Ils vont recueillir les fragments issus de la dissociation de la molécule neutre et nous donner accès à leur différence de temps de vol. L'énergie libérée dans la dissociation peut alors

être reconstruite. Celle-ci est directement reliée aux niveaux de vibration de H_2^+ . Ce principe de mesure a été proposé par de Bruijn *et al.* [28, 31, 103] puis amélioré dans notre laboratoire [6, 40].

Ensuite, nous parlerons de la sélectivité rovibrationnelle de l'ionisation de H_2 . Pour cela, il est utile de détailler les différents mécanismes d'ionisation des molécules. Pour que l'électron puisse atteindre le continuum, il faut fournir de l'énergie au système. Celle-ci peut être apportée de différentes manières : au moyen d'électrons, par un ou plusieurs photons. Nous expliquerons en détail les différents mécanismes d'ionisation de la molécule en champ laser intense, évoqués au début de cette introduction. Pour compléter, nous évoquerons aussi les différents processus qui peuvent conduire à la dissociation de l'ion moléculaire et entrer en compétition avec l'ionisation. Nous présenterons ensuite les différentes transitions REMPI qui peuvent nous permettre de sélectionner la vibration et rotation des ions. Différentes longueurs d'onde ont été utilisées pour effectuer ces transitions (267, 400 et 300 nm environ). Nous présenterons les mesures de population vibrationnelle effectuées sur notre dispositif portable à ces différentes longueurs d'onde ainsi que la littérature se rapportant aux transitions qui s'y produisent.

Pour étudier la recombinaison dissociative et la désexcitation vibrationnelle induite par électron des ions H_2^+ vibrationnellement et rotationnellement sélectionnés, la source LISE a été installée sur l'anneau de stockage TSR à Heidelberg afin d'y injecter des ions froids. Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous présenterons tout d'abord l'anneau de stockage TSR et ses systèmes de détection et ensuite les résultats originaux que nous avons obtenus. La population rovibrationnelle a été réexaminée au moyen de l'imagerie par explosion de Coulomb. Les coefficients de vitesse de recombinaison en fonction de l'énergie des électrons ont ensuite été mesurés pour les niveaux $v^+ = 0, 1$ et $N^+ = 1, 2$ ou 3 et sont comparés aux calculs théoriques de H. Takagi [111] et à ceux de O. Motapon *et al.* ainsi qu'aux mesures effectuées tout récemment sur l'anneau de stockage CRYRING. L'imagerie en 2D nous donne des résultats complémentaires en permettant de mesurer les contributions de chaque niveau pour une énergie donnée et à différents temps de stockage, et de voir l'anisotropie de la recombinaison dissociative à une énergie de collision différente de zéro.

Dans la dernière partie, nous décrirons l'expérience que nous souhaitons réaliser à propos de l'explosion coulombienne et la dissociation de H_2^+ en champ laser intense. Le temps et le matériel nous ayant manqué, elle n'a pas encore pu être effectuée. Des résultats préliminaires ont néanmoins été obtenus et seront présentés après une description du dispositif expérimental. Les détecteurs du système de mesure par échange

de charge dissociatif seront utilisés. Dans cette expérience, des ions devront être détectés. L'analyse des résultats devra être modifiée car nous n'aurons plus une mais trois combinaisons de fragments : $\text{H}+\text{H}$, $\text{H}+\text{H}^+$ et H^++H^+ . Pour réaliser cette expérience à l'aide d'un seul laser pompe, les ions devront être retardés d'une impulsion à la suivante ce qui peut être fait au moyen d'un piège à ions. La caractérisation du fonctionnement du piège à ions réalisé sur le modèle d'une cavité confocale fermée par deux miroirs électrostatiques sera également présentée.

Première partie

Échange de charge
dissociatif : un outil pour le
diagnostic rovibrationnel

Chapitre 1

Principe

Pour pouvoir produire des ions moléculaires dans un état rovibrationnel sélectionné, il faut tout d'abord un outil qui permette de caractériser la population vibrationnelle de l'espèce convoitée. La technique utilisée repose sur la neutralisation de l'ion moléculaire par échange de charge dissociatif avec un atome alcalin. Cette méthode fait partie du cadre de la spectroscopie translationnelle. Elle a été proposée par D.P. de Bruijn et J. Los [28, 29] et a été améliorée dans notre laboratoire lors du doctorat de V.M. Andrianarijaona [6] puis de B. Fabre [40]. Ce dernier a pleinement démontré l'efficacité de cet outil de mesure de l'excitation interne des ions moléculaires.

L'étude de la population vibrationnelle des ions moléculaires H_2^+ comporte trois étapes résumées à la figure 1.1.

La première consiste à ioniser un gaz de molécules de dihydrogène à température ambiante, à l'aide d'un champ laser intense ou par impact d'électrons. La transition se fait de l'état vibrationnel fondamental de H_2 vers l'état électronique fondamental de l'ion. Dans la seconde étape, les ions moléculaires sont neutralisés par un échange de charge quasi-résonant avec un atome de potassium. En raison du faible potentiel d'ionisation de ce dernier, les molécules se retrouvent majoritairement dans l'état de Rydberg c $^3\Pi_u$, situé à 3,7 eV sous l'état fondamental de l'ion et couplé rotationnellement à l'état dissociatif b $^3\Sigma_u^+$ pour sa composante Π^+ . Elles vont se casser en deux fragments neutres. La détection de ces particules constitue la troisième étape. En mesurant les positions relatives ainsi que la différence de temps de vol entre les deux fragments, on peut remonter à l'énergie libérée dans la dissociation. Cette énergie est une mesure directe de la population vibrationnelle de l'ion moléculaire primaire. Voyons un peu plus en détail ces deux dernières étapes.

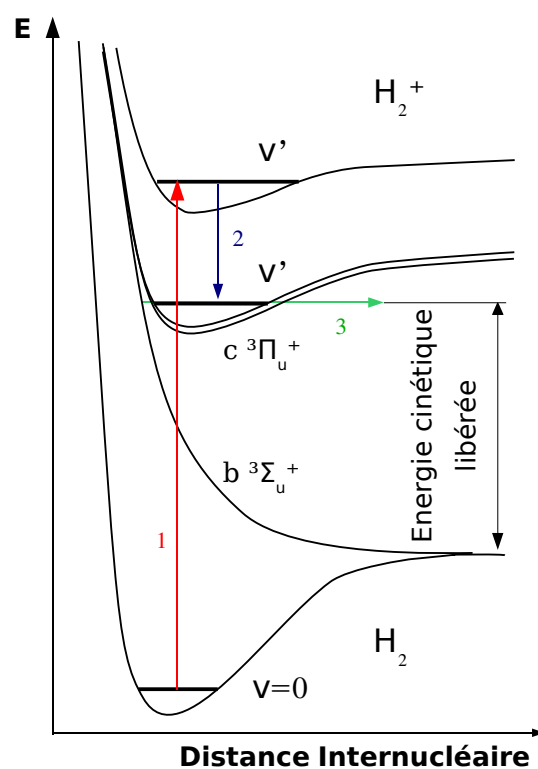


FIG. 1.1 – Résumé de l'expérience à l'aide des courbes de potentiel.

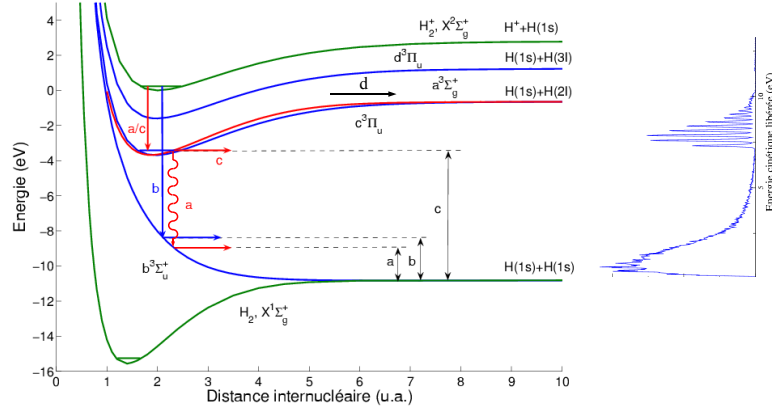
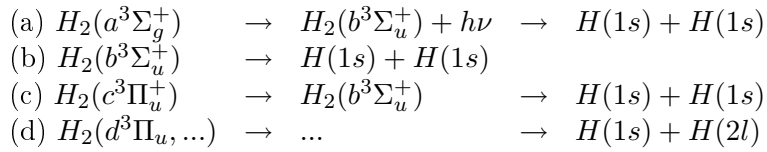


FIG. 1.2 – Voies de dissociation de H_2 après neutralisation de H_2^+ par échange de charge dissociatif avec un alcalin.

1.1 Neutralisation

Après avoir ionisé les molécules, les populations vibrationnelles créées pourront être mesurées par neutralisation de H_2^+ par échange de charge. Quatre états de H_2 , $a^3\Sigma_g^+$, $b^3\Sigma_u^+$, $c^3\Pi_u$ et $d^3\Pi_u$ vont en fait être peuplés. Quatre processus de dissociation (voir figure 1.2) peuvent alors prendre place :



Le processus (a) est une dissociation radiative après fluorescence de $a^3\Sigma_g^+$ sur $b^3\Sigma_u^+$ et (b) une dissociation directe. Ces deux processus génèrent un spectre d'énergie libérée continu qui s'étend de 0 jusqu'à 8 eV. Dans les deux cas, on obtient en quelque sorte une réflexion du carré de la fonction d'onde vibrationnelle sur l'état dissociatif $b^3\Sigma_u^+$. Le spectre présentera donc l'image de la densité de probabilité déformée par le potentiel dissociatif.

Dans le processus (c), l'état peuplé par l'échange de charge est l'état $c\ ^3\Pi_u$. Celui-ci est instable en raison de son couplage rotationnel avec l'état dissociatif $b\ ^3\Sigma_u^+$. Les molécules vont se casser rapidement ($< 10^{-9}$ s) en deux fragments neutres dans leur état fondamental. Cet état prédissociatif $c\ ^3\Pi_u$ qui peut être qualifié de pseudo-Rydberg converge vers le niveau fondamental de l'ion, de par leur proximité. Leurs allures sont donc similaires et leurs distances internucléaires d'équilibre, identiques, à l'instar de tous les états de Rydberg. La capture de l'électron s'effectue en un temps très court, sur une orbite très éloignée du coeur de la molécule, ce qui ne perturbe pas de manière significative le mouvement des noyaux. Ainsi, le coeur vibrationnellement excité de la molécule n'est pas affecté par la neutralisation. Pour cette raison, le processus (c) nous intéresse plus que les autres. Le spectre d'énergie cinétique libérée qui en résulte est discret, compris entre 7,2 et 10,2 eV et correspond directement à la distribution vibrationnelle de l'ion moléculaire de départ.

Le dernier processus est la prédissociation d'états excités plus élevés de H_2 donnant $H(1s)+H(2l)$. Le spectre obtenu est discret mais se superpose aux processus continus dans la gamme de 0 à 1,9 eV.

Le processus (c) étant le candidat idéal pour mesurer la population vibrationnelle de H_2^+ , reste à choisir le bon atome cible. Chaque processus a une section efficace qui dépend du potentiel d'ionisation de la cible. Les études menées [30] ont montré que le processus (c) est favorisé par les alcalins, en particulier le césium, le sodium et le potassium. C'est le dernier candidat qui a été retenu de par la plus grande facilité de manipulation et de vaporisation que ce qu'offrent les deux autres espèces. Le potentiel d'ionisation du potassium est de 4,341 eV.

1.1.1 Couplage rotationnel entre l'état $c\ ^3\Pi_u$ et $b\ ^3\Sigma_u^+$

Toute la technique de mesure repose sur le caractère prédissociatif de l'état $c\ ^3\Pi_u$ dû à son couplage rotationnel avec l'état $b\ ^3\Sigma_u^+$. Nous savons que la projection du moment angulaire électronique suivant l'axe internucléaire de la molécule dans l'état prédissociatif $c\ ^3\Pi_u$ vaut +1 ou -1. Les niveaux rotationnels sont donc dédoublés. Pour respecter l'antisymétrie sous l'échange des noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire comme H_2 , un seul jeu d'états est présent suivant qu'elle soit ORTHO (spin nucléaire = 1) ou PARA (= 0). Supposons que les états $c\ ^3\Pi_u$ et $b\ ^3\Sigma_u$ soient correctement décrits par le cas (b) défini par Hund [54] qui concerne les molécules diatomiques de couplage spin-orbite négligeable. L'interaction a lieu principalement entre le spin et la somme des moments angulaires électronique et nucléaire. Dans ce cas-là, Kronig [63] a introduit un ensemble de règles de sélection qui dirigent les transitions

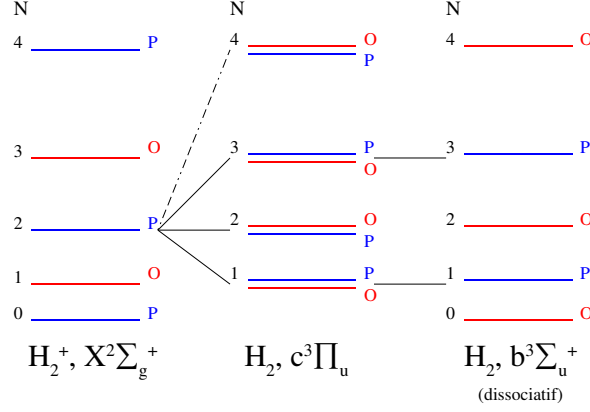


FIG. 1.3 – Transitions possibles selon le processus (c) pour un niveau de rotation initial $N = 2$ [30].

entre les niveaux de rotation :

$$\begin{aligned}
 \Delta\Lambda &= 0, \pm 1 \\
 \Delta S &= 0 \\
 \Delta N &= 0 \\
 g &\leftrightarrow u \\
 u &\leftrightarrow g
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

où Λ est la projection du moment angulaire orbital électronique sur l'axe internucléaire, S le moment angulaire de spin et N le moment angulaire total J sans tenir compte de S .

Seule la moitié de l'état $c^3\Pi_u$ - la partie Π^+ - va alors se dissocier par couplage rotationnel avec l'état $b^3\Sigma_u^+$. Cette partie est composée des états de rotation de nombre quantique pair pour le caractère ORTHO et impair pour le caractère PARA (voir figure 1.3). Quant à l'autre partie, Π^- , c'est le seul état métastable de H_2 avec un temps de vie de près d'1 ms.

La prédissociation peut être traitée comme une perturbation de l'hamiltonien. L'énergie des niveaux rotationnels d'une série appartenant à un état électronique est légèrement déplacée à cause de ceux d'une seconde série appartenant à un autre état. Le déplacement d'un niveau est

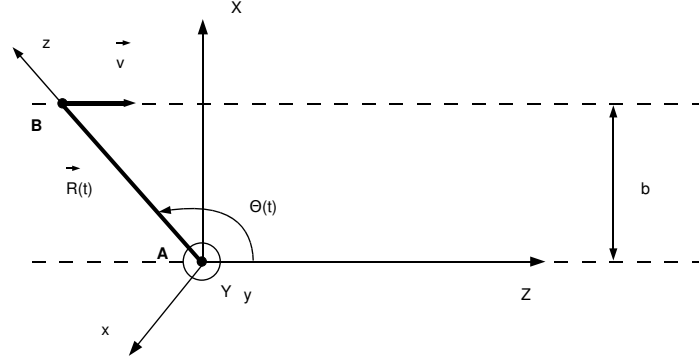


FIG. 1.4 – Schéma du référentiel tournant $\{x\ y\ z\}$ centré sur A et du référentiel fixe $\{X\ Y\ Z\}$ dans le laboratoire.

d'autant plus important que son énergie est proche de celle du niveau avec lequel il interagit. Un état hybride va se former par combinaison de ces deux niveaux. La fonction d'onde nucléaire totale ne peut plus être approximée par celle de l'oscillateur an-harmonique dans le potentiel $c\ ^3\Pi_u$ mais devra se coupler à la fonction d'onde associée au potentiel répulsif $b\ ^3\Sigma_u^+$. Comme cet état supporte un continuum, la population de $c\ ^3\Pi_u$ va disparaître irréversiblement vers l'état dissocié $H(1s)+H(1s)$.

L'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$ dans le référentiel tournant

Une manière de traiter la prédissociation est de décrire le processus inverse, c'est-à-dire la collision $H + H$. Pour résoudre l'équation de Schrödinger décrivant la collision, un référentiel tournant $\{x\ y\ z\}$ solide de l'axe internucléaire (voir figure 1.4) est utilisé et permet d'obtenir des règles de sélection simples. Cela va entraîner une perte d'invariance galiléenne. Les dérivées partielles sont évaluées en considérant que les autres variables sont constantes dans le référentiel tournant, alors qu'elles devraient être calculées en gardant les variables non concernées constantes dans le référentiel fixe $\{X\ Y\ Z\}$. Vont alors apparaître des effets inertiels de couplage. C'est la base du couplage rotationnel. Le terme de couplage dynamique des fonctions nucléaires est donné par $\langle \phi_k | \partial_t | \phi_j \rangle$. Prenons $F(R, \Theta)$, la force centrale entre les deux noyaux. On sait que,

$$\frac{dF}{dt} = \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} + \dot{\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} \quad (1.2)$$

et

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{R} \times \vec{F} = \vec{0} \quad (1.3)$$

Donc, le moment cinétique orbital des électrons est une constante $L = \mu v_0 b$ où μ est la masse réduite des noyaux, v_0 , la vitesse asymptotique et b , le paramètre d'impact entre les deux noyaux. Or,

$$L = |\vec{R} \times \vec{p}| = \mu R R \dot{\Theta} \quad (1.4)$$

Ce qui nous donne

$$\frac{\partial}{\partial t} = \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{v_0 b}{R^2} \frac{\partial}{\partial \Theta} \quad (1.5)$$

Le premier terme de la somme correspond au couplage radial et le second au couplage rotationnel. Ce dernier provient donc de la composante angulaire de l'opérateur d'impulsion des noyaux. $\frac{\partial}{\partial \Theta}$ représente l'action de la rotation de l'axe internucléaire. Cet opérateur est proportionnel à L_y la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe oy du référentiel tournant, perpendiculaire à l'axe internucléaire. En effet,

$$\begin{cases} X = x \cos \Theta + z \sin \Theta \\ Y = y \\ Z = -x \sin \Theta + z \cos \Theta \end{cases} \quad (1.6)$$

et

$$\begin{cases} x = X \cos \Theta - Z \sin \Theta \\ y = Y \\ z = X \sin \Theta + Z \cos \Theta \end{cases} \quad (1.7)$$

donc, on a d'une part :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Theta} |_{XYZ} &= \frac{\partial x}{\partial \Theta} |_{XYZ} \frac{\partial}{\partial x} |_z + \frac{\partial z}{\partial \Theta} |_{XYZ} \frac{\partial}{\partial z} |_x \\ &= -z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (1.8)$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ &= (-i(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}), -i(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}), -i(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})) \end{aligned} \quad (1.9)$$

d'où, $L_y = -i(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z})$. Cela signifie que la rotation se répercute par un couplage dynamique lié à la projection du moment angulaire des électrons sur l'axe oy perpendiculaire à l'axe internucléaire :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \dot{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{v_0 b}{R^2} i L_y \quad (1.10)$$

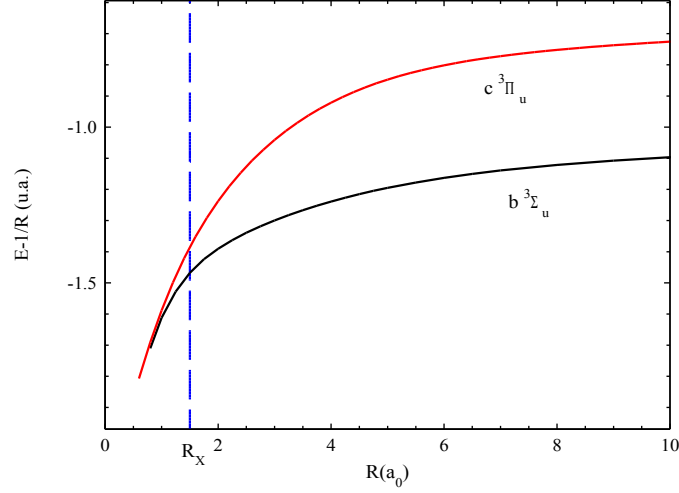


FIG. 1.5 – Courbes de potentiel des états $b \ ^3\Sigma_u^+$ et $c \ ^3\Pi_u^+$ qui tendent vers le même état P de l'atome uni. Pour $R < R_x$, $\Delta E \simeq 0$.

Comme l'opérateur L_y se décompose en $L_y = \frac{1}{2i}(L^+ - L^-)$, il couplera des états tels que $\Delta\Lambda = \pm 1$ ($\Sigma \leftrightarrow \Pi$, $\Pi \leftrightarrow \Delta$, ...).

Le couplage entre l'état $b \ ^3\Sigma_u^+$ et l'état $c \ ^3\Pi_u^+$ est plus important pour des petites distances internucléaires. La séparation énergétique entre ces états y est considérée comme nulle ; ils tendent vers le même état de l'atome uni (voir figure 1.5). Ce couplage fait partie du groupe des couplages rotationnels $2p\sigma - 2p\pi$. Son évaluation fait apparaître trois états couplés $|2p\sigma\rangle$, $|2p\pi^+\rangle$ et $|2p\pi^-\rangle$. En effet, sachant que $L^\pm|l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)}|l, m\pm 1\rangle$, pour $R \simeq 0$:

$$\begin{cases} L^\pm|2p\sigma\rangle &= \sqrt{2}|2p\pi^\pm\rangle \\ L^+|2p\pi^-\rangle &= L^-|2p\pi^+\rangle = \sqrt{2}|2p\sigma\rangle \end{cases} \quad (1.11)$$

donc,

$$\begin{cases} iL_y|2p\sigma\rangle &= \frac{|2p\pi^+\rangle - |2p\pi^-\rangle}{\sqrt{2}} \\ iL_y|2p\pi^\pm\rangle &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}}|2p\sigma\rangle \end{cases} \quad (1.12)$$

Comme l'opérateur L_y est invariant pour l'opérateur de réflexion dans le plan et que l'état Σ^+ est symétrique dans tout plan passant par l'axe internucléaire, le couplage n'existe que pour un état Π lui aussi symétrique. Considérons deux états (voir figure 1.6), l'un symétrique :

$$|2p\Pi_x\rangle = \frac{|2p\pi^+\rangle - |2p\pi^-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.13)$$

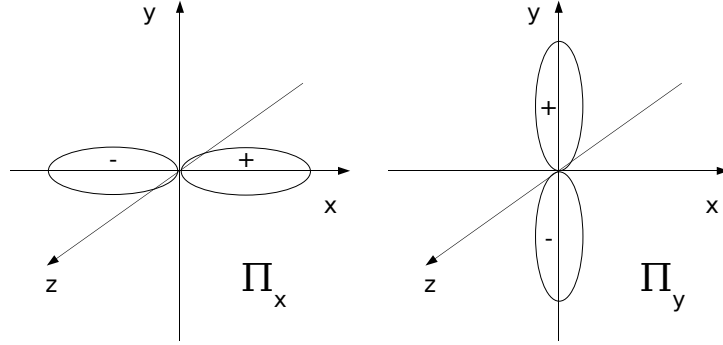


FIG. 1.6 – L'état Π_x est symétrique par rapport au plan (xoz), tandis que Π_y est antisymétrique.

et l'autre antisymétrique :

$$|2p\Pi_y\rangle = \frac{|2p\pi^+\rangle + |2p\pi^-\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.14)$$

En les combinant avec les équations 1.11 et 1.12, nous obtenons trois relations :

$$\begin{cases} iLy|2p\sigma\rangle &= |2p\pi_x\rangle \\ iLy|2p\pi_x\rangle &= -|2p\sigma\rangle \\ iLy|2p\pi_y\rangle &= 0 \end{cases} \quad (1.15)$$

qui montrent bien que le couplage n'a lieu qu'entre les états symétriques pour la réflexion par rapport au plan passant par l'axe internucléaire.

Temps de vie

Le temps de vie d'un niveau rovibrationnel (v, N) est donné par la formule :

$$\Gamma(v, N)\tau_{v, N} = h \quad (1.16)$$

où Γ est la largeur de transition proportionnelle à la probabilité de transition. Pour chaque niveau de parité $(-1)^N$, son expression est la suivante [19] :

$$\Gamma(v, N) = 2\pi N(N+1) |\langle \phi_\Pi | L^+ | \phi_\Sigma \rangle|^2 \xi(v, N) \quad (1.17)$$

où l'élément de matrice du moment orbital électronique $\langle \phi_\Pi | L^+ | \phi_\Sigma \rangle$ vaut 2, ϕ_Π correspond ici à la configuration $1s\sigma_g 2p\pi_u$, ϕ_Σ à $1s\sigma_g 2p\sigma_u$

et $\xi(v, N)$ est lié au recouvrement des fonctions d'onde de vibration et à la densité d'états du continuum de $b \ ^3\Sigma_u^+$. Il est donné par :

$$\xi(v, N) = | \langle \chi_{\Pi}(v, N) | - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} | \chi_{\Sigma}(N) \rangle |^2 \rho(\epsilon) \quad (1.18)$$

avec μ la masse réduite, R la distance internucléaire et $\rho(\epsilon)$ la densité d'états du continuum dont l'expression est [32] :

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi \hbar} \left(\frac{2\mu}{\epsilon} \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

Le temps de vie en unité atomique d'un état rovibrationnel (v, N) de $c \ ^3\Pi_u$ est alors donné par :

$$\tau_{v,N}(a.u.) = \frac{1}{8\pi N(N+1)\xi(a.u.)} \quad (1.20)$$

et est obtenu en seconde sachant que $1 \text{ a.u.} = 2,41888428 \cdot 10^{-17} \text{ s}$. Il est inversement proportionnel au nombre quantique de rotation du niveau et au "recouvrement" des fonctions d'onde vibrationnelles.

Les temps de vie des différents niveaux de vibration (voir tableau 1.1) varient fortement de l'un à l'autre tout en restant supérieurs de plusieurs ordres de grandeur aux périodes de vibration et de rotation de la molécule. Cela a pour conséquence que l'emplacement exact de la dissociation ne peut être connu ni la longueur précise parcourue par les fragments avant d'atteindre les détecteurs. La qualité de nos spectres en souffrira : la résolution sera moins bonne et les pics seront déplacés vers des énergies plus faibles que celles attendues en fonction de leurs temps de vie.

1.2 Détection

La dernière étape pour mesurer les distributions vibrationnelles concerne la détection des fragments neutres issus de la dissociation. C'est ici que notre technique de mesure diffère de celle utilisée par D.P. de Bruijn. Leur système comportait un seul détecteur sensible à la position radiale des impacts des particules et permettant de mesurer le temps entre l'impact du premier et du second fragment. L'amélioration principale apportée par V.M. Andrianarijaona à cette technique de mesure est l'utilisation de deux détecteurs sensibles à la position. Ceux-ci rendent l'alignement du centre de masse de la molécule dissociée sur le centre du détecteur moins critique que dans la méthode de D.P. de Bruijn. Par contre, ils ne possèdent pas d'origine de sortie de signaux temporels.

v	$\tau_{v,N}(\times 10^{-10} s)$
0	30,889
1	6,977
2	2,741
3	1,423
4	0,878
5	0,611
6	0,465
7	0,379
8	0,327
9	0,294
10	0,276
11	0,269
12	0,275
13	0,294
14	0,337
15	0,425
16	0,629
17	1,221

TAB. 1.1 – Temps de vie des différents niveaux de vibration de l'état prédissociatif $c\ ^3\Pi_u$ pour $N = 1$ [6].

Pour compenser ce manque, les deux détecteurs ont des électroniques associées permettant la détection en coïncidence des fragments. Ils sont décalés le long de l'axe de propagation des ions ce qui donne accès à la différence de temps de vol des deux particules issues de la dissociation. On peut alors remonter à l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation et obtenir le spectre énergétique issu des 4 processus commentés à la section précédente. Cette énergie est directement liée à l'excitation vibrationnelle de l'ion moléculaire de départ.

Le système de détection fera l'objet d'une section au chapitre 2.

Chapitre 2

Dispositif expérimental

La réalisation de certaines expériences demandait l'utilisation de technologies lasers les plus récentes. Le dispositif expérimental a donc été conçu et réalisé à Louvain-la-Neuve de telle façon qu'il puisse être transporté dans des centres laser européens possédant la technologie adéquate. Il est modulable et propose plusieurs modes de fonctionnement de façon à pouvoir s'adapter à toutes les situations rencontrées dans les différents laboratoires d'accueil. Le schéma du dispositif expérimental est présenté à la figure 2.1. On peut le diviser en trois parties appelées régions de :

1. préparation des ions
2. neutralisation
3. détection

La première partie comprend la source, la colonne d'accélération ainsi que deux paires de déflecteurs électrostatiques qui entourent un détecteur amovible. La région de neutralisation contient un jet effusif de potassium et un déflecteur destiné à dévier les ions n'ayant pas réagi avec la cible. La dernière région se compose d'une paire de détecteurs sensibles à la position. L'un se trouve en retrait par rapport à l'autre pour avoir accès à la différence de temps de vol des fragments détectés en coïncidence.

2.1 Préparation des ions

Nous allons décrire dans cette première partie la source, appelée LISE (Laser Ion Source), utilisée pour produire les ions à étudier et les éléments optiques qui permettent de définir et d'acheminer le faisceau vers la région de neutralisation. Le schéma de la source est présenté à la figure 2.2.

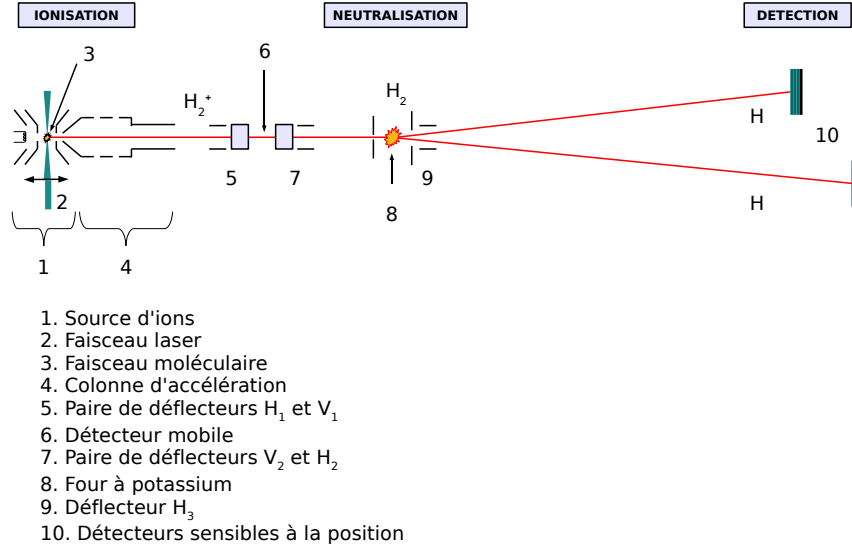


FIG. 2.1 – Schéma du dispositif expérimental.

La source est une chambre dans laquelle du gaz est introduit au moyen d'une fine aiguille de 0,3 mm de diamètre intérieur et de 15 mm de longueur. Celle-ci définit une zone d'interaction de petite dimension ce qui permet d'assurer une bonne définition de l'énergie du faisceau d'ions extraits. Le débit du gaz est contrôlé à l'aide d'une vanne à aiguille. La pression est maintenue en dessous de 10^{-4} mbar par une pompe turbomoléculaire placée dans l'axe du jet. Deux électrodes coniques sont situées symétriquement de part et d'autre de l'aiguille. Une différence de potentiel est appliquée entre ces trois éléments de manière à obtenir un champ électrique uniforme. L'aiguille est isolée du corps de la source par une pièce en Téflon. La tension appliquée sur l'aiguille est la moyenne des tensions appliquées sur chacun des cônes ($V_{aiguille} = (V_{av} + V_{ar})/2$). La figure 2.3 nous montre une simulation du champ régnant dans la source, effectuée au moyen du programme SIMION[®].

Cette source d'ions polyvalente propose deux modes de fonctionnement : l'ionisation du gaz peut être réalisée soit par impact d'électrons, soit au moyen d'un laser.

2.1.1 Ionisation par impact d'électrons

Ce premier mode de fonctionnement permet de vérifier le bon fonctionnement du système de détection et surtout d'optimiser en continu

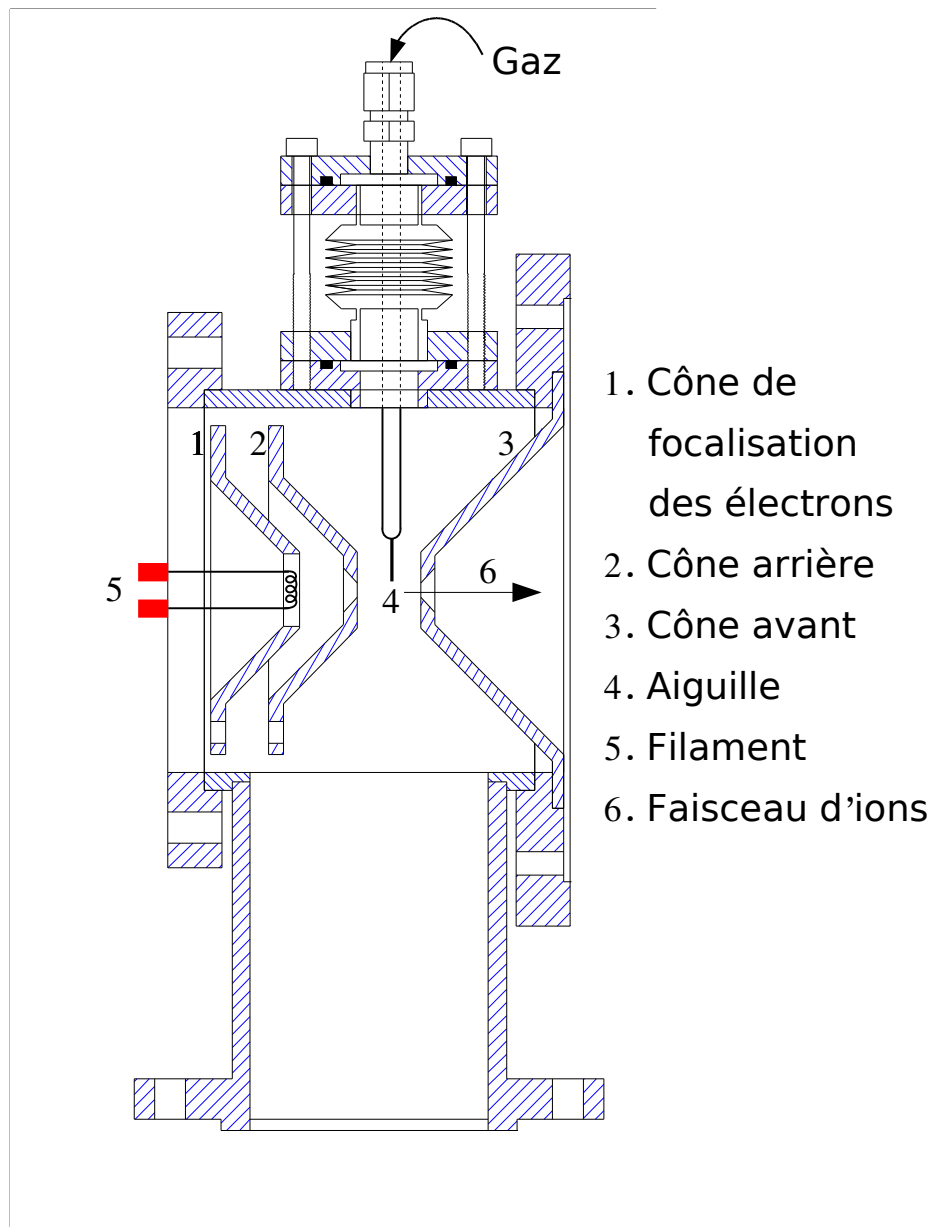


FIG. 2.2 – Schéma général de la source.

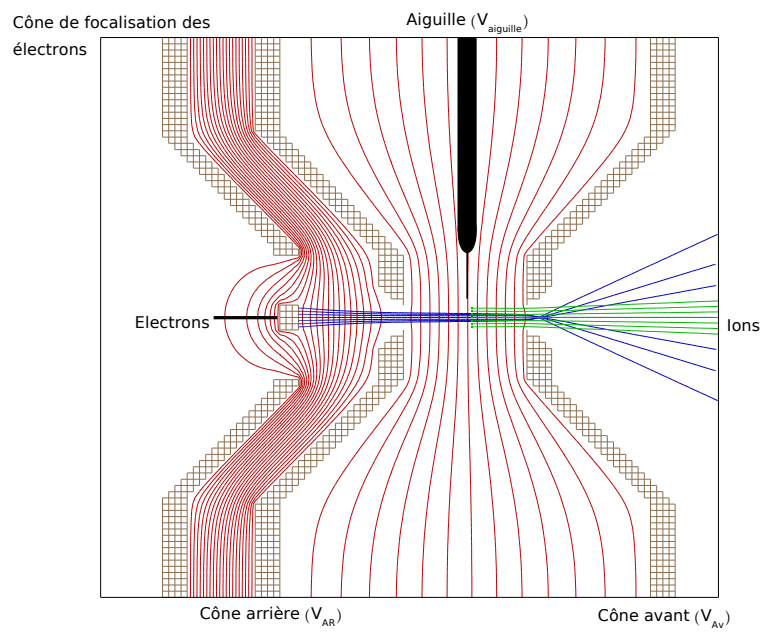


FIG. 2.3 – Simulation SIMION[®] du champ électrique présent dans la source et des trajectoires des électrons et des ions qui y sont créés.

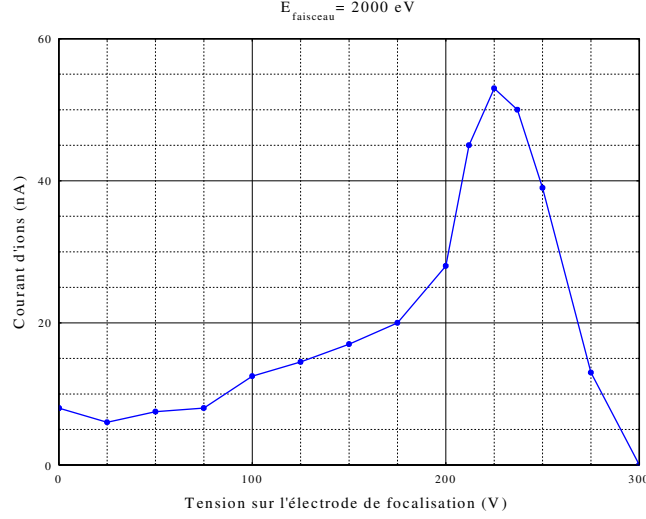


FIG. 2.4 – Évolution du courant d'ions en fonction de la tension appliquée sur le cône de focalisation des électrons.

la trajectoire des ions extraits de la source. Il permet de vérifier le bon accord entre nos résultats et ceux d'études préalables concernant l'ionisation d'hydrogène par impact électronique [6, 117]. Les populations vibrationnelles de H_2^+ obtenues par collision avec des électrons ont en effet été mesurées en détail par V.M. Andrianarijaona. Le dispositif expérimental utilisé était différent du nôtre mais la physique impliquée dans l'interaction est similaire.

La source est munie d'un filament de tungstène dopé d'impuretés d'oxyde de thorium dont le thorium est remonté à la surface suite à un traitement thermique. En chauffant grâce au passage d'un courant, le filament produit des électrons par émission thermoélectrique. Ils sont focalisés par un premier cône puis accélérés en appliquant une différence de potentiel entre le filament et le cône arrière (voir figure 2.2) pour ioniser le gaz présent dans la source par collisions. Le cône avant est porté à la même tension (appelée tension d'accélération V_{acc}) que celle du corps de la source. La tension appliquée sur le cône de focalisation a été optimisée afin d'extraire un maximum de courant de la source d'ions (voir figure 2.4). Pour un faisceau de 2000 eV, une tension de -225 V par rapport à la tension d'accélération des ions offre le meilleur résultat.

Les électrons ont une énergie de 100 eV. Ce choix fait suite à l'étude

poussée des populations vibrationnelles obtenues par impact électronique et mesurées pour différentes énergies du faisceau d'électrons [6]. Il a été montré que pour des énergies élevées par rapport au potentiel d'ionisation de H_2 (de l'ordre de 15,4 eV), on obtient une large distribution vibrationnelle. Dans le cas d'énergies proches de 15,4 eV, seuls les premiers niveaux vibrationnels sont peuplés. Cette sélection vibrationnelle n'est intéressante que si l'on veut vérifier le bon fonctionnement de notre instrument de mesure pour tous les niveaux vibrationnels observables, le courant d'ion n'étant alors que de quelques pA seulement.

2.1.2 Ionisation par laser

Deux ouvertures sont situées de part et d'autre de la chambre et sont fermées par des fenêtres traitées avec une couche anti-reflets. Transparentes à une longueur d'onde choisie, elles permettent de venir focaliser un faisceau laser au centre de la cavité au moyen d'une lentille plan-convexe de 30, 25, 10 ou 7,5 cm de distance focale en fonction de la longueur d'onde utilisée et de l'intensité voulue. Le point de focalisation se situe quelques millimètres en dessous de l'aiguille ce qui délimite précisément la région d'interaction. Ainsi l'énergie du faisceau est bien définie et les spectres expérimentaux ont une bonne résolution.

Plusieurs lasers différents ont servi à produire les ions moléculaires. Leur description est donnée ci-dessous.

Laser Nd :YAG

Le premier laser, utilisé à Louvain-la-Neuve, était un laser Nd :YAG de marque Continuum[®] et de modèle NY81C. Le milieu actif de ce laser est un barreau de grenat d'yttrium-aluminium $Y_3Al_5O_{12}$, matrice cristalline dans laquelle sont placés en substitution des ions Néodyme Nd^{3+} . L'inversion de population de ce milieu se fait par pompage optique, au moyen de lampes flash. La première amplification par émission stimulée a lieu au sein de l'oscillateur. Il s'agit d'une cavité fermée de part et d'autre par un miroir, contenant le milieu actif. La lumière émise par l'oscillateur va ensuite être amplifiée à nouveau dans un autre barreau de YAG, appelé amplificateur, dans lequel a aussi été réalisée une inversion de population. Sa longueur d'onde fondamentale se situe dans l'infrarouge à 1064 nm. Nous pouvons également obtenir la longueur d'onde 532 nm et 355 nm par un phénomène non-linéaire à l'aide de cristaux doubleurs ou de mélangeurs de fréquences.

Q-switching Le laser génère des impulsions de 7 ns à un taux de répétition de 10 Hz. L'énergie de l'impulsion peut atteindre 1 J à la longueur

d'onde fondamentale. Il n'est pourtant pas simple d'obtenir une impulsion courte et de forte puissance crête. En effet, lorsque l'inversion de population prend place, l'émission stimulée se produit. Par conséquent, l'état excité se dépeuple, ce qui limite l'accroissement du gain du milieu amplificateur. La technique utilisée pour maximiser l'inversion de population s'appelle le Q-switching. Le principe est d'empêcher le laser d'atteindre le seuil en bloquant la réflexion de la lumière. De cette manière, l'émission stimulée au sein de la cavité ne peut pas avoir lieu. Lorsque le gain non saturé a atteint une valeur assez grande, toute l'énergie emmagasinée dans l'inversion de population est libérée en un temps très court. Une impulsion de quelques nanosecondes et de très grande puissance est alors produite.

Plusieurs méthodes existent pour entraver puis rétablir la circulation de la lumière dans la cavité : l'utilisation d'un miroir tournant, d'un absorbant saturable passif, le Q-switching commandé par un élément électro ou acousto-optique... Dans notre laser pulsé Nd :YAG, le Q-switching de la cavité est assuré par une cellule de Pockels. Cet élément électro-optique est un cristal dont la propriété est de devenir biréfringent sous l'effet d'un champ électrique. La biréfringence varie linéairement avec le champ. Lorsque la tension est appliquée, la cellule produit le même effet qu'une lame quart d'onde. La lumière polarisée linéairement est transformée en une lumière polarisée circulairement. En jouant avec d'autres éléments polarisants, il est possible de bloquer la cavité en tournant la polarisation de 90° après un aller-retour. L'émission a lieu lorsque la tension est ramenée à zéro. Les désavantages de cette technique sont la perte d'éclairement à chaque passage dans la cellule et les dommages qu'elle peut subir à cause de la forte puissance.

Un schéma du laser [20] se trouve à la figure 2.5. On peut y voir la cellule de Pockels, l'oscillateur et l'amplificateur dont nous avons parlé plus haut ainsi que les cristaux doubleur et mélangeur permettant d'obtenir les harmoniques à 532 et 355 nm. On peut aussi remarquer un élément appelé Seeder (injecteur).

Seeder Cet élément permet de stabiliser les impulsions du laser et de leur assurer une bonne définition spectrale en empêchant que le bruit ne génère l'amplification. Il est constitué d'une diode laser plus puissante de plus de 6 ordres de grandeur que le bruit présent dans la cavité, et dont la fréquence est bien définie. Le faisceau est injecté dans la cavité le long de l'axe au moment où le Q-switch est ouvert. Un isolateur de Faraday protège la diode d'une réflexion. Si un des modes longitudinaux du laser et la longueur d'onde de la diode sont similaires, presque toute l'énergie emmagasinée dans l'inversion de population sera libérée dans

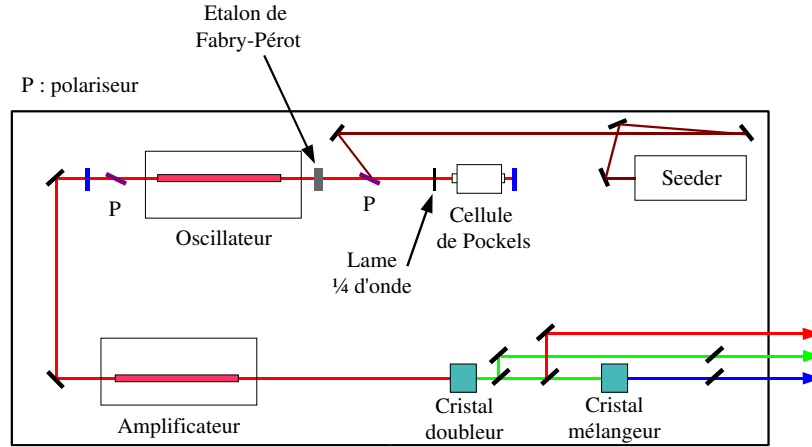


FIG. 2.5 – Schéma du laser Nd :YAG NY81C de la firme Continuum® [20].

ce mode unique. L'impulsion générée par l'émission stimulée du Seeder se développera beaucoup plus rapidement que par l'émission spontanée due au bruit de fond. La fréquence de l'injection et l'un des modes de la cavité doivent être couplés au moyen d'une boucle de contrôle afin qu'ils soient toujours calés l'un sur l'autre. Pour cela, le Seeder est contrôlé en température et la longueur de la cavité du YAG est vérifiée grâce à un cristal piézo-électrique réglant la position du miroir arrière.

Le dernier élément du laser dont nous n'avons pas encore parlé est un étalon Fabry-Pérot. Il permet de limiter le nombre de modes accessibles grâce à son intervalle spectral libre très grand par rapport à celui de la courbe de gain. Ainsi, même en l'absence de Seeder, le laser se rapproche d'un laser monomode.

Le nouveau laser Nd :YAG

Après plus de 15 ans de bons et loyaux services, le laser Nd :YAG de notre laboratoire a été remplacé par le modèle PowerliteTM Precision II modèle 9030 toujours de la marque Continuum®. Il fonctionne suivant le même principe que l'ancien mais a des spécifications et des éléments un peu différents. Nous les détaillons ci-dessous.

Comme dans l'ancien laser, le milieu amplificateur est un barreau de YAG dopé aux ions Nd³⁺ dont l'inversion de population est réalisée au moyen de lampes flash linéaires. Un schéma du laser issu du manuel de maintenance et de fonctionnement [21] est présenté à la figure 2.6.

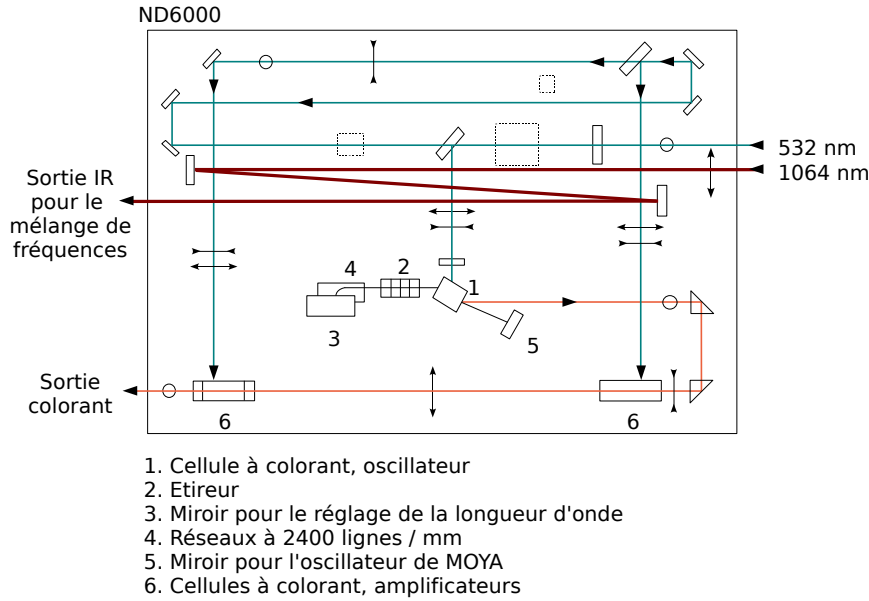


FIG. 2.7 – Schéma du laser à colorant ND6000 de la marque Continuum[®] [22].

non-linéaire juste avant la sortie.

Laser à colorant

Pour obtenir certaines populations vibrationnelles bien précises dont nous reparlerons plus tard, il était nécessaire de pouvoir utiliser d'autres longueurs d'onde que la fondamentale, la seconde ou troisième harmonique du Nd :YAG. Un large choix de longueurs d'onde sont accessibles si on utilise ce laser pour pomper optiquement un laser à colorant. La seconde harmonique du laser Nd :YAG (532 nm) va servir à réaliser l'inversion de population dans le milieu amplificateur du laser à colorant. Chaque colorant donne accès à une gamme différente de longueurs d'onde.

Notre laser à colorant dont un schéma est donné à la figure 2.7 est le modèle ND6000 de la marque Continuum[®]. Le coeur de ce laser est son oscillateur et ses deux amplificateurs formés de cellules dans lesquelles circule du colorant. Celui-ci sert de milieu amplificateur. Le colorant est un composé organique fluorescent dissous dans un solvant liquide, du méthanol par exemple. Les molécules organiques dissoutes sont complexes et possèdent de nombreux modes normaux de vibration. Ces niveaux sont fortement élargis en raison du temps de collision très faible dans un liquide qui favorise un élargissement homogène des raies

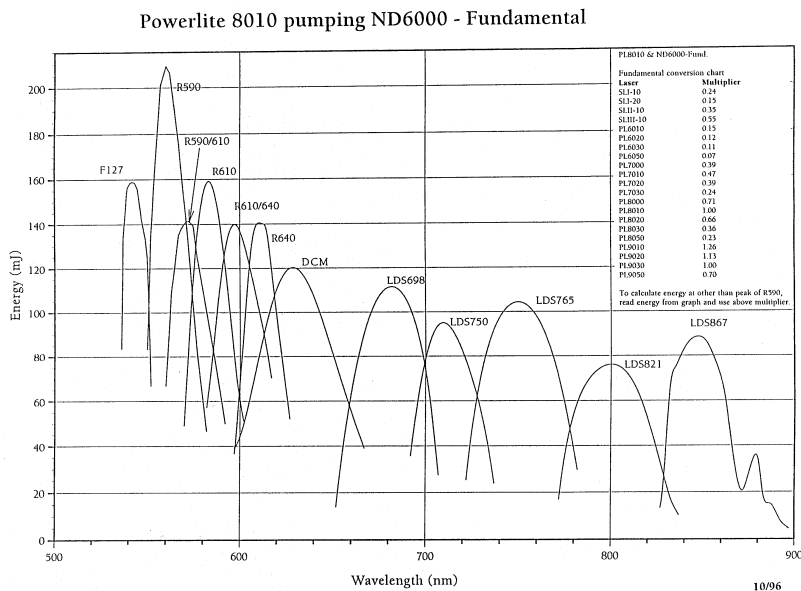


FIG. 2.8 – Courbes de gain des différents colorants pour le ND6000 pompé à 532 nm.

d'émission. Étant très proches, elles vont se superposer et former un continuum. Le colorant est choisi en fonction de la longueur d'onde que l'on souhaite obtenir. Il peut émettre entre 400 et 750 nm. Nous avons principalement utilisé de la Rhodamine 610 et 640. La figure 2.8 nous montre les courbes de gain spectrales des différents colorants pour le laser à colorant pompé par un laser Nd :YAG à 532 nm. Nous pouvons voir que celle de la Rhodamine 610 est centrée sur 585 nm et celle de la Rhodamine 640, sur 612 nm. Pour obtenir une longueur d'onde intermédiaire de 600 nm, avec laquelle nous avons principalement travaillé, il est nécessaire de mélanger ces deux colorants (la courbe de gain du mélange est centrée sur 600 nm). Nous les avons mélangés dans des proportions variables suivant que l'on désire une longueur d'onde supérieure ou inférieure à 600 nm. Le réglage fin de la longueur d'onde et la sélection d'un mode d'émission se fait grâce à un réseau de diffraction intégré à la cavité de l'oscillateur.

L'inversion de population est réalisée par pompage optique au moyen du laser que nous avons décrit précédemment. Une série de lentilles et de miroirs envoient le faisceau laser de pompage vers la dernière cellule

d'amplification. Au passage, une lame séparatrice non-traitée envoie une partie (5%) du faisceau dans l'oscillateur et une autre (10%), dans le premier amplificateur. Les deux premières cellules à colorant sont rectangulaires, la troisième étant un capillaire de quartz destiné à conférer au faisceau un profil circulaire, et toutes sont pompées transversalement.

L'oscillateur dit "de Moya" est breveté. Sa cavité permet d'émettre des raies étroites avec peu de fluorescence en bruit de fond. Le principe est d'étendre le faisceau pour utiliser le réseau de haute résolution au mieux de ces capacités. L'oscillation laser prend place entre deux miroirs totalement réfléchissants. Elle subit aussi une réflexion totale sur l'une des fenêtres de la cellule. L'énergie est extraite par diffraction sur l'un des bords de cette fenêtre. Ainsi, la direction du faisceau en sortie diffère de celle de l'oscillation dans la cavité et de celle d'émission de la fluorescence. Grâce à ce système, celle-ci est fortement atténuée. Un réseau de diffraction réduit la largeur de la raie d'émission en ne réfléchissant qu'une petite gamme de longueur d'onde dans la direction de l'oscillation laser. De plus, un étireur répartit le faisceau sur toute la surface du réseau afin d'obtenir une meilleure sélectivité de la longueur d'onde. Après diffraction sur le réseau, la lumière est envoyée sur le miroir de fond de cavité. Celui-ci peut pivoter autour d'un axe centré sur le réseau afin de sélectionner différentes longueurs d'onde. Un moteur pas à pas contrôlé par ordinateur permet d'ajuster finement l'angle du miroir et permet ainsi d'effectuer un balayage de la longueur d'onde avec la vitesse que l'on désire. Un dernier point concernant l'oscillateur est qu'il est isolé thermiquement.

Le faisceau laser émis est ensuite amplifié par le premier amplificateur puis par le second. La solution contenant le colorant circule dans les différentes cellules au moyen de deux circulateurs, un pour l'oscillateur et un pour les deux amplificateurs. La concentration en colorant est en principe plus faible dans ces derniers que dans l'oscillateur. Après un certain temps de fonctionnement du laser, qui varie en fonction de l'espèce utilisée, le colorant finit par se dégrader (les molécules se dissocient...). En usage intensif (24 heures sur 24), la Rhodamine doit être remplacée toutes les 24 heures environ afin de conserver un éclairage suffisant.

Doublage de fréquence

Si le choix de longueurs d'onde offert par le laser à colorant ne suffit pas, un cristal non linéaire va ensuite permettre de doubler en fréquence le faisceau laser et d'obtenir une gamme de longueurs d'onde qui valent la moitié de celles générées par le laser à colorant. Les fréquences peuvent aussi être mélangées au moyen d'autres cristaux non linéaires, mais nous

n'en parlerons pas ici.

Cet étage du laser comprend des prismes et des miroirs pour acheminer le faisceau en sortie du colorant dans le cristal doubleur. Le milieu utilisé pour le doublage de fréquence est un cristal KD*P choisi en fonction de la longueur d'onde à doubler (il en existe 4). Un cristal de compensation est coordonné au doubleur afin de conserver la trajectoire du faisceau. En effet, le passage dans le cristal de doublage modifie sa position car l'angle du cristal doit être ajusté finement pour obtenir le maximum de puissance en réalisant l'accord de phase. Cet angle change avec la température du cristal. Or le faisceau laser tend à le faire chauffer. L'angle doit alors être ajusté régulièrement lorsque le laser tire jusqu'à ce que la température se stabilise. Enfin, un prisme Pellin-Broca sert à séparer le faisceau doublé du faisceau primaire. Nous avons principalement utilisé cet étage du laser pour produire un faisceau dont la longueur d'onde était comprise entre 275 et 305 nm.

Lasers femtosecondes

Deux lasers femtosecondes différents ont été mis à notre disposition dans des centres européens. Le premier est le laser SOFOCKLE du Saclay Laser-matter Interaction Center (SLIC), facilité européenne basée au CEA de Saclay. Le second est celui du groupe de physique moléculaire de l'institut de Physique et d'Astronomie (IFA) de l'université d'Aarhus au Danemark. Tous deux sont des lasers Ti :saphir, ce qui veut dire que leur milieu actif est un barreau de cristal saphir dopé aux ions titanes ($\text{Ti}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$).

SOFOCKLE génère des impulsions ultracourtes de 45 fs avec un taux de répétition de 1 kHz. La longueur d'onde fondamentale de ce laser est de 800 nm et la largeur spectrale de $\Delta\lambda = 30$ nm. L'énergie maximum disponible est de 700 μJ .

Mode-locking Pour générer des impulsions aussi courtes, le Q-switching ne suffit plus. Quelques années après sa découverte (en 1961), une nouvelle évolution technologique a permis de gagner un facteur 1000 sur la durée des impulsions. Le "mode-locking" ou blocage de phase est une technique de couplage de modes qui permet d'obtenir des impulsions entre 10 et 100 ps. Elle s'utilise principalement avec des lasers qui ont une raie d'émission de grande largeur et qui possèdent donc un nombre de modes longitudinaux de cavité important. C'est le cas des Ti :saphir dont la courbe de gain s'étend de 650 à 1050 nm et donne donc accès à un grand nombre de fréquences.

Pour une cavité de longueur L , les différents modes sont séparés en

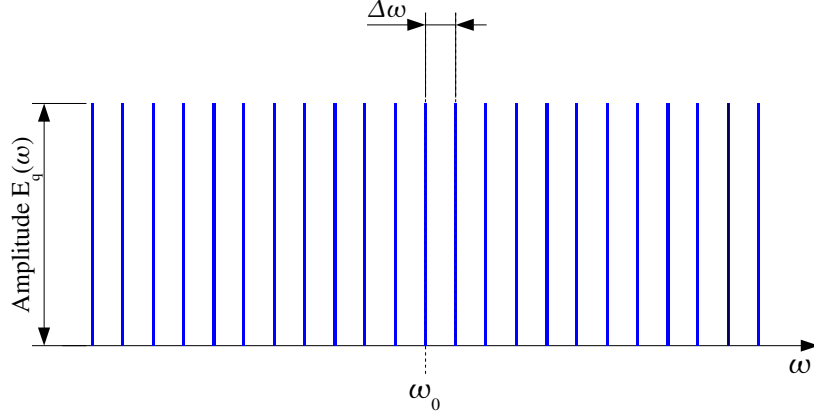


FIG. 2.9 – Représentation des modes d'un laser d'écart en fréquence et d'amplitudes constants.

fréquence de $\Delta\nu = \frac{c}{2L}$, avec c la vitesse de la lumière dans le milieu. Si les phases de ces modes sont indépendantes, on ne pourra pas obtenir de puissance instantanée importante. Par contre, si à un instant donné ils sont tous en phase, il y a interférence constructive et l'éclairement présente un maximum marqué. Après une période T qui vaut le temps d'un aller-retour dans la cavité, ils seront à nouveau en phase, donnant un pic d'éclairement. On obtient ainsi une série d'impulsions de grande amplitude. Pour résumer, si un laser émet N raies équidistantes de $\Delta\nu$ et si ces raies sont liées par une relation de phase, le laser donne dans le domaine temporel une série d'impulsions séparées de $T = \frac{1}{\Delta\nu}$ et dont la durée vaut $\tau = \frac{T}{N}$. Un laser multi-mode qui possède une relation de phase fixe et bien définie est appelé laser à blocage de phase ou "mode-locké".

Considérons un exemple simple où $2n+1$ modes sont tous d'amplitudes égales, centrés en ω_0 et séparés d'une distance $\Delta\omega$ (voir figure 2.9). Le champ électromagnétique vaut alors :

$$E(t) = \sum_{q=-n}^n E_q e^{i[(\omega_0 + q\Delta\omega)t + \psi_q]} \quad (2.1)$$

où E_q est l'amplitude et ψ_q , la phase du mode q . A amplitudes égales $E_q = E_0$ et pour des phases bloquées $\psi_q - \psi_{q-1} = \text{constante}$, la somme

devient :

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 e^{i\omega_0 t} \sum_{q=-n}^n e^{iq\Delta\omega t} \\ &= A(t) e^{i\omega_0 t} \end{aligned} \quad (2.2)$$

avec

$$\begin{aligned} A(t) &= E_0 \sum_{q=-n}^n e^{iq\Delta\omega t} \\ &= E_0 \frac{e^{i(2n+1)\Delta\omega t} - 1}{e^{i\Delta\omega t} - 1} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Nous avons donc une onde dont l'amplitude est modulée en fréquence. Nous pouvons l'écrire sous une autre forme directement mesurable, l'éclairement en fonction du temps :

$$I(t) = [A(t)]^2 = \frac{\sin^2[(2n+1)\Delta\omega t/2]}{\sin^2(\Delta\omega t/2)} \quad (2.4)$$

Cette fonction est périodique et présente des pics intenses espacés de manière régulière et des maxima secondaires d'amplitude décroissante pour un nombre de modes qui augmente (voir figure 2.10).

Il existe différentes techniques pour obtenir le blocage de phase qui reposent, en général, sur la modulation périodique de l'amplitude de la radiation d'un laser multi-mode. Prenons un mode q à la fréquence ν_0 que nous modulons temporellement à la fréquence f . Cette modulation fait apparaître les fréquences $\nu_0 \pm if$ dans le spectre. En choisissant f égal à l'écart entre deux modes longitudinaux consécutifs $\Delta\nu = \frac{c}{2L}$, le mode q va faire apparaître les modes $q \pm 1$ aux fréquences $\nu_0 \pm f$ avec un lien de phase avec le mode q . En pratique, trois méthodes permettent de coupler les modes d'un laser :

1. le mode-locking actif qui utilise un interrupteur rapide dans la cavité ;
2. le mode-locking passif qui utilise un absorbant saturable ;
3. l'auto-mode-locking par effet Kerr.

Effet Kerr optique C'est un effet non-linéaire du troisième ordre qui se produit au sein du milieu actif. Il consiste en un changement de l'indice de réfraction d'un matériau induit par un champ électrique de haute intensité. Dans un laser pulsé, l'indice de réfraction du milieu actif est

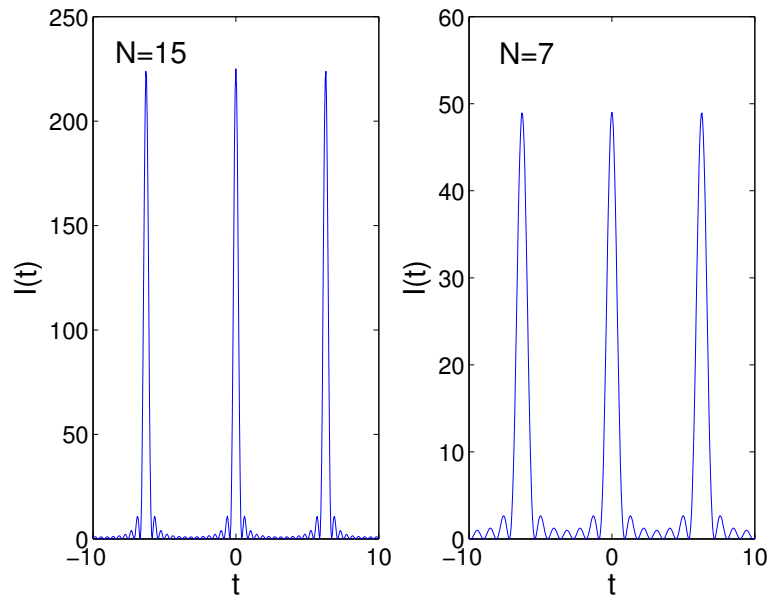


FIG. 2.10 – Sortie d'un laser à blocage de phase pour une série de N modes d'amplitude égale ($N=15$ à gauche, $N=7$ à droite).

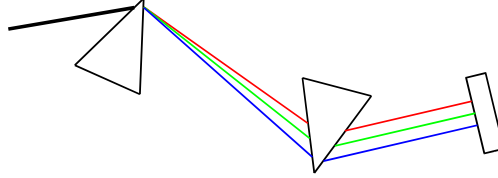


FIG. 2.11 – Paire de prismes permettant de compenser la dispersion de vitesse de groupe en augmentant le trajet optique des longueurs d'onde rouges.

proportionnel à l'éclairement dépendant du temps et de l'espace. L'impulsion ressentira un indice de réfraction plus grand dans sa partie centrale qui est la plus intense. Elle voyagera à une vitesse plus faible que la partie périphérique du faisceau. Ce changement d'indice introduit un retard temporel et un décalage de phase de la partie centrale du faisceau. Transversalement, l'effet Kerr agit comme une lentille focalisante et cause l'auto-focalisation du faisceau lorsqu'il traverse le milieu. Une petite ouverture introduite dans la cavité va ensuite permettre de sélectionner la partie la plus intense de l'impulsion, là où l'autofocalisation du faisceau est suffisante. Ainsi seuls les modes longitudinaux ayant une relation de phase bien définie et générant des impulsions intenses seront amplifiés. Le long de l'axe de propagation de l'onde plane, l'effet Kerr produit un déphasage vers le rouge du front montant de l'impulsion et un déphasage vers le bleu de la queue de l'impulsion. Ce phénomène est appelé automodulation de phase. Notons que cet effet élargit le spectre autour de la fréquence centrale.

Pour générer des impulsions ultracourtes avec succès, les différents modes doivent conserver leur relation de phase dans le temps. Cela signifie que la longueur optique de la cavité doit être indépendante de la fréquence ce qui n'est en général pas le cas. La présence de dispersion dépendante de la fréquence va induire des vitesses de propagation différentes pour les différentes composantes spectrales de l'impulsion. Cette dispersion de la vitesse de groupe (GVD) va provoquer d'une part, un retard du centre de l'impulsion par rapport à une impulsion voyageant dans un milieu non-dispersif et d'autre part, un élargissement temporel

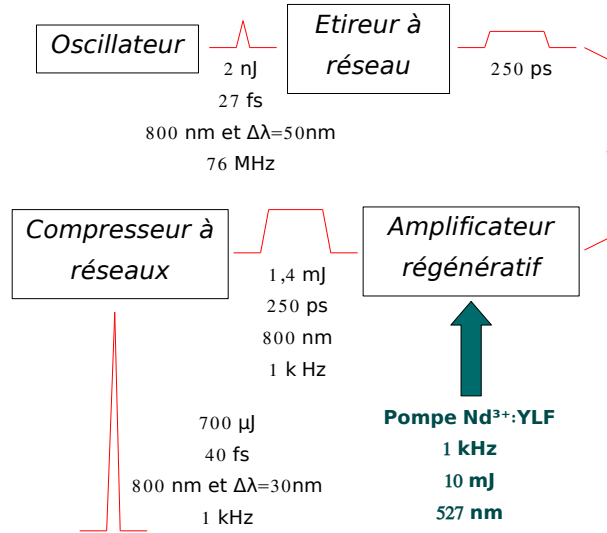


FIG. 2.12 – Schéma de principe du laser femtoseconde SOFOCKLE.

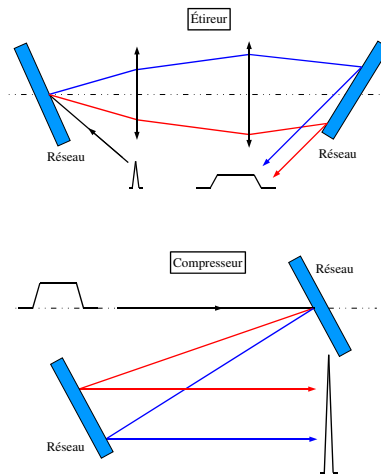


FIG. 2.13 – Principe de l'étireur et du compresseur utilisés dans la technique de l'amplification à dérive de fréquence.

de l'impulsion. Les composantes bleues vont être retardées par rapport aux rouges. Cet effet, indésirable lorsque l'on souhaite générer des impulsions ultracourtes, peut être compensé en installant dans la cavité des éléments qui donnent une GVD de signe opposé. Une paire de prismes permettant d'obtenir le même chemin optique pour toutes les longueurs d'onde est généralement utilisée (voir figure 2.11).

Technique du Chirped pulse amplification Grâce au mode-locking, au Q-switching et à la compensation de la dispersion de la vitesse de groupe, SOFOCKLE émet une impulsion ultracourte de 27 fs à une longueur d'onde de 800 nm en sortie de l'oscillateur (voir figure 2.12). Cette impulsion doit maintenant être amplifiée à un niveau d'énergie acceptable. Pour cela, on utilise le "Chirped pulse amplification" ou amplification à dérive de fréquence. Pour amplifier une impulsion ultracourte, trois conditions doivent être réunies :

1. La bande passante du milieu amplificateur doit être au moins aussi large que le spectre de l'impulsion. C'est le cas lorsque le milieu utilisé pour l'amplificateur est le même que pour l'oscillateur.
2. Le flux intégré de l'impulsion doit être proche du flux $F_s = \frac{h\nu}{\sigma}$ de saturation du milieu, où σ est la section efficace d'émission stimulée du milieu amplificateur. De cette manière, toute l'énergie disponible dans l'amplificateur est correctement extraite.
3. L'éclairement ne doit pas dépasser un certain seuil pour éviter les effets non-linéaires qui pourraient provoquer une déformation du profil spatio-temporel de l'impulsion ou pire, la détérioration des différents éléments optiques.

L'amplification à dérive de fréquence consiste à étirer temporellement l'impulsion avant de l'amplifier pour éviter les puissances crêtes trop importantes. Elle est ensuite recomprimée par processus inverse jusqu'à une durée proche de celle obtenue en sortie de l'oscillateur. Un dispositif à réseau (voir figure 2.13) va imposer des chemins optiques différents aux différentes longueurs d'onde. Un étireur donne une dispersion de vitesse de groupe positive. Le parcours emprunté par les fréquences rouges est plus court que pour les bleues. Toutes les longueurs d'onde sont regroupées spatialement mais décalées temporellement, ce qui allonge la longueur temporelle de l'impulsion. La dispersion de vitesse de groupe du compresseur est elle négative. Les fréquences rouges suivent un trajet entre deux réseaux parallèles plus long que celui des bleues. Les longueurs d'onde se regroupent temporellement. L'impulsion ainsi obtenue est de 40 fs et de 700 μ J. Le taux de répétition de 1 kHz est celui du laser pompe réalisant l'inversion de population dans l'amplificateur. A partir

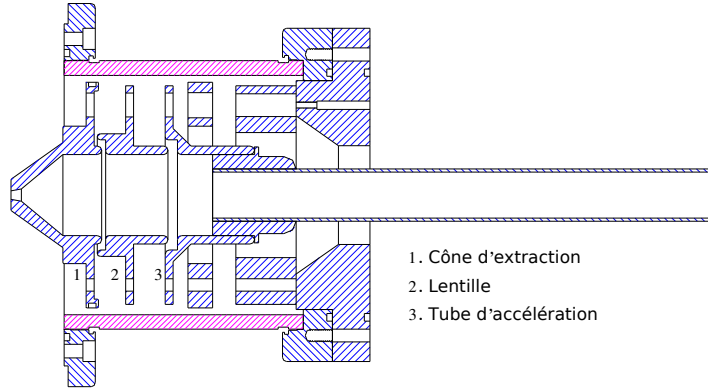


FIG. 2.14 – Plan de la colonne d'accélération.

de la fréquence fondamentale de 800 nm, on va ensuite pouvoir générer la deuxième (400 nm) et la troisième harmonique (267 nm).

Le laser de l'institut de Physique et d'Astronomie de l'université d'Aarhus au Danemark est un laser dont les éléments proviennent de la firme CLARK-MXR Inc. et sont similaires à ceux de SOFOCKLE. Un laser continu de modèle *Millenia* assure l'inversion de population dans un barreau de Ti :Saphir. L'oscillateur génère des impulsions de 100 fs et de 3 nJ. Elles sont ensuite étirées par un système couplant un réseau unique à trois miroirs avant d'être amplifiées. L'amplificateur est composé d'un second barreau de Ti :Saphir pompé par un laser Nd :YAG de type *OCR-1000*. L'impulsion est ensuite recomprimée pour atteindre une longueur temporelle de 100 fs et une énergie de 800 μJ pour une plage de longueur d'onde allant de 780 à 850 nm. Le taux de répétition est de 1 kHz et la largeur spectrale à mi-hauteur, de 8 nm. L'intérêt de ce laser est son accordabilité en fréquence que ne permettait pas SOFOCKLE en raison de sa trop grande largeur spectrale. Un cristal de BBO (β -borate de baryum) assure le doublage de fréquence.

Après avoir été créés soit par impact d'électrons, soit au moyen de l'un ou l'autre laser, les ions sont extraits de la source et accélérés. Pour plus de flexibilité, l'accélération peut être exécutée soit de manière continue, soit de manière pulsée.

2.1.3 Accélération continue ou pulsée

La source est suivie d'une colonne d'accélération (figure 2.14) à symétrie cylindrique comprenant une électrode d'extraction, une lentille de focalisation et un tube de dérive. L'électrode d'extraction de forme conique

permet d'extraire les ions de la source. La lentille cylindrique, quant à elle assure la focalisation du faisceau d'ions. Pour le mode continu, toute la source est portée au potentiel d'accélération et le tube est mis à la masse. Une pièce isolante en pyrex isole la pompe turbomoléculaire de la source pour pouvoir la porter à haute tension. L'isolation par rapport au reste de la machine se fait grâce à une pièce en résine synthétique qui contient la colonne d'accélération. La tension appliquée sur l'aiguille (à l'endroit de l'interaction) va définir l'énergie du faisceau. L'accélération se fait à l'aide d'un potentiel décroissant depuis le cône arrière jusqu'au tube mis à la masse. Ce mode d'accélération se révèle peu pratique lorsque nous sommes amenés à travailler dans des laboratoires ne possédant pas de plate-forme permettant de connecter la source sous haute tension. De plus, aucune sélection en masse des ions ne peut être obtenue en travaillant en continu. Pour toutes ces raisons, un fonctionnement pulsé du dispositif a été prévu. L'accélération se fait par l'intermédiaire d'un interrupteur rapide qui crée des paquets d'ions ce qui nous évite de mettre la source sous haute tension. Cela mérite quelques explications.

Les ions sont d'abord extraits de la région d'interaction par un champ électrique de 100 Vcm^{-1} . Ils sont ensuite accélérés par l'application d'une tension de typiquement -400 V sur le cône d'extraction, -1500 V sur la lentille cylindrique et -4000 V sur le tube d'accélération. Ils atteignent ainsi une énergie de 4100 eV, somme du potentiel appliqué sur l'aiguille (100 V) et de la valeur absolue du potentiel appliqué sur le tube (4000 V). Lorsque les ions vont émerger du tube, le reste du dispositif étant à la masse, ils vont ressentir une différence de potentiel et avoir tendance à ralentir. Il en va autrement si la tension appliquée sur le tube est brutalement ($< 50 \text{ ns}$) remise à 0 lorsque les ions sont encore au milieu du tube de dérive. Ainsi à leur sortie, la différence de potentiel perçue par les ions est nulle et leur énergie n'est plus modifiée. La tension du tube est ensuite remise à -4000 V pour le paquet d'ions suivant. Cette coupure périodique de la tension est assurée par un double interrupteur de marque Behlke[®] et de type FET (transistor à effet de champ). La montée et la descente sont de l'ordre de 15 ns et le taux de répétition est de 10 kHz. Il permet de former des bouffées d'ions d'environ 200 ns, soit le temps de vol des ions à travers le tube.

Lorsqu'on utilise un laser pulsé, les ions sont produits par paquet. A cause de la dispersion en énergie de la source, due principalement à l'effet de charge d'espace accompagnant la forte ionisation du gaz cible, tous ces ions ne seront pas produits avec exactement la même vitesse. Le paquet contient des ions qui sont plus rapides que d'autres. Il est donc très important de changer la tension de l'interrupteur lorsque le paquet d'ions se trouve bien au milieu du tube d'accélération. Si la tension est

coupée trop tôt, les ions les plus lents n'auront pas encore atteint le tube. La tension qu'ils "voient" est alors inférieure à 4000 V. Ils auront une énergie plus faible et le paquet d'ions aura tendance à s'étaler. Au contraire, si la tension est coupée trop tard, les ions les plus rapides vont être ralentis et les plus lents, accélérés plus fort. Les plus lents vont rattraper les plus rapides et l'impulsion sera compressée. Ce phénomène est appelé "bunching". Pour l'éviter et être certain de changer à temps la tension d'accélération, l'interrupteur est déclenché par le tir du laser retardé par un délai fixe qui correspond au temps de vol des ions depuis la source.

Ce système d'accélération pulsée permet d'assurer une sélection en masse des ions. Les impuretés présentes dans la source (gaz résiduel, impuretés du gaz introduit...) vont être ionisées et extraites au même titre que les espèces désirées. Ces ions possèdent la même énergie cinétique mais leurs masses sont différentes. Chaque espèce a une vitesse différente et ne met donc pas le même temps que les autres pour atteindre le milieu du tube. En fonctionnant avec le laser, le moment $t = 0$ où les ions sont créés est connu avec précision. Il suffit alors de choisir le bon moment t_{switch} pour basculer la tension appliquée sur le tube de manière à ce que seuls les ions désirés y soient accélérés. Le pouvoir de séparation en masse de ce système dépend de la différence de temps de vol entre les différents ions. Deux masses trop rapprochées (< 200 ns) ne pourront être séparées car elles seront toutes deux présentes dans le tube d'accélération au moment où la tension est basculée.

Un autre avantage de ce mode d'accélération est qu'il nous donne la possibilité de régler le débit de gaz et la position de la lentille qui focalise le faisceau laser sans devoir couper les alimentations. Ces éléments sont fixés à la source et sont donc portés à haute tension en cas d'accélération continue.

2.1.4 Détecteur à émission secondaire

Le faisceau passe ensuite par une paire de déflecteurs à action horizontale et verticale appelés H1 et V1 (voir figure 2.1). Ils assurent le contrôle de la trajectoire du faisceau par l'application d'une différence de potentiel, car la déflexion est proportionnelle à la tension appliquée. La paire de déflecteurs est suivie par un détecteur mobile. Il a été placé à cet endroit pour faciliter l'alignement du laser et pour pouvoir mesurer le taux de dissociation des ions dans la source. En effet, ce détecteur à émission secondaire a une réponse proportionnelle au nombre d'ions produits par tir du laser. Lorsque H_2 interagit avec un champ laser intense, deux phénomènes entrent en compétition : l'ionisation simple et la

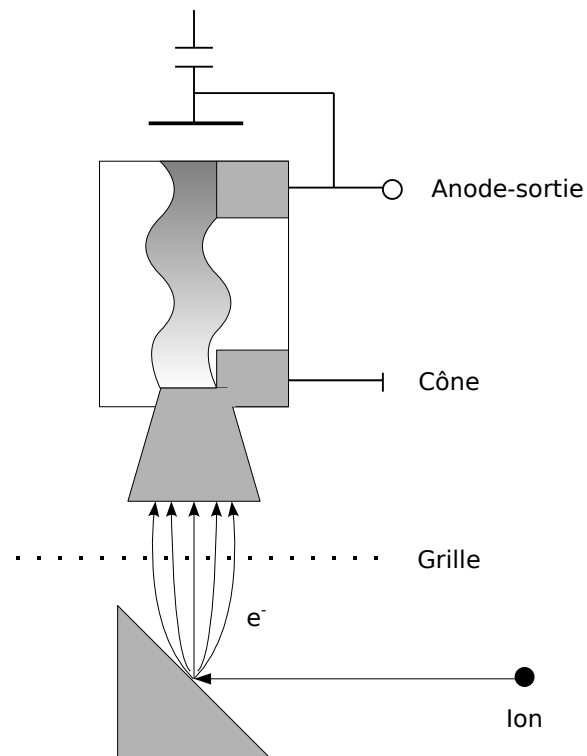


FIG. 2.15 – Schéma du détecteur à émission secondaire.

dissociation de l'ion moléculaire. Cette compétition peut être représentée par le rapport entre le nombre d'ions produits par dissociation et le nombre total d'ions détectés. Ce rapport est appelé fraction dissociée. Le détecteur va nous permettre de mesurer la quantité d'ions moléculaires et de protons produits dans la source en fonction de l'éclairement du laser. Pour cette mesure, la sélection en masse des ions n'est pas désirée. La source devra donc fonctionner en mode continu, et non au moyen de l'interrupteur rapide, avec des paramètres peut-être légèrement différents de ceux utilisés habituellement. Il faut être attentif à plusieurs points. Le premier est que les ions moléculaires ne possèdent pas de vitesse initiale contrairement aux protons qui ont comme énergie initiale, l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation. De plus, ceux-ci vont se propager dans la direction de la polarisation du laser, ce qui implique que seule la polarisation horizontale permettra de mesurer le nombre de protons. Et enfin, il faut éviter d'avoir de la vapeur d'eau dans la source à cause du grand nombre de protons qu'elle fournit.

Ce détecteur est composé d'un multiplicateur tubulaire d'électrons, ou channeltron (CEM) (figure 2.15). Celui-ci est fait d'un tube sinueux dont la surface présente une résistivité élevée. Lorsqu'un potentiel est appliqué entre l'entrée (cône) et la sortie du CEM, la surface résistive forme une dynode continue. Une dynode a la propriété d'émettre des électrons secondaires lors de l'impact d'une particule incidente sur sa surface, processus appelé émission secondaire d'électrons. Les électrons secondaires sont accélérés dans le canal par un champ électrique uniforme jusqu'à ce qu'ils heurtent à nouveau la surface en produisant d'autres électrons secondaires. Ce processus d'avalanche continue jusqu'à ce qu'un nuage formé d'environ 10^8 électrons soit généré. Ce nuage est collecté par une anode qui envoie alors une unique impulsion. Ce signal de sortie est visualisé avec un oscilloscope, après couplage au travers d'un condensateur, l'anode étant portée à la haute tension. Un exemple de signal visualisé à l'oscilloscope est présenté à la figure 2.16. Ce spectre de temps de vol a été mesuré sans introduire de gaz, il s'agit donc du gaz résiduel présent dans la source. Le premier pic correspond aux ions dissociés H^+ et le second, aux ions H_2^+ . Ces derniers étant plus lourds arrivent après les protons sur le détecteur. Les autres pics correspondent à des composés de carbone provenant du dégazage du polyéthylène dont est fait le tuyau d'amenée de gaz. En transformant le spectre de temps de vol, on obtient un spectre de masse (voir figure 2.17).

Le CEM est placé perpendiculairement à l'axe du faisceau. Il est précédé d'une cathode inclinée conçue pour focaliser les électrons secondaires sur une grille puis les envoyer sur le cône d'entrée du CEM. Lors de l'impact des particules du faisceau avec la surface inclinée, des électrons

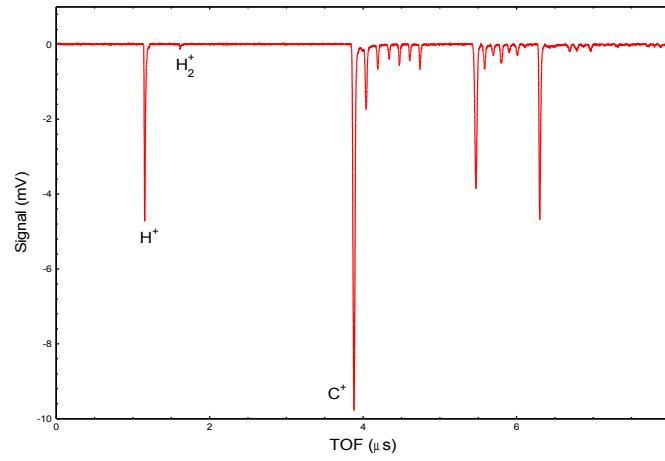


FIG. 2.16 – Exemple de spectre de temps de vol obtenu à l'aide du détecteur à émission secondaire et visualisé à l'oscilloscope. Il s'agit du gaz résiduel présent dans la source.

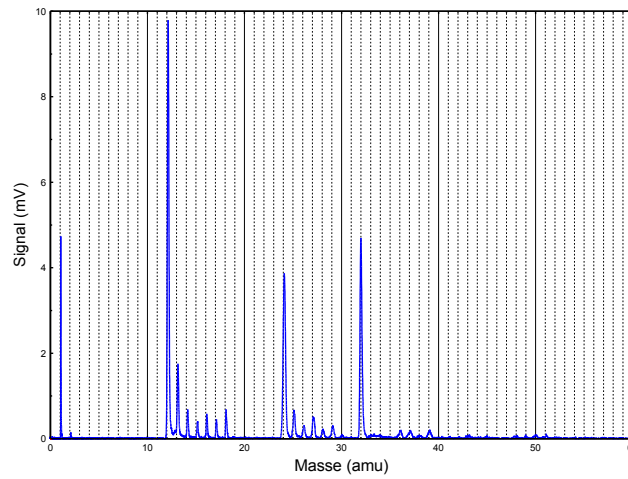


FIG. 2.17 – Spectre de masse obtenu après calibration du spectre de temps de vol.

secondaires sont créés. La grille située avant le cône permet au choix de repousser ou de retenir les électrons en lui appliquant une tension adéquate. Le deuxième mode a été retenu pour les mesures de fraction dissociée. Une tension positive est appliquée sur la cathode inclinée et la grille est mise à la masse. Dans cette configuration, le rapport entre les protons et les ions H_2^+ ne dépend pas des tensions appliquées. On ne sait pas encore si cette réponse du détecteur est due à la déflexion des ions vers l'entrée du CEM (peu probable) ou à l'émission de photons X lors de la collision sur la cathode.

Lorsque nous n'avons plus besoin du détecteur, une vis nous permet de remonter l'ensemble et de ne plus intercepter le faisceau. Quand le détecteur est placé hors axe, le faisceau peut continuer sur sa lancée. Il passe alors par une seconde paire de déflecteurs (H2 et V2) identique à la première. Le faisceau est ensuite acheminé vers la région de neutralisation.

2.1.5 Émittance du faisceau

Afin de pouvoir utiliser la source d'ions sur d'autres dispositifs expérimentaux, nous souhaitons connaître l'émittance du faisceau produit. Nous l'avons donc mesurée. Rappelons d'abord ce qu'est l'émittance du faisceau [124], puis nous aborderons la mesure proprement dite.

Définitions et hypothèses

Nous nous intéressons ici au transport d'un groupe de particules confinées dans une région de l'espace des phases. Celle-ci peut être définie par une forme d'aire donnée. Le volume occupé par le paquet de particules dans l'espace des phases est appelé émittance. A la sortie de la source, il est supposé prendre la forme d'un hyper-ellipsoïde. Les équations du mouvement ou les matrices de transfert nous permettront d'en voir l'évolution. L'équation d'une ellipse peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$X^T \sigma^{-1} X = 1 \quad (2.5)$$

dont

$$\det \sigma = \sigma_{22}x^2 - 2\sigma_{12}x\theta + \sigma_{11}\theta^2 = \epsilon^2 \quad (2.6)$$

On cherche l'émittance partielle du faisceau afin de réduire la dimension de l'espace à 2 (par projection sur un plan et en supposant que le faisceau est à symétrie cylindrique). Or la surface de la projection de l'hyper-ellipsoïde sur un plan est $S = \pi\sqrt{\det \sigma} = \pi\epsilon$, qui est ce que nous voulons mesurer. En conclusion, la connaissance de la matrice σ , que l'on

appellera par la suite matrice d'émittance, est suffisante pour déterminer l'émittance du faisceau.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Dynamique de l'émittance sous transport

L'émittance du faisceau évolue en fonction du temps t ou de la distance de propagation z . Soit un système optique de matrice de transfert R . En posant :

$$\begin{aligned} X' &= RX \\ X &= \begin{pmatrix} x \\ \theta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.8)$$

l'évolution de la matrice d'émittance est donnée par :

$$\sigma' = R\sigma R^T \quad (2.9)$$

Pour l'étude de l'émittance du faisceau, nous avons utilisé une lentille électrostatique que nous considérerons comme mince. Pour rappel, voici la matrice de transfert associée à un parcours libre du faisceau sur une distance L ,

$$R_L = \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

ainsi que celle associée à la traversée d'une lentille mince de focale f (approximation paraxiale),

$$R_f = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Le théorème de Liouville nous dit que l'émittance est une constante du mouvement du faisceau sous certaines conditions (forces non dissipatives).

Mesure de l'émittance

N'ayant que la possibilité de mesurer la largeur du faisceau, c'est-à-dire l'élément σ_{11} de la matrice σ , nous avons utilisé le procédé suivant afin de déterminer l'émittance du faisceau.

La largeur du faisceau produit par la source peut être mesurée en deux positions différentes : $z = 0$ et $z = L$. Une lentille supposée mince est placée en $z = 0$ (voir schéma 2.18). On définit $\sigma(0) = \sigma$, $\sigma(L) = \sigma'$,

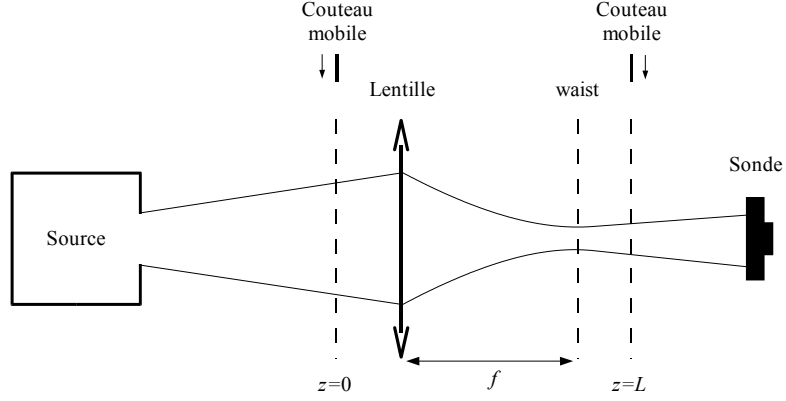


FIG. 2.18 – Représentation schématique du dispositif utilisé pour mesurer l'émittance du faisceau.

$\sigma(L) = \sigma''$, les émittances mesurées respectivement en $z = 0$, en $z = L$ sans lentille et en $z = L$ avec lentille. Nous mesurons donc à chaque fois l'élément 11, c'est-à-dire : σ_{11} , σ'_{11} et σ''_{11} .

En pratique, nous avons utilisé deux couteaux mobiles et une sonde pour mesurer la largeur du faisceau en $z = 0$ et L . Le premier couteau et la lentille sont placés entre les deux paires de déflecteurs H1, V1 et H2, V2, et le second couteau se trouve 45 cm après le premier. En déplaçant le couteau latéralement par pas réguliers, il va venir couper le faisceau d'ions. Le courant recueilli par la sonde est mesuré à chaque pas et décroît progressivement. Lorsque le faisceau est produit par laser, des paquets d'ions sont créés. Il est alors difficile de mesurer un courant. Pour mesurer l'émittance du faisceau produit par laser, nous avons remplacé la sonde par un détecteur "Focused Mesh Electron Multiplier" MM-1 des laboratoires Johnston dont la réponse est proportionnelle au nombre d'ions. La largeur du profil du faisceau est alors donnée par la variation du signal mesuré sur le détecteur en fonction de la distance parcourue par le couteau (voir figure 2.19).

Nous savons que l'effet de la lentille (supposée sans aberration) est de faire basculer l'ellipsoïde dans l'espace des phases. L'utilisation de la lentille nous permet donc d'avoir accès à la largeur en impulsion, ou en angle de notre ellipse d'émittance. De plus, celle-ci étant considérée comme conservée, il nous est possible de reconstruire la matrice d'émittance initiale σ à partir des éléments des matrices mesurés en $z = L$.

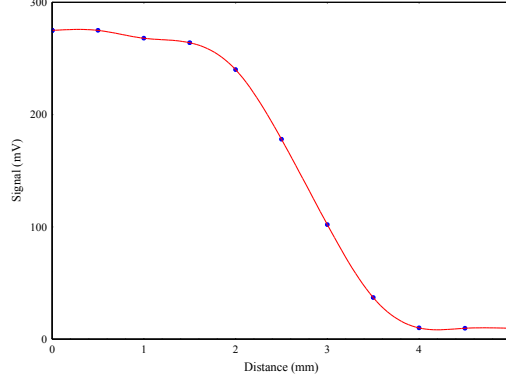


FIG. 2.19 – Signal mesuré (en mV) proportionnel au nombre d'ions en fonction de la distance parcourue par le couteau (en mm). La courbe en trait plein est une interpolation des points mesurés.

Établissons à présent les relations qui vont nous permettre de reconstruire la matrice d'émittance initiale σ . Sans lentille en $z = L$ (transport libre) :

$$R = \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\sigma'_{11} = \sigma_{11} + 2L\sigma_{12} + L^2\sigma_{22} \quad (2.13)$$

Avec lentille mince en $z = 0$ et la mesure en $z = L$:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & L \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$\sigma''_{11} = (1 - L/f)^2\sigma_{11} + 2L(1 - L/f)\sigma_{12} - L^2\sigma_{22} \quad (2.15)$$

Nous devons en plus faire l'hypothèse que la taille du faisceau mesurée en L est minimale par rapport à la focale.

$$\frac{\partial \sigma''_{11}}{\partial \alpha} = 0 = -2\sigma_{11} + 2\alpha\sigma_{11} - 2L\sigma_{21} \quad (2.16)$$

où $\alpha = \frac{L}{f}$. L'équation 2.15 se simplifie et nous obtenons alors trois relations qui vont nous permettre de connaître les différents éléments qui vont nous donner l'émittance du faisceau :

$$\begin{cases} \sigma_{12} = \sigma_{11}(1/f - 1/L) \\ \sigma_{22} = (\sigma'_{11} - \sigma_{11} - 2L\sigma_{12})/L^2 \\ f^2 = L^2\sigma_{11}/(\sigma'_{11} - \sigma''_{11}) \end{cases} \quad (2.17)$$

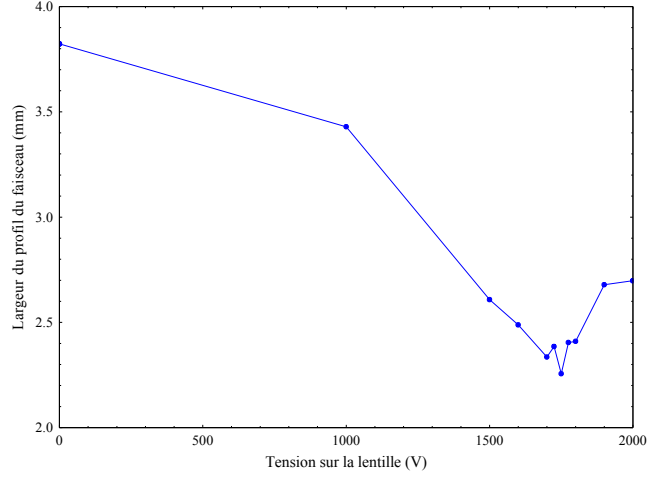


FIG. 2.20 – Largeur du faisceau en fonction de la tension appliquée sur la lentille pour un faisceau d’une énergie de 4000 eV.

Nous avons donc d’abord mesuré la largeur du faisceau en fonction de la tension de la lentille afin de déterminer la valeur à appliquer pour obtenir le profil le plus étroit (voir figure 2.20). Cette valeur est de 1750 V pour un faisceau de 4000 eV et de 3150 V pour un faisceau de 8000 eV.

Pour résoudre ce système d’équation à trois inconnues ($\sigma_{12} = \sigma_{21}$, σ_{22} et la distance focale f), nous avons le profil du faisceau mesuré aux deux positions avec et sans lentille (σ_{11} , σ'_{11} et σ''_{11}). Nous connaissons aussi la distance $L = 45$ cm entre les deux points de mesures.

Pour un faisceau d’ions créés par laser à 302.35 nm et accélérés à 8502 eV, $\sigma_{11} = 16,69 \text{ mm}^2$ et la résolution du système d’équations nous donne $f = 298 \text{ mm}$, $\sigma_{12} = 18,92 \text{ mm.mrad}$ et $\sigma_{22} = 26,39 \text{ mrad}^2$. On obtient une émittance $S = 28,53 \text{ mm.mrad}$ qui répond amplement aux exigences de certaines expériences telles celles réalisées au TSR de Heidelberg (voir introduction).

2.2 Jet effusif de Potassium

Dans cette deuxième partie, les ions produits sont neutralisés par un échange de charge dissociatif quasi-résonant avec un alcalin. Nous utilisons un jet effusif de vapeur de potassium, moins volatil que le césium

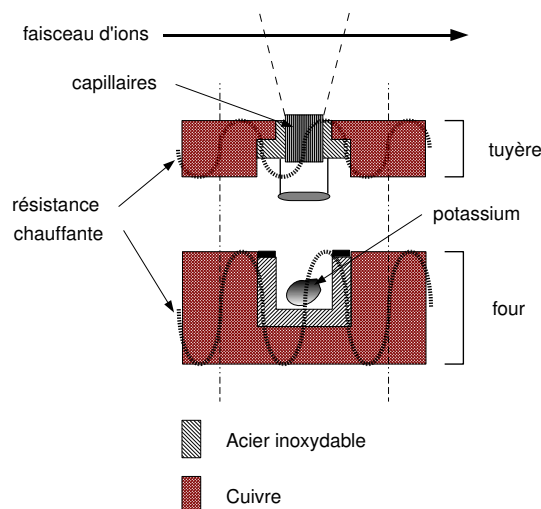


FIG. 2.21 – Schéma éclaté du four à potassium.

qui risquerait d'endommager les détecteurs. L'avantage d'un jet par rapport à une cellule de gaz est qu'il est directionnel. Les atomes de vapeur alcaline ont ainsi peu de chance d'atteindre les détecteurs. Le faisceau d'ions croise perpendiculairement le jet de potassium.

Pratiquement, la vapeur d'alcalins est obtenue de la manière suivante : un morceau de 0,5 à 2 g de potassium est chauffé à une température de 230 °C à 250 °C dans un four (voir figures 2.21 et 2.22). Sa température est contrôlée par une résistance chauffante associée à un thermorégulateur. Il est surmonté d'une coiffe percée d'un ensemble de capillaires en molybdène de 15 mm de longueur et de 0,15 mm de rayon interne. Il se présente en deux rangées de 17 capillaires et une de 18 intercalée entre ces deux dernières. Cet ensemble est placé dans une pièce en cuivre dont la température est réglée de la même manière que celle du four. Un disque d'acier inoxydable forme un écran entre le morceau de potassium et les capillaires pour éviter les projections directes. La température du four est toujours inférieure à celle des capillaires. Ce chauffage différentiel permet d'éviter que ceux-ci ne se bouchent par condensation de la vapeur alcaline. Le jet de potassium s'échappe des capillaires suivant un cône de 30 ° de demi-ouverture. Le faisceau d'ions passe à 3 mm de la partie supérieure des capillaires. Les ions moléculaires vont se neutraliser puis se dissocier au sein même du jet de potassium.

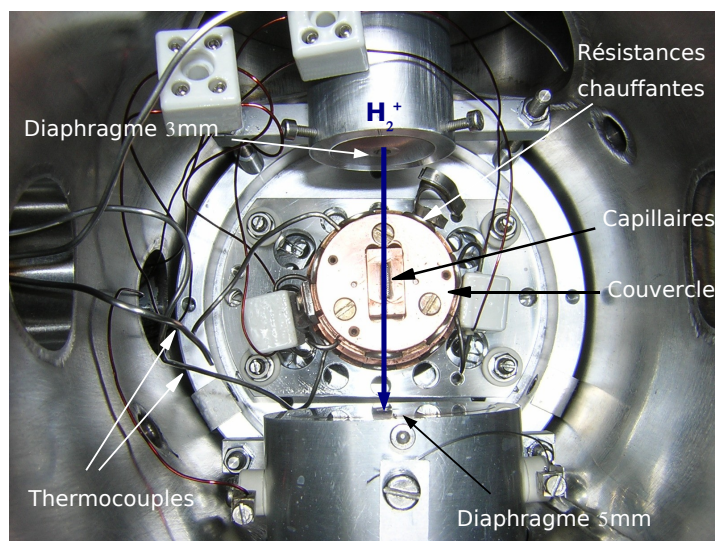


FIG. 2.22 – Four utilisé pour créer le jet effusif de potassium.

Au-dessus de tout ceci se trouve une coiffe cylindrique en cuivre refroidie à l'azote liquide qui permet de piéger les atomes de potassium afin de protéger les détecteurs.

Deux diaphragmes de 3 et de 5 mm de diamètre sont situés de part et d'autre de la cellule de neutralisation. Le premier permet de collimater le faisceau d'ions avant son interaction avec le jet effusif de potassium. Le second est destiné à limiter le flux de potassium en direction des détecteurs. Un déflecteur à action horizontale, appelé H3, est situé à la sortie de la cellule pour dévier les ions n'ayant pas subi de neutralisation afin qu'ils n'atteignent pas les détecteurs.

Les molécules fraîchement neutralisées se dissocient en fragments neutres qui vont se séparer dans un long tube de 2 m avant d'atteindre les détecteurs.

2.3 Le système de détection

2.3.1 Description des détecteurs

Pour la détection des produits de dissociation, nous utilisons deux détecteurs de la marque Quantar[®] sensibles à la position et fonctionnant en coïncidence. Chaque détecteur est composé de trois galettes de microcanaux et d'une anode résistive. Ces galettes dont la surface active fait 40 mm de diamètre, sont des céramiques semi-conductrices traversées

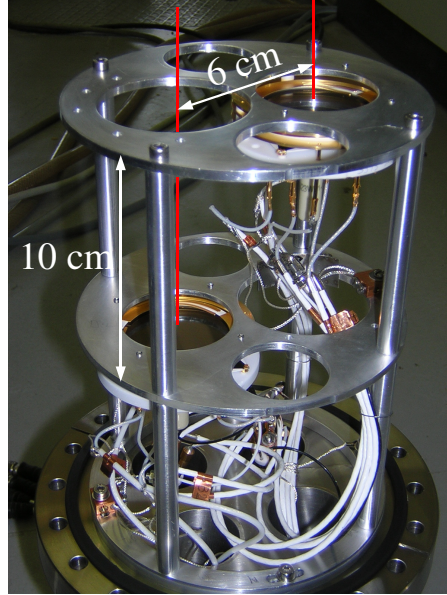


FIG. 2.23 – Photographie de la paire de détecteurs sensibles à la position.

par de minces conduits. Ce système multiplicateur d'électrons amplifie le signal d'impact d'une particule sur la zone sensible. Il est ensuite recueilli par chacun des quatre coins de l'anode résistive. Concrètement, lorsqu'une particule incidente heurte la face avant de la première galette, des électrons secondaires sont produits. Sous l'action d'un champ électrique, ils viennent frapper à leur tour le multiplicateur en produisant d'autres électrons. Le signal sera ainsi amplifié trois fois d'un facteur 1000 environ. La bouffée d'électrons créée par cette réaction en chaîne atteint l'anode résistive et y répartit uniformément sa charge. La fraction reçue à chaque coin de l'anode est inversement proportionnelle à la distance entre le sommet concerné et le point d'impact. Nous obtenons ainsi les coordonnées des impacts (x_1, y_1) et (x_2, y_2) .

Les positions des particules sur les détecteurs ne suffisent pas pour reconstruire l'énergie cinétique libérée dans la dissociation. Il nous faut aussi la différence de temps de vol τ des fragments. Nous utilisons deux détecteurs dans des plans perpendiculaires à la direction de vol du faisceau d'ions. Ils sont décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance l afin de minimiser la zone morte entre les deux. Chaque détecteur recueille un des deux atomes issus de la dissociation. En définissant un signal de

départ et un signal d'arrêt, on peut obtenir la différence de temps de vol. Le "start" ou signal de départ sera donné par l'impact du premier fragment sur le premier détecteur, déclenchant une horloge qui sera stoppée par le "stop" ou signal d'arrêt prélevé sur le second détecteur. Nous voulons nous assurer que le détecteur à l'avant soit toujours atteint en premier par l'un des deux fragments corrélés, qu'il soit lent ou rapide. La condition pour que le premier détecteur soit toujours atteint en premier, quels que soient l'angle et l'énergie libérée dans la dissociation, est la suivante :

$$\frac{L + l}{v_{cm} + \frac{1}{2}v_{rel}} \geq \frac{L}{v_{cm} - \frac{1}{2}v_{rel}} \quad (2.18)$$

$$l \approx \sqrt{\frac{4E_{lib}}{E_{cm}L}} \quad (2.19)$$

avec

- L , la distance entre le point où la dissociation a lieu et le plan passant par le premier détecteur,
- v_{cm} , la vitesse du centre de masse,
- v_{rel} , la vitesse relative des fragments,
- E_{cm} , l'énergie cinétique du faisceau moléculaire qui vaut environ 4000 eV pour la plupart de nos mesures,
- E_{lib} , l'énergie cinétique libérée qui vaut au maximum 10,2 eV pour le processus (c).

Pour une distance L initialement de 1m, la longueur l doit être d'une dizaine de centimètre. Pour une distance L de 2m, distance actuelle, il faudrait 20 cm. Afin de ne pas devoir modifier le montage initial des détecteurs, tout en respectant la condition 2.19, un retard artificiel de 250 ns a été ajouté sur le signal du second détecteur. L'intervalle de temps entre les impacts de deux fragments émis perpendiculairement à l'axe de propagation vaut $250 \text{ ns} + \frac{l}{v_{cm}}$.

En ce qui concerne le décalage latéral des détecteurs, il fallait répondre à certaines exigences. L'acceptance dépend de la longueur de vol L et de cet écart. Si les détecteurs sont rapprochés, l'acceptance sera bonne pour les fragments dont l'angle de recul est proche de 0° ou 180° . Par contre, elle sera mauvaise pour les fragments de molécules se dissociant à 90° . De plus, il faut éviter que la zone morte du premier détecteur ne recouvre trop le deuxième. Ils ont en effet un diamètre de 74 mm pour une zone active de 40 mm. Si l'écart latéral augmente, l'acceptance sera plus favorable aux grandes énergies qu'aux angles de dissociation proches de 0° ou 180° . Les événements de faible énergie seront perdus. Finalement, un décalage symétrique par rapport à l'axe de propagation

Séparation temporelle T entre événements	Effet sur l'acquisition
$T < 400 \text{ ns}$	Les événements sont mélangés en un seul dont la position spatiale est calculée comme une moyenne géométrique. Si un trop grand nombre d'événements arrivent dans un intervalle de 400 ns, ils sont souvent tous rejetés car dépassant le seuil supérieur de discrimination.
$400 \text{ ns} < T < 1 \mu\text{s}$	Les deux événements sont éliminés.
$1 \mu\text{s} < T < \text{EDT} \mu\text{s}$	Le premier événement est encodé normalement, le second est éliminé. EDT (le temps mort effectif) dépend de la méthode d'encodage du signal ; 3-4 μs pour un signal purement analogique, 4 μs pour un signal codé sur 8 bits, 6 μs pour 9 bits, 10 μs pour 10 bits.
$\text{EDT} < T$	Les premier et second événements sont encodés normalement.

TAB. 2.1 – Séparation temporelle nécessaire pour distinguer deux événements successifs sur un même détecteur.

et de 2 cm entre les zones actives des deux détecteurs a été retenu. La disposition symétrique est dictée par la géométrie de la dissociation.

Les coordonnées (x_1, y_1) et (x_2, y_2) et la différence de temps de vol τ vont nous permettre de remonter à la vitesse de chacun des fragments et de là, à la vitesse relative qui va nous donner l'énergie libérée lors de la dissociation.

Il faut encore parler d'une caractéristique importante des détecteurs : leur pouvoir de séparation temporelle. Nous devons connaître le temps nécessaire pour que deux événements successifs soient considérés comme distincts l'un de l'autre. Cette information nous est fournie par le fabricant dans le tableau 2.1.

Dans quelle situation se trouvent nos détecteurs ? Nous savons qu'ils vont recevoir des trains de particules et non pas un flux continu car les lasers utilisés sont pulsés. La différence de temps entre toutes les particules envoyées dans une impulsion sera inférieure à 400 ns. Nous

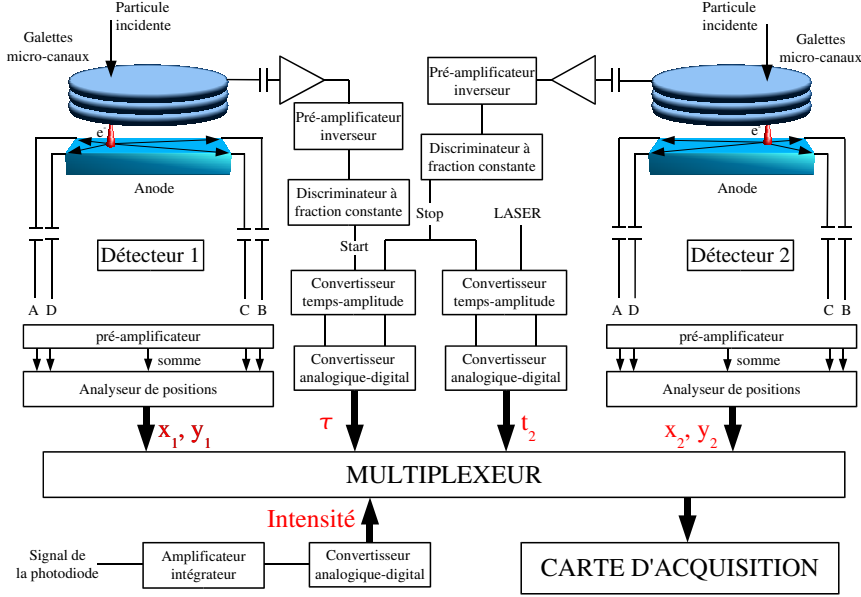


FIG. 2.24 – Schéma du système de détection.

devons donc limiter le nombre d'évènements par tir de laser à un seul. Si nous incluons la probabilité de neutralisation du jet de potassium qui est de plus ou moins un pour mille et l'efficacité de détection en coïncidence (environ 25 %), nous obtenons un maximum de 4000 ions par tir de laser. Ainsi en utilisant le laser Ti :saphir, nous avons au plus un évènement par milliseconde et en utilisant les lasers Nd :YAG, nous avons 10 ou 30 évènements par seconde.

2.3.2 Acquisition des données

L'acquisition des données se fait en deux étapes. La première concerne le domaine spatial et la seconde, le domaine temporel.

Nous commencerons par décrire l'acquisition des données spatiales. Les quatre signaux fournis à chaque sortie A, B, C et D de l'anode lors de l'impact d'un fragment sont d'abord amplifiés et transformés en impulsions bipolaires. Ils sont analysés par l'analyseur de position qui calcule les coordonnées x et y de l'impact en fonction de la charge Q_i

reçue par chacun des coins i de l'anode :

$$x = \frac{Q_C + Q_B}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D} \quad (2.20)$$

$$y = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D} \quad (2.21)$$

Un convertisseur analogique-digital (ADC) code ensuite ces signaux analogiques fournis par l'analyseur de position sur 10 bits, c'est-à-dire $2^{10} = 1024$ canaux. La résolution spatiale est de l'ordre de $50 \mu\text{m}$. Ces coordonnées sont transmises à un multiplexeur.

Pour l'analyse de la différence de temps de vol des fragments, le signal temporel est généré par l'appel de courant provoqué par l'avalanche d'électrons qui suit l'impact d'une particule sur la première galette de microcanaux de chaque détecteur. Il faut traiter le signal de départ et d'arrêt donné respectivement par le premier et le deuxième détecteur. Ces deux impulsions sont transmises après amplification à un discriminateur rapide (CFD) qui sépare le bruit électronique d'un évènement probable par l'application d'un seuil et déclenche à une fraction constante de l'amplitude maximale. Il les transforme en signal NIM ($-0,8\text{V}$ et 4 ns). Ils sont ensuite envoyés dans les voies "start" et "stop" d'un convertisseur temps-amplitude (TAC).

De plus, pour s'assurer que les deux fragments sont bien issus de la dissociation d'un ion produit par laser, nous utilisons le signal de synchronisation généré par le tir du laser pour déclencher la chaîne de mesure des signaux temporels. Le même signal est utilisé pour commander l'interrupteur rapide du tube d'accélération. Le "start" et le "stop" sont mesurés en coïncidence avec l'impulsion laser, retardée d'une durée équivalente au temps de vol jusqu'aux détecteurs (voir figure 2.25). De cette manière, on ne détecte que les évènements qui sont susceptibles d'avoir été produits par le laser. Une partie du bruit est ainsi éliminée.

Le "start" ouvre une porte interne dans le TAC et charge un condensateur de manière linéaire. La fenêtre d'acquisition a une longueur ajustable, de typiquement $1 \mu\text{s}$, directement liée à la masse et à l'énergie cinétique connue des molécules. Elle définit le temps maximum admis entre l'impact de deux particules issues de la même dissociation. Le "stop" retardé de 250 ns arrête la charge du condensateur qui génère alors une impulsion de sortie proportionnelle à la différence de temps de vol des deux particules. Elle est ensuite convertie en un signal digital de 13 bits par un convertisseur analogique-digital (ADC) puis envoyée au multiplexeur qui a reçu les coordonnées spatiales.

Le multiplexeur reçoit encore d'autres signaux. Pour permettre de calibrer facilement la conversion temps-fréquence, de compenser les fluc-

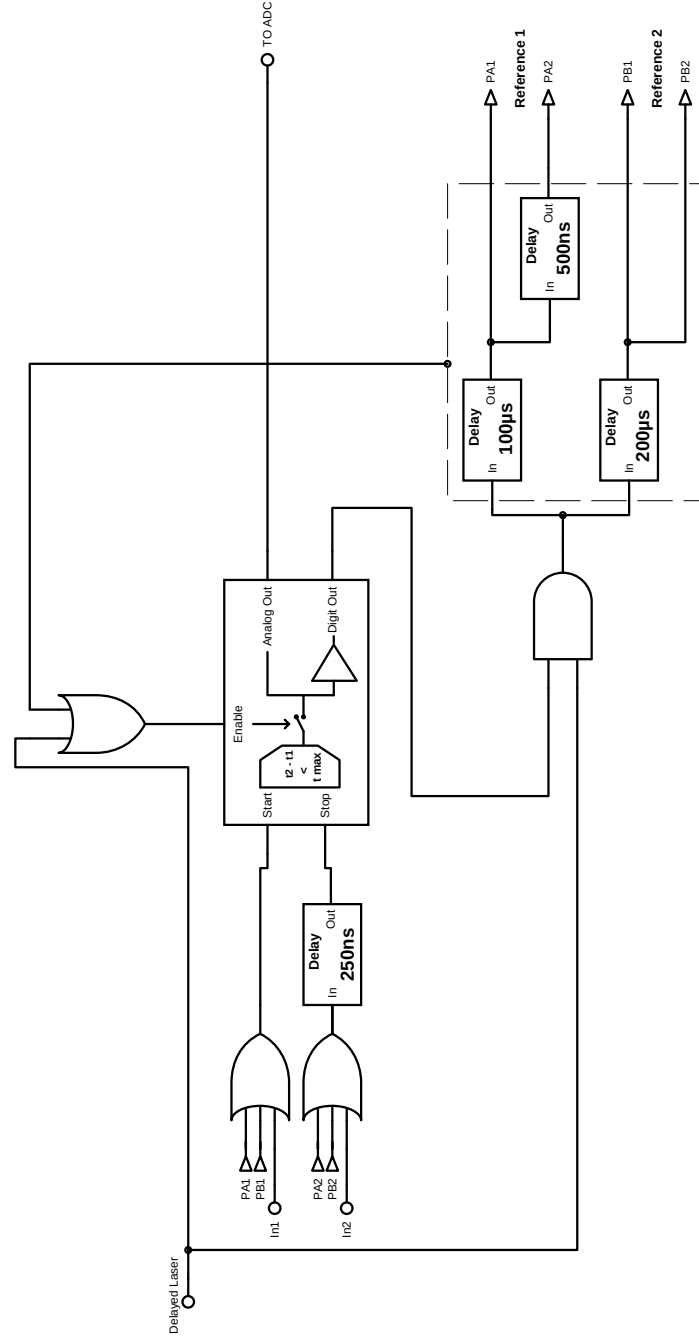


FIG. 2.25 – Schéma logique du système électronique de mesure des signaux temporels.

tuations et la dérive temporelle de ce dernier et de connaître avec précision le retard ajouté au signal d'arrêt, on lui fournit deux signaux pour chaque évènement valide, appelés références ou marqueurs. La première référence nous donne la conversion entre le temps en canaux et le temps en nanosecondes. Un "start" fictif est généré, suivi d'un "stop" avec un écart connu et fixe de 500 ns. Ce couple de signaux doit être reconnu comme un évènement temporel valide pour être pris en compte par le convertisseur. Pour cela, le signal de référence 1 est d'abord retardé de 100 μ s de telle manière qu'il s'insère entre deux évènements réels. Il va contrôler le convertisseur temps-amplitude en générant une fenêtre d'acquisition. Il est ensuite répété et après avoir été retardé de 100 ns, il est utilisé comme "start", puis comme "stop" avec un délai supplémentaire de 500 ns. Ce délai doit être connu précisément puisqu'il va servir à calculer le facteur de conversion. Le deuxième marqueur est généré suivant le même principe mais ici, aucun délai n'est introduit entre le signal de "start" et de "stop". Il nous donne accès à la valeur en canaux du zéro de la distribution temporelle qui n'est pas nulle en raison des 250 ns ajoutées au signal de "stop". Le multiplexeur reçoit aussi le temps absolu entre le signal du laser retardé et l'impact sur le deuxième détecteur. Ce temps est obtenu de la même manière que la différence de temps de vol si ce n'est que dans ce cas, c'est l'impulsion laser retardée qui donne le "start". Ce temps va permettre de calculer le centre de masse temporel et d'éliminer certains évènements qui ne sont pas physiques (fausses coïncidences, coïncidences fortuites...). Et enfin, le dernier signal envoyé au multiplexeur est l'éclairement E du laser donné par le signal d'une photodiode.

Le multiplexeur va lire séquentiellement les paramètres mesurés et va ensuite les transmettre à une carte d'acquisition. Les données de chaque évènement détecté sont rangées dans un fichier de taille prédéfinie, sous forme de liste qui reprend les positions valides, les positions des références (qui ne sont pas physiques), la différence de temps entre les deux particules, la différence de temps entre le laser et la particule sur le premier détecteur et l'amplitude du signal de photodiode.

2.3.3 Traitement des données

A ce stade, nous ne connaissons pas encore la distribution vibrationnelle des ions. Les fichiers obtenus après l'acquisition doivent encore être traités. Plusieurs étapes schématisées à la figure 2.26 sont nécessaires pour effectuer une analyse complète des fichiers.

La première étape concerne la correction des positions qui permet d'améliorer la qualité des spectres. En effet, les détecteurs peuvent géné-

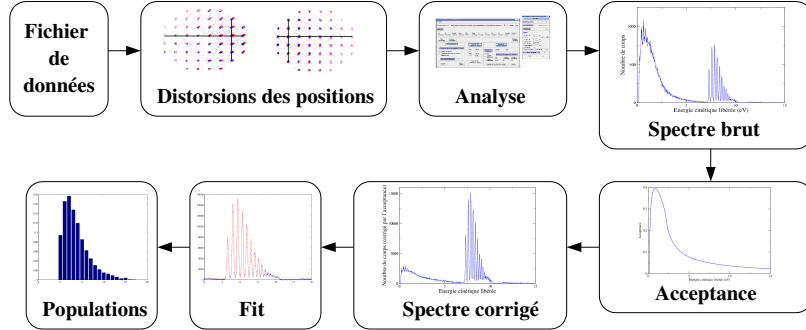


FIG. 2.26 – Résumé de la séquence d’analyse des fichiers de données.

rer des distorsions dues à une réponse spatiale non-linéaire. La qualité de l’anode, l’application des tensions, la propagation différente des signaux au travers des connections ou la différence de linéarité des amplificateurs de charges peuvent être autant de causes différentes de distorsions. Nous avons étudié la non-linéarité spatiale du détecteur en observant l’image d’un motif physique obtenue au moyen des détecteurs et du système d’analyse. Le motif choisi est un masque percé d’un réseau équidistant de trous et placé devant chaque détecteur (voir figure 2.27). Toute la surface des détecteurs est ensuite arrosée le plus uniformément possible afin que la mesure de la distorsion soit précise. Pour cela, nous effectuons une mesure des fragments neutres issus de la dissociation de H_2^+ mais sans tenir compte des coïncidences. Malgré la non uniformité de la distribution des fragments, l’ensemble de la surface des deux détecteurs est recouverte et nous obtenons une bonne image des motifs des masques. Si l’on compare ces images aux masques, la déformation des motifs est flagrante mais une correction peut être apportée au moyen d’une interpolation de surface. Le principe est de trouver la relation entre le motif réel et l’image de ce motif. Elle sert ensuite à corriger tous les points de mesure. La figure 2.28 nous montre la correction des distorsions sur un des détecteurs.

Cette première étape du traitement des données effectuée, il nous reste à obtenir l’énergie libérée dans la dissociation. Pour cela, un programme d’analyse a été mis au point par V.M. Andrianarijaona et X. Urbain dans le cas d’étude des réactions d’ionisation associative d’atomes métastables, puis retravaillé par B. Fabre. Il permet d’extraire des fichiers

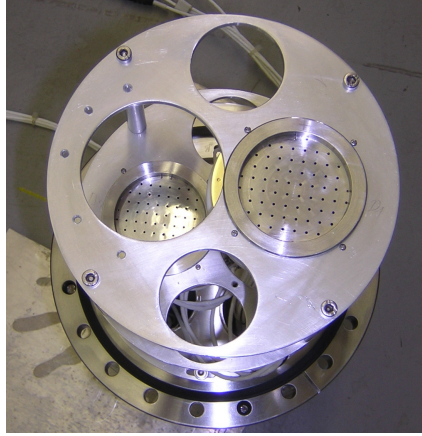


FIG. 2.27 – Masques percés d’un réseau de trous équidistants utilisés pour calibrer les détecteurs sensibles à la position.

bruts la différence de temps de vol en nanosecondes, la position du centre de masse dans le référentiel du laboratoire, l’énergie relative et l’angle de dissociation de chaque évènement.

Cinématique de la dissociation

Prenons un repère fixe dont l’axe z est parallèle à l’axe principal du faisceau et perpendiculaire aux plans passant par les détecteurs. Soit une molécule tout juste neutralisée par échange de charge, dont le centre de masse a une vitesse v_{cm} . Après dissociation, les fragments ont des vitesses dans le référentiel du laboratoire nommées respectivement v_1 et v_2 . L’angle formé entre ces deux vecteurs est noté α .

Nous pouvons considérer que le point de séparation des deux fragments est connu avec une précision suffisante car la dissociation a lieu presque immédiatement après la neutralisation (voir le temps de vie des niveaux de vibration de l’état $c\ ^3\Pi_u$ à la section 1.1.1). Plus la distance parcourue par chacun des fragments depuis ce point jusqu’aux détecteurs sera grande, plus la précision sur la mesure de la vitesse le sera mais nous perdons du même coup plus d’évènements car l’acceptance angulaire des détecteurs diminue. Il faudra donc trouver un compromis. Nous appelons d_1 et d_2 les distances de séparation entre le point où a lieu la dissociation et chacun des détecteurs, p la longueur du trajet qu’aurait parcouru le premier fragment sur la durée de vol du second et q le trajet du second sur la durée de vol du premier.

Nous plaçons l’origine du repère au point de séparation des atomes et

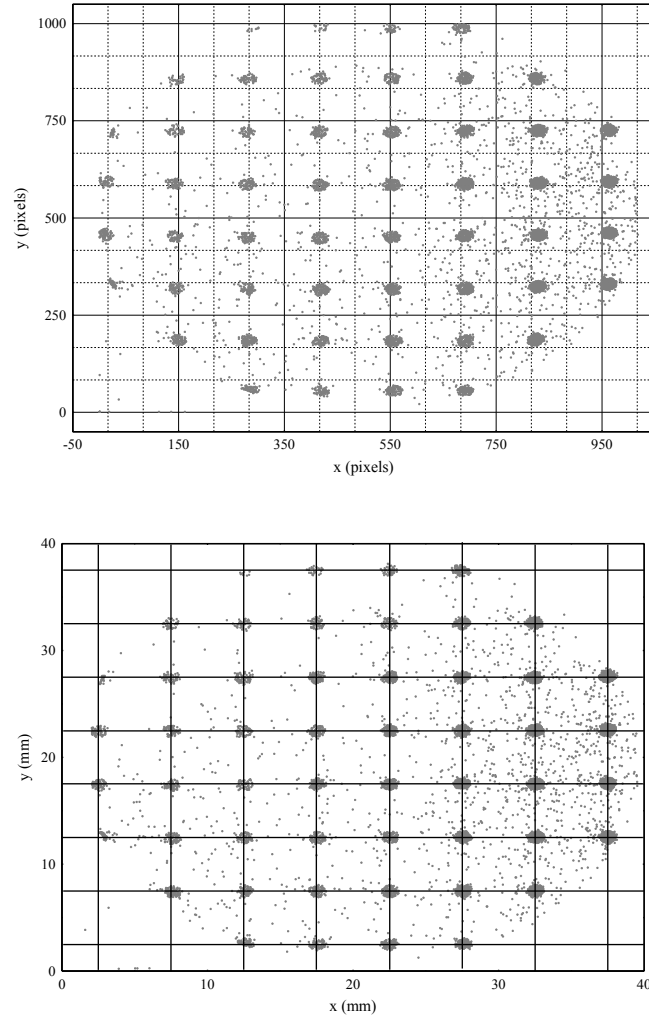


FIG. 2.28 – Corrections des distorsions sur l'un des détecteurs. En haut, les points correspondent aux positions non-corrigées. En bas, il s'agit des positions corrigées et les intersections des droites donnent l'emplacement réel des centres des trous du masque.

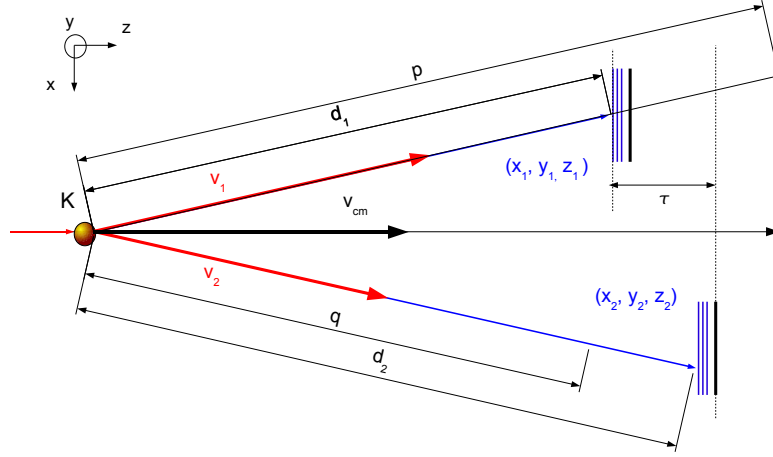


FIG. 2.29 – Schéma de la cinématique de la dissociation.

nous appelons (x_1, y_1, z_1) les coordonnées corrigées du point d'impact du premier fragment sur l'anode du premier détecteur et (x_2, y_2, z_2) celles du deuxième. On a alors :

$$\begin{aligned} d_1 &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \\ d_2 &= \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

La différence de temps de vol des deux particules τ exprimée en nanoseconde est donnée par :

$$\tau = \frac{d_2}{v_2} - \frac{d_1}{v_1} \quad (2.23)$$

On obtient pour p et q :

$$\begin{aligned} p &= d_1 + v_1 \tau \\ q &= d_2 - v_2 \tau \end{aligned} \quad (2.24)$$

La conservation de la quantité de mouvement nous donne :

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = (m_1 + m_2) \vec{v}_{cm} \quad (2.25)$$

où m_1 et m_2 sont les masses des particules atteignant les détecteurs 1 et 2 respectivement. Le programme d'analyse est plus adapté à la détection d'ions homonucléaires (H_2^+ , D_2^+ , O_2^+) pour lesquels m_1 et m_2 sont égaux mais il sera néanmoins utilisable pour des ions hétéronucléaires.

Seulement, il est plus difficile de déterminer quelle masse a donné quel impact ce qui implique quelques incertitudes. Élevons l'expression 2.25 au carré :

$$(m_1 + m_2)^2 v_{cm}^2 = m_1^2 v_1^2 + m_2^2 v_2^2 + 2m_1 m_2 v_1 v_2 \cos \alpha \quad (2.26)$$

L'angle α s'obtient au moyen du produit vectoriel $|\vec{d}_1 \times \vec{d}_2| = |\vec{d}_1| |\vec{d}_2| \sin \alpha$:

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{\sqrt{(y_1 z_2 - z_1 y_2)^2 + (z_1 x_2 - x_1 z_2)^2 + (x_1 y_2 - y_1 x_2)^2}}{d_1 d_2}\right) \quad (2.27)$$

En combinant 2.23, 2.24 et 2.26, on obtient :

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{(m_1 + m_2) p v_{cm}}{\sqrt{m_1^2 p^2 + 2m_1 m_2 p d_2 \cos \alpha + m_2^2 d_2^2}} \\ v_2 &= \frac{(m_1 + m_2) q v_{cm}}{\sqrt{m_2^2 q^2 + 2m_1 m_2 q d_1 \cos \alpha + m_1^2 d_1^2}} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Ce sont des équations du quatrième degré en p ou q . La vitesse de chacun des fragments issus de la dissociation peut ainsi être déterminée par une méthode de récurrence qui permet de tenir compte de l'angle entre la direction du centre de masse et l'axe du dispositif. On prend pour valeurs initiales de v_1 et v_2 des fractions de v_{cm} . Les vitesses des fragments connues, nous pouvons trouver l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation :

$$E_{lib} = \frac{1}{2} \mu v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \alpha \quad (2.29)$$

où μ est la masse réduite de notre système.

Ces énergies, directement reliées au niveau d'excitation vibrationnel de l'état dans lequel l'ion est neutralisé, sont conservées dans un fichier. Cependant, ce fichier contient aussi des événements qui ne proviennent pas d'une dissociation. Soit il s'agit du phénomène électronique de "cross-talk" : le premier détecteur influence le deuxième qui déclenche sans le moindre impact réel. Ces événements se produisent toujours pour la même différence de temps de vol et sont donc faciles à éliminer. En augmentant les seuils de déclenchement des détecteurs, ces coïncidences fortuites peuvent être évitées. Soit les événements détectés sont bien réels mais proviennent de dissociations différentes. Ils peuvent être distingués d'une vraie coïncidence car leurs centres de masse spatial et temporel sont différents. Le calcul des centres de masse sera donc d'une grande utilité pour pallier ce problème de coïncidences fortuites.

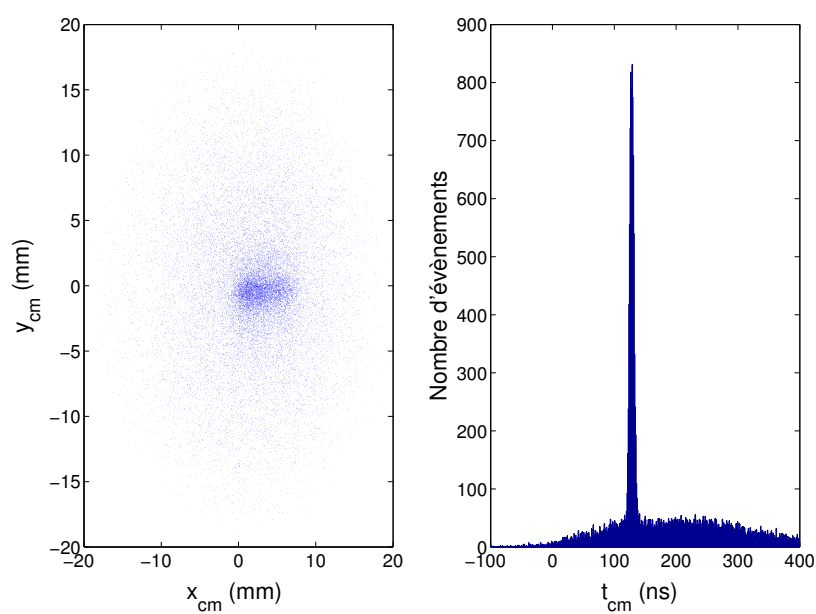


FIG. 2.30 – Distribution du centre de masse spatial à gauche et du centre de masse temporel à droite. Ils s'agit des événements obtenus après ionisation de H_2 par un laser à une longueur d'onde de 400 nm.

Centre de masse spatial

La distribution des coordonnées du centre de masse spatial présentée à la figure 2.30 est calculée grâce à :

$$\begin{aligned} x_{cm} &= \frac{m_1 x_1 + m_2 (1 - \frac{v_2 \tau}{d_2}) x_2}{m_1 + m_2} \\ y_{cm} &= \frac{m_1 y_1 + m_2 (1 - \frac{v_2 \tau}{d_2}) y_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Nous pouvons observer une distribution plus concentrée due aux véritables dissociations. Les autres points correspondent aux coïncidences fortuites. En ne sélectionnant que les événements présents au sein d'une ellipse (ici de 3 mm de rayon selon x et de 2,5 mm de rayon selon y), une partie des mauvais éléments peut être éliminée. Cette représentation nous permet en plus de contrôler le pointage du faisceau et de voir si la définition de la distribution est bonne. Dans le cas contraire, soit la charge d'espace est trop importante, soit le taux de comptage est trop élevé ce qui favorise les fausses coïncidences ou les moyennes sur plusieurs positions.

Centre de masse temporel

La coupure du centre de masse spatial ne permet malheureusement pas de s'affranchir de toutes les coïncidences fortuites. Certaines sont encore présentes dans la tache centrale mais vont pouvoir être éliminées grâce à une sélection des événements sur le centre de masse temporel défini comme le temps de vol de la molécule non dissociée. Il est calculé au moyen de la formule suivante :

$$t_{cm} = t_2 + \frac{z_2 - \frac{m_1 z_1 k + m_2 z_2}{m_1 m_2}}{v_{cm}} \quad (2.31)$$

où t_2 est le temps absolu entre le laser retardé et l'impact du fragment sur le deuxième détecteur et $k = 1 + \tau \frac{v_1}{d_1}$. Nous ne pouvons donc évaluer le centre de masse temporel que dans le cas d'une ionisation pulsée. Sa distribution est représentée sur la figure 2.30 de droite. La dispersion en énergie du faisceau incident peut être calculée à l'aide de la largeur du pic principal de la distribution (16 ns dans ce cas) qui nous donne l'incertitude sur le temps (soit ± 8 ns). Prenons un faisceau de 4000 eV d'énergie et parcourant une distance totale de 4 m, la dispersion totale vaut $\Delta E \simeq \pm 12$ eV. Elle est due à l'extension de la région d'interaction, à l'importance de la charge d'espace et au gradient de potentiel à travers la source.

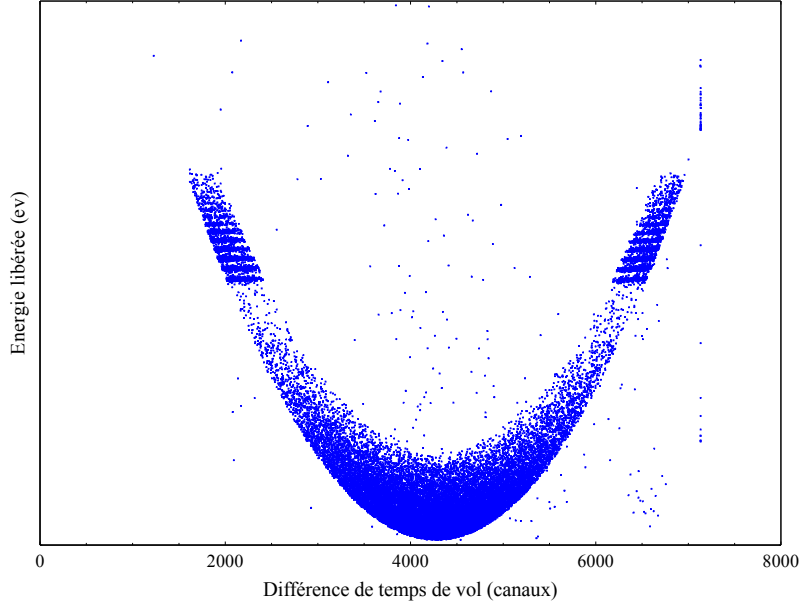


FIG. 2.31 – Énergie libérée dans la dissociation en fonction de la différence de temps de vol exprimée en canaux. Spectre de H_2 ionisé par impact d'électrons dans une source duoplasmatron.

Après ces deux coupures, le fichier de données est en quelque sorte nettoyé et nous obtenons la distribution de l'énergie en fonction de la différence de temps de vol (voir figure 2.31). Pour de petites différences de temps de vol, le spectre correspond aux fragments émis vers l'arrière et recueillis par le premier détecteur tandis que pour les grandes différences de temps de vol, il s'agit de ceux émis vers l'avant. Ces deux moitiés de spectre sont censées être symétriques mais en pratique, nous constatons que la résolution en énergie est meilleure pour la partie de gauche. Ce phénomène provient de la dépendance temporelle de l'incertitude sur l'énergie (celle-ci dépend en effet de l'incertitude sur la différence de temps de vol [40]).

Acceptance

En projetant le spectre de distribution de l'énergie en fonction de la différence de temps de vol, on obtient le nombre d'évènements en fonction de l'énergie cinétique libérée (voir figure de gauche 2.32). La partie

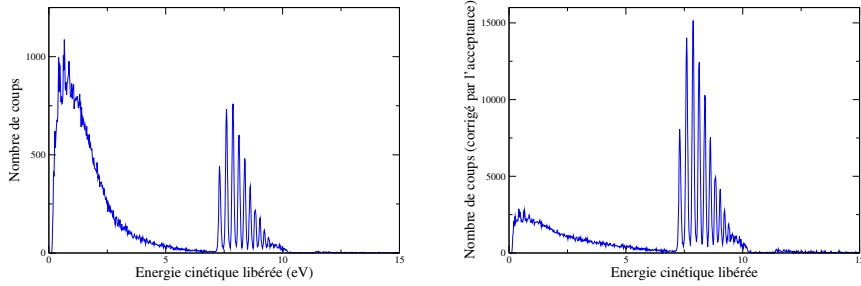


FIG. 2.32 – Comparaison des spectres d'énergie cinétique libérée dans la dissociation de H_2 , non-corrigé (à gauche) et corrigé (à droite) par l'acceptance du système de détection.

discrète comprise entre 7,2 et 10,2 eV provient du processus de dissociation (c) et chaque pic correspond à un niveau vibrationnel précis. La partie à basse énergie concerne les trois autres processus. En dessous de 0,12 eV, il n'y a plus aucun événement. Ceci est dû à l'acceptance du système de détection qui varie en fonction de l'énergie du faisceau incident. En effet, nous avons déjà mentionné la surface active limitée des détecteurs. Tous les fragments ne pourront pas être recueillis en fonction de l'angle de dissociation, de l'énergie libérée, de celle des ions moléculaires et de leur nature. Les proportions relatives des différents pics sont en réalité faussées. L'étape suivante est donc de calculer l'acceptance du système de détection afin de corriger les spectres. Pour ce faire, supposons que l'angle de dissociation se distribue de manière isotrope et que nous n'ayons que des ions moléculaires identiques à une énergie cinétique déterminée. L'acceptance ne dépend alors que de l'énergie libérée.

La correction de l'acceptance peut se faire à l'aide de deux méthodes expliquées à la référence [40]. Le principe de la première est de constituer un fichier de données artificielles en tenant compte des caractéristiques physiques et de la géométrie du système, au moyen d'un programme de type Monte-Carlo. Il contient N événements répartis en n pics centrés sur n valeurs discrètes d'énergie, chaque pic contenant $\frac{N}{n}$ événements. Ce fichier est analysé par le programme décrit précédemment ce qui nous donne le spectre d'énergie cinétique libérée convolué par l'acceptance du système. Il est comparé à celui obtenu pour une distribution énergétique uniforme. Cette méthode est très rapide mais donne malheureusement

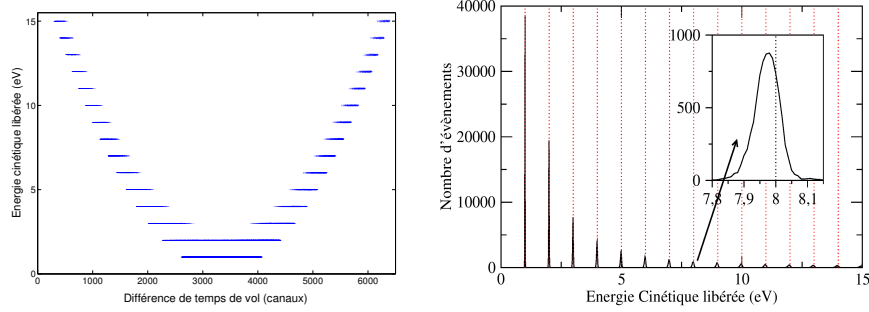


FIG. 2.33 – (à gauche) Énergie cinétique libérée en fonction de la différence de temps de vol, calcul effectué pour H_2^+ à 4035 eV. (à droite) Élargissement et déplacements des pics dus aux différentes incertitudes. La hauteur des pics est due à l'acceptance du système de détection qui varie en fonction de l'énergie.

une courbe d'acceptance très bruyante en raison de la génération aléatoire des directions de dissociation utilisée pour reproduire le caractère isotrope de la dissociation.

On peut se faire une idée de l'influence des incertitudes (sur la mesure des positions, du temps, des distances de vol) sur la résolution des spectres en associant une fonction aléatoire reproduisant le bruit aux données fictives. Ce nouveau fichier est analysé. La résolution du spectre d'énergie cinétique libérée est influencée par les incertitudes. Si l'on regarde l'énergie en fonction de la différence de temps de vol (figure de gauche 2.33), elle est moins bonne pour les grandes différences de temps de vol comme dans un fichier réel. La perte de résolution due aux incertitudes en temps et positions est cependant minime. Les déformations proviennent en fait principalement de la dispersion énergétique de la source et de l'incertitude sur la position de neutralisation et sur le temps de vie de l'état prédissociatif $c^3\Pi_u$. La distance de vol L est en fait plus courte que la distance géométrique. Ces paramètres sont alors pris en compte dans la simulation en modélisant la distribution angulaire du potassium en sortie des capillaires et en l'utilisant pour pondérer la génération aléatoire des positions de neutralisation. Un temps de dissociation aléatoire leur est également associé. L'effet de cette prise en compte est un élargissement et un décalage des pics de plus haute énergie (figure de droite 2.33).

Niveaux vibrationnels	Calcul théorique pour J=0	Résultats de la mesure
0	7,29615	7,30
1	7,58635	7,60
2	7,86155	7,88
3	8,12185	8,14
4	8,36775	8,38
5	8,59935	8,62
6	8,81705	8,83
7	9,02075	9,04
8	9,21043	9,22
9	9,38586	9,40
10	9,54662	9,56
11	9,69210	9,71
12	9,82149	9,86

TAB. 2.2 – Positions théoriques et expérimentales des pics obtenus lors de la mesure du spectre d'énergie cinétique libérée dans la dissociation de l'état $c\ ^3\Pi_u$.

L'autre méthode de prise en compte de l'acceptance demande un temps de calcul plus long. Elle consiste à générer une trajectoire pour toutes les énergies et toutes les directions de dissociations possibles de manière isotrope. L'évènement n'est valide que si la trajectoire peut être détectée. Le rapport pour chaque énergie des évènements valides sur le nombre total de trajectoires donne l'acceptance du système. Chaque point du spectre de gauche à la figure 2.32 est divisé par l'acceptance à la même énergie, ce qui nous donne le spectre corrigé à la figure de droite. Ce spectre est large et présente une série de pics bien définis au dessus de 7 eV. A une énergie de 7,3 eV, nous avons un pic qui correspond à la population de l'état vibrationnel $v^+ = 0$ de l'ion H_2^+ . Le pic suivant (à 7,6 eV) correspond à celle de l'état $v^+ = 1$, etc... Le tableau 2.2 reprend les valeurs théoriques et expérimentales de l'énergie du centre de chaque pic. L'excitation rotationnelle étant beaucoup plus importante pour les niveaux vibrationnels élevés, la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales augmente avec v .

Population vibrationnelle de l'état $c\ ^3\Pi_u$

Après avoir corrigé les spectres en fonction de l'acceptance, il nous reste à déterminer la population vibrationnelle relative des différents

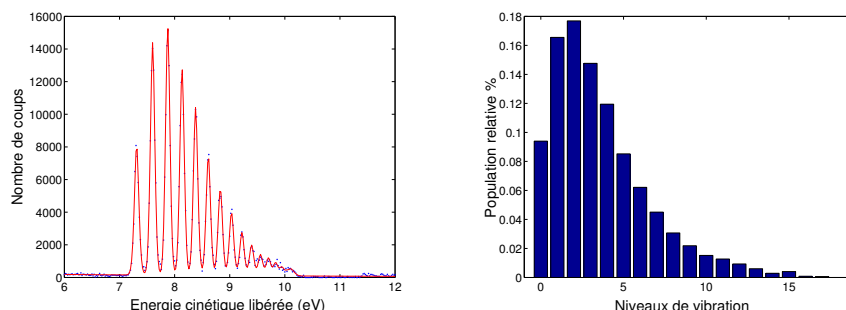


FIG. 2.34 – Distribution vibrationnelle de H_2 ionisé par impact d'électrons. (à gauche) Ajustement du spectre d'énergie cinétique libérée. (à droite) Populations des différents niveaux de vibration.

niveaux. Nous l'obtiendrons par le calcul de l'aire sous chaque pic du spectre d'énergie libérée dans la dissociation. Pour cela, il faut interpoler les résultats expérimentaux au moyen d'une fonction mathématique bien choisie. Les coefficients de cette fonction sont ajustés par la méthode des moindres carrés. La figure 2.34 de gauche nous montre l'ajustement des résultats obtenus pour l'ionisation de H_2 par impact d'électrons. La distribution des populations vibrationnelles de l'état $c\ ^3\Pi_u$ est donnée sur la figure de droite.

Population vibrationnelle de H_2^+

La toute dernière étape nous donnera réellement la population vibrationnelle de H_2^+ . Elle consiste à trouver le lien entre la distribution vibrationnelle de l'état électronique $c\ ^3\Pi_u$ et celle de l'état fondamental l'ion moléculaire. Dans les transitions qui nous intéressent, si elle est suffisamment rapide - de l'ordre de quelques femtosecondes dans le cas de la neutralisation - nous pouvons utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer. Le lien entre les deux distributions sera donné par les facteurs de Franck-Condon.

Principe de Franck-Condon Ce principe nous explique comment se déroulent les transitions radiatives entre différents niveaux électroniques d'une molécule. Il se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose que la vitesse des électrons est nettement supérieure à celle des noyaux dont la masse est beaucoup plus

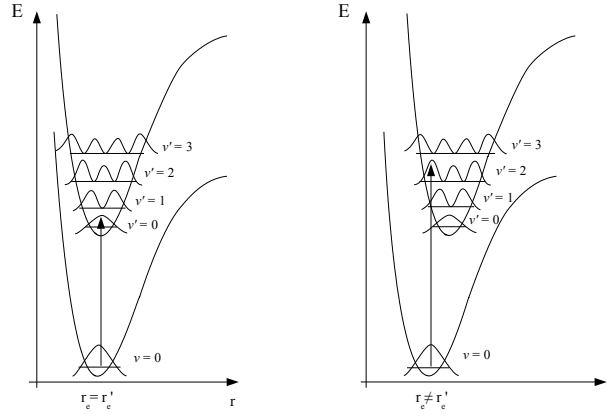


FIG. 2.35 – Illustration du principe de Franck-Condon. Les transitions radiatives ont lieu à une distance internucléaire qui maximise le recouvrement des fonctions d'onde.

importante. Le principe de Franck-Condon nous dit alors que la distance internucléaire reste constante au cours d'une transition radiative d'un état vibrationnel appartenant à un premier niveau électronique vers un autre état vibrationnel appartenant à un second état électronique. En d'autres mots, le temps nécessaire à la transition (de l'ordre de 10^{-16} secondes) est beaucoup plus court que le temps pris par les noyaux pour effectuer une unique vibration.

Prenons l'exemple d'une molécule qui passe d'un état électronique inférieur comme le fondamental vers un état électronique excité, dans une vision classique. Elle se trouvait dans l'état vibrationnel fondamental $v = 0$ et peut passer dans n'importe quel niveau vibrationnel v' . Les fonctions d'onde associées à ces différents états présentent toutes des maxima non pas à la distance d'équilibre mais au voisinage de la courbe de potentiel (voir figure 2.35). Les transitions qui se produisent à ces distances internucléaires seront favorisées. En ces positions extrêmes, la vitesse des noyaux s'annule et la molécule y passe un temps plus long. Les transitions les plus intenses se produiront donc à des distances internucléaires qui favorisent le recouvrement des fonctions d'onde. Cette intensité est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement de ces fonctions $|\langle \chi_v | \chi_{v'} \rangle|^2$, appelée "facteur de Franck-Condon", dans l'hypothèse

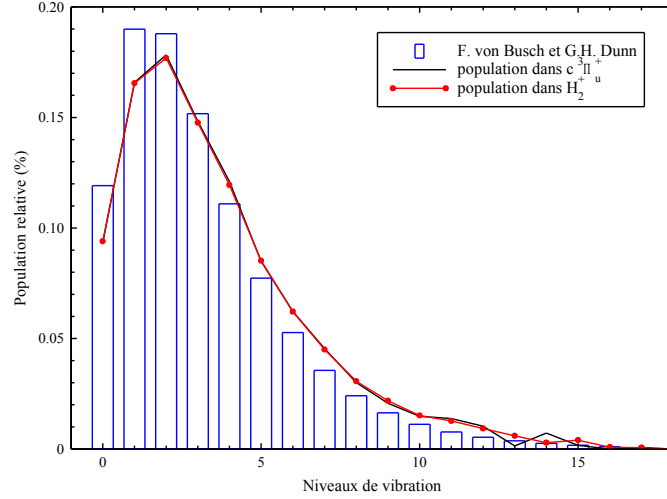


FIG. 2.36 – Comparaison entre les populations vibrationnelles de l'état $c^3\Pi_u$ et du niveau fondamental de H_2^+ . Ces résultats concernent l'ionisation de H_2 dans une source duoplasmatron utilisée sans décharge. Ces populations sont aussi comparées à la distribution mesurée par F. von Busch et G.H. Dunn [117] pour des ions produits par impact électronique.

où l'élément de matrice de la transition dipolaire est peu dépendant de la distance internucléaire R . Dans le premier exemple présenté à la figure 2.35, on constate que c'est la transition vers l'état $v' = 0$ qui est la plus favorable car les distances internucléaires d'équilibre sont les mêmes pour les deux états électroniques. Les deux niveaux vibrationnels fondamentaux présentent donc le meilleur recouvrement des fonctions d'onde. Dans le deuxième exemple, ces distances d'équilibre diffèrent. Le niveau vibrationnel le plus peuplé est alors $v' = 2$.

Dans cette hypothèse, la distribution des niveaux vibrationnels de H_2^+ est donnée par les facteurs de Franck-Condon qui décrivent leur recouvrement avec ceux de la molécule dans l'état $c^3\Pi_u$. La matrice de ces facteurs est quasi-diagonale puisque ces courbes de potentiel sont, en première approximation, parallèles. Ce ne sera cependant pas valable pour les niveaux compris entre $v^+ = 6$ et $v^+ = 16$. La matrice des coefficients de Franck-Condon, rapidement calculée en considérant que l'opérateur de transition entre l'état fondamental de H_2^+ et l'état $c^3\Pi_u$ est indépendant de la distance internucléaire, présente un caractère non-diagonal pour ces niveaux de vibration [40].

En appliquant la matrice inverse, on peut remonter à la distribution vibrationnelle de l'état fondamental de l'ion moléculaire. La différence avec la population de l'état prédissociatif $c^3\Pi_u$ est faible et ne concerne que les niveaux vibrationnels élevés (voir figure 2.36).

La distribution vibrationnelle de H_2^+ s'étend de $v^+ = 0$ à $v^+ = 18$ et a une allure similaire à celle mesurée par de F. von Busch et G.H. Dunn [117]. Mais est-ce tout à fait similaire ?

La figure 2.36 montre, en plus de nos mesures, l'histogramme de la distribution de populations mesurée par F. von Busch et G.H. Dunn [117]. Ces mesures sont différentes sans doute à cause des interactions au sein de la source (collisions, échange de charge,...) qui ont tendance à redistribuer les populations dans d'autres niveaux de vibration. La neutralisation peut aussi être la cause de ces écarts si l'échange de charge avec le potassium dépend du temps d'interaction ou de l'angle entre l'axe de la molécule et la coordonnée de collision. L'acceptance de notre système de détection est meilleure pour des molécules dont l'axe est parallèle à celui de propagation et qui présentent de ce fait une faible section d'interaction. Une autre cause provient des méthodes utilisées pour corriger l'acceptance - qui ne prennent en compte que la géométrie du système - pour interpoler et pour calculer les populations. L'incertitude sur les populations due à l'acceptance du système ne dépasse pas 5 %. L'incertitude qui domine est due à la statistique. La figure 2.37 présente une estimation obtenue en augmentant ou en diminuant aléatoirement de la quantité $\sqrt{N}$, selon la loi de Poisson, la valeur des canaux du spectre d'énergie cinétique libérée. La population vibrationnelle obtenue à partir de ces résultats modifiés est réévaluée. En la comparant avec la distribution d'origine, on peut obtenir une estimation de l'incertitude commise. Elle se révèle faible pour les niveaux vibrationnels peu élevés mais est très importante pour les niveaux excités dont la statistique est plus faible.

Notre méthode de mesure offre cependant une grande clarté et un bon rapport signal sur bruit en comparaison des spectres de photoélectrons qui sont généralement utilisés pour mesurer la population vibrationnelle d'une espèce. De plus, nous n'avons pas besoin d'un vrai courant d'ions moléculaires (3-4 μA) comme c'est le cas pour la mesure effectuée par von Busch et Dunn, laquelle reposait sur la photodissociation d'un faisceau d'ions par le rayonnement issu d'une lampe et filtré par un monochromateur.

Pour conclure, ce dispositif expérimental basé sur la mesure en coïncidence des fragments issus de la dissociation après échange de charge de H_2 nous permet de mesurer la population vibrationnelle de H_2^+ produit de différentes manières. Dans la partie suivante, les différents mécanismes d'ionisation de la molécule sont présentés ainsi que les mesures des dis-

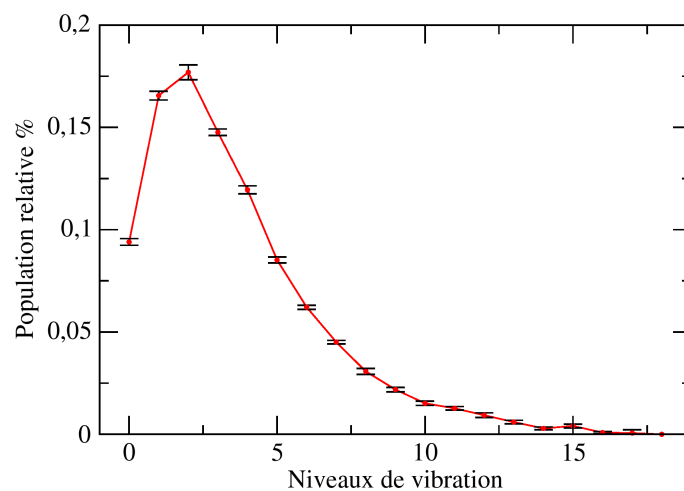


FIG. 2.37 – Estimation de l'incertitude sur les populations.

tributions vibrationnelles que nous avons effectuées. Nous verrons que certains modes d'ionisation permettent de sélectionner le niveau ro vibrationnel de l'ion moléculaire formé.

Deuxième partie

Production d'ions moléculaires dans des états rovibrationnels sélectionnés et contrôlés

Chapitre 3

Ionisation : les différents mécanismes

Pour ioniser une molécule, il faut fournir au système l'énergie suffisante pour permettre à l'électron de quitter le puits de potentiel dans lequel il est piégé. Une collision avec une autre particule comme un électron peut être une manière d'apporter cette énergie, l'interaction avec un champ électromagnétique comme un champ laser intense en est une autre. Penchons-nous tout d'abord sur quelques études qui concernent la molécule H_2 ionisée par impact d'électrons.

3.1 Ionisation par impact d'électrons

En 1968, G.H. Dunn [37] présentait une théorie sur la photodissociation des ions H_2^+ et D_2^+ formés par impact électronique. Il a calculé la section efficace pour chacun des 19 niveaux vibrationnels. En 1972, il présentait avec F. von Busch [117] des résultats expérimentaux en accord avec ses résultats théoriques. Les ions étaient formés par impact d'électrons dont l'énergie était comprise entre 106 et 141 eV. La pression dans leur source était assez basse pour éviter que les collisions n'affectent la mesure. Les ions moléculaires étaient ensuite soumis à une lumière monochromatique dont ils faisaient varier la longueur d'onde. Le tableau 3.1 reprend la population vibrationnelle mesurée de H_2^+ . Cette dernière est obtenue en ajustant les solutions de n équations :

$$\sigma(\lambda_j) = \sum_v p_v \sigma_{v,J}(\lambda_j) \quad (3.1)$$

avec $j = 1$ à n et où p_v sont les inconnues. La section efficace de photodissociation d'un état (v, J) est donnée par [53] :

$$\sigma_{v,J}(\lambda) = (4\pi\mu)^2 \left(\frac{\epsilon}{2\mu}\right)^{1/2} \frac{Q_{v,J}^2}{3\hbar^3\lambda} \quad (3.2)$$

où

$$Q_{v,J} = \int_0^\infty \chi_{v,J}(R) \chi_{\epsilon,J}(R) Q_e(R) dR \quad (3.3)$$

$$\epsilon = h \frac{c}{\lambda} - D_{v,J} \quad (3.4)$$

avec $D_{v,J}$ l'énergie de dissociation de l'état (v, J) , $\chi_{v,J}(R)$ la fonction d'onde associée à l'état lié (v, J) , $\chi_{\epsilon,J}(R)$ la fonction d'onde du continuum et $Q_e(R)$ le moment de transition. Expérimentalement, ils ont mesuré, en analysant les protons issus de la photodissociation, i_j les courants de protons secondaires et d'ions primaires, V la vitesse des ions moléculaires, $\Phi(\lambda)$ le flux de photons de longueur d'onde λ et F , appelé facteur de forme qui donne le recouvrement du faisceau primaire et du faisceau de photons.

Les résultats théoriques ont été reproduits numériquement au moyen des équations suivantes :

$$p_{v'} = \frac{|\int \chi_{0J}^{H_2}(R) Q_e(R) \chi_{v',J'}^{H_2^+}(R) dR|^2}{\sum_v |\int \chi_{0J}^{H_2}(R) Q_e(R) \chi_{v',J'}^{H_2^+}(R) dR|^2} \quad (3.5)$$

$$Q_e(R) = 1 + 0,56(R - 0,99)^2 \quad (3.6)$$

où R est la distance internucléaire en unité atomique.

En plus des mesures de la population de H_2^+ , le tableau 3.1 reprend les facteurs de Franck-Condon. Une différence certaine entre les deux peut être constatée. F. von Busch et G.H. Dunn [117] voient dans le désaccord observé une défaillance du principe de Franck-Condon. Ils l'attribuent à la variation du taux de transition électronique avec la distance internucléaire lors de l'ionisation de H_2 ou D_2 , telle que modélisée par l'équation 3.6 après ajustement. Nous en reparlerons dans le chapitre suivant. Les résultats qu'ils ont obtenus offrent malgré tout une bonne base de comparaison pour vérifier la validité de certaines mesures.

Comme nous l'avions mentionné dans la section 2.1 à propos de la source d'ions, les populations vibrationnelles de H_2^+ obtenues par impact d'électrons ont été étudiées en détail lors de la thèse de V.M. Andrianarijaona [6]. La source d'ions était une source duoplasmatron utilisée avec ou sans décharge. Dans le second cas, les ions sont simplement produits

Niveaux vibrationnels	Facteurs de Franck-Condon	Mesures de von Busch et Dunn	Mesures de B. Fabre
0	0,089	0,119	0,089
1	0,157	0,190	0,153
2	0,170	0,188	0,164
3	0,149	0,152	0,148
4	0,117	0,125	0,113
5	0,087	0,075	0,082
6	0,063	0,052	0,063
7	0,045	0,037	0,048
8	0,032	0,024	0,037
9	0,023	0,016	0,029
10	0,016	0,012	0,020
11	0,011	0,008	0,019
12	0,008	0,006	0,015
13	0,006	0,004	0,008
14	0,004	0,003	0,007
15	0,003	0,002	0,003
16	0,002	0,001	0,004
17	0,001	0,001	0,001

TAB. 3.1 – Populations vibrationnelles de H_2^+ après ionisation. Comparaison des facteurs de Franck-Condon, des mesures de F. von Busch et G.H. Dunn [117] et des mesures de B. Fabre [40] effectuées pour une faisceau de 7000 eV.

par impact électronique. Différents spectres ont été mesurés pour différentes énergies des électrons, allant de 15,6 eV à 50 eV (voir figure 3.1). Pour de faibles énergies d'impact, le processus de formation des ions est principalement l'autoionisation. A grande énergie d'impact, par contre, l'ionisation directe l'emporte.

Ces spectres nous montrent que plus l'énergie des électrons est élevée, plus il y a de niveaux peuplés. Pour une énergie d'impact de 15 eV, inférieure au potentiel d'ionisation de H_2 (15,6 eV), seuls les deux premiers niveaux sont peuplés. Au potentiel de la cathode s'ajoute en effet la distribution d'énergie thermique qui contient des électrons d'énergie excédant le seuil d'ionisation. Il est donc possible en choisissant soigneusement l'énergie d'impact des électrons de sélectionner vibrationnellement les ions. Cependant, on ne peut éliminer $v^+ = 1$ pour ne garder que $v^+ = 0$. Ceci est dû à la distribution de Maxwell de la vitesse des électrons. Le recouvrement des fonctions d'onde favorise normalement la transition de $v = 0$ à $v^+ = 1, 2$ (voir section 2.3.3, le paragraphe à propos du principe de Franck-Condon), mais en-dessous du potentiel d'ionisation correspondant, seul l'état $v^+ = 0$ peut être peuplé et la contribution de $v^+ = 1$ est faible. Entre 15 et 16,5 eV, $v^+ = 0$ domine avec une augmentation progressive de la proportion de $v^+ = 1$. Par contre à 17 eV et plus, $v^+ = 1$ et 2 sont accessibles et dominent largement le spectre. A partir de 25 eV, la distribution n'évolue pratiquement plus étant donné que l'énergie d'ionisation dissociative est dépassée.

La population vibrationnelle obtenue par impact d'électrons de 100 eV a été mesurée par V.M. Andrianarijaona [6] et par B. Fabre [40]. Les résultats ne sont pas directement comparables à ceux de G.H. Dunn et F. von Busch car ceux-ci ne tiennent pas compte de l'échange de charge dissociatif avec l'état $c^3\Pi_u$. En tenant compte des facteurs de Franck-Condon pour la transition $H_2^+ X^2\Sigma_g^+ \rightarrow H_2 c^3\Pi_u$, V.M. Andrianarijaona peut confronter les valeurs théoriques calculées par G.H. Dunn aux mesures pour H_2^+ créés avec une tension de décharge de 100 V (voir tableau V-4 de la référence [6]). Il en conclut que le couplage d'échange de charge dépend de la distance internucléaire et trouve que la section efficace d'échange de charge entre H_2^+ et le potassium est grande pour des niveaux de vibration élevés.

Les mesures de B. Fabre [40] effectuées à 7000 eV sont aussi reprises dans le tableau 3.1. Il constate un certain désaccord entre ces mesures et celles de F. von Busch et G.H. Dunn [117]. N'ayant aucun moyen de prouver que ses mesures sont meilleures que les leurs puisque les processus mis en jeu sont différents, il ne remet pas en cause leur fiabilité. Il attribue le désaccord aux processus annexes se produisant dans la source, à l'étape de neutralisation ou à l'analyse des spectres.

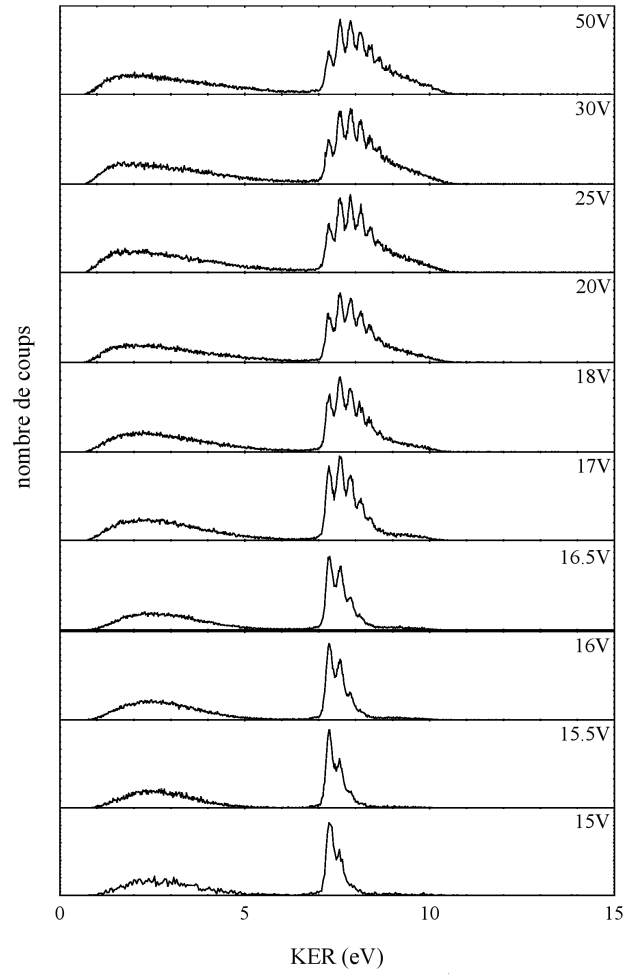


FIG. 3.1 – Spectres d'énergie cinétique libérée de H_2^+ produits dans une source duoplasmatron sans décharge à différentes énergies d'impact électronique [6].

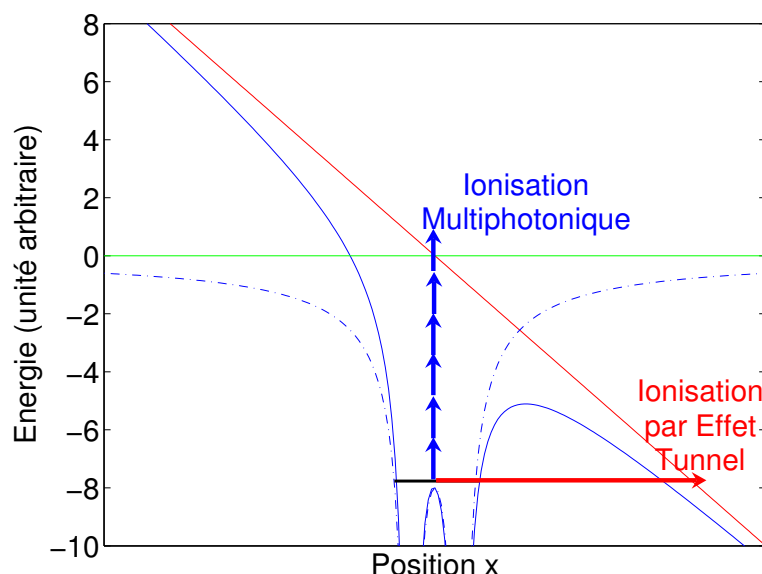


FIG. 3.2 – Effet d'un champ électrique sur la barrière de potentiel coulombien d'un électron dans le cas d'une molécule.

3.2 Ionisation par effet tunnel

Prenons maintenant le cas d'une molécule mise en présence d'un champ électrique intense, un champ laser par exemple. Un des effets que celui-ci peut produire est l'abaissement de la barrière de potentiel coulombien dans lequel évolue l'électron (voir figure 3.2). Celui-ci va alors pouvoir quitter la molécule en traversant la barrière par effet tunnel. On appelle ce phénomène "ionisation par effet tunnel" (*tunneling ionization*). Si le champ est suffisamment intense, la barrière coulombienne va s'abaisser jusqu'à être supprimée et l'électron pourra s'échapper librement. La probabilité de traverser la barrière dépend de la profondeur du potentiel ressenti par l'électron. Les états faiblement liés en l'absence de champ extérieur auront plus de chance de s'ioniser que ceux qui sont fortement liés.

Pour comprendre ce processus de façon plus précise, il est important de voir la différence de comportement dans un champ statique ou dans un champ oscillant de même amplitude. Si le champ électrique dans lequel est plongée la molécule a un comportement sinusoïdal, la barrière de potentiel va s'abaisser puis remonter périodiquement. L'électron ne pourra franchir la barrière que si le temps pendant lequel elle est abaissée est suffisamment long. Dans le cas contraire, l'électron est renvoyé dans

le puits où il va continuer à osciller en gagnant de l'énergie à chaque passage. Cette situation se produit lorsque le champ électrique est celui d'un champ laser de basse fréquence (Ti :saphir par exemple).

Beaucoup d'expériences qui s'intéressent à la dynamique de H_2^+ en champ laser intense démarrent par l'ionisation par effet tunnel de H_2 sur le flanc montant de l'impulsion laser. Ce processus est donc crucial. Il y a encore peu de temps, on supposait que la distribution vibrationnelle des ions moléculaires ainsi créés suivait le principe de Franck-Condon. La transition dipolaire de l'état fondamental de la molécule vers l'état fondamental de l'ion moléculaire était considérée comme verticale comme expliqué à la sous-section 2.3.3. La justification de cette hypothèse était que cette transition est bien plus rapide que le temps de vibration de la molécule. Les facteurs de Franck-Condon de la transition de H_2 vers H_2^+ sont donnés par Dunn [36] et prédisent une large distribution vibrationnelle, présentant un pic en $v^+ = 2$ et une population significative en $v^+ = 8$ et plus.

Par la suite, l'utilisation du principe de Franck-Condon s'est avérée inappropriée. En effet, ce n'est pas une bonne approximation de considérer l'opérateur de transition électronique comme indépendant de la distance internucléaire [85, 95]. Le taux d'ionisation par effet tunnel varie en fait rapidement avec celle-ci. Cela ne remet pas en cause l'idée que la transition électronique est bien plus rapide que le temps de vibration de la molécule et qu'elle se fait donc verticalement. Cela signifie seulement que l'ionisation de la molécule n'a pas nécessairement lieu à la distance internucléaire d'équilibre. Vu l'extension limitée de la fonction d'onde de vibration, la probabilité de transition est néanmoins maximale pour une distance proche de celle d'équilibre.

3.2.1 Dépendance en R du taux d'ionisation

L'amplitude d'ionisation, A_i , doit être évaluée comme une fonction de R en tenant compte de l'amplitude de la fonction d'onde de vibration. Le taux total d'ionisation $\Gamma(R)$ d'une molécule est donné par l'équation suivante :

$$\Gamma(R) = \left| \int A_i(R) \chi_0(R) dR \right|^2 \quad (3.7)$$

où $\chi_0(R)$ est la fonction d'onde vibrationnelle $v = 0$ de H_2 . Le taux d'ionisation pour un niveau vibrationnel spécifique v^+ de H_2^+ , dont la fonction d'onde est notée $\chi_{v^+}(R)$, est le suivant :

$$\Gamma_{v^+}(R) = \left| \int A_i(R) \chi_{v^+}(R) \chi_0(R) dR \right|^2 \quad (3.8)$$

On peut voir dans cette équation que si l'amplitude d'ionisation est indépendante de R , on peut la sortir de l'intégrale. On retrouve alors le recouvrement des fonctions d'onde initiale et finale, en d'autres mots, les facteurs de Franck-Condon. L'amplitude d'ionisation dépendante de R est calculée à l'aide du modèle Ammosov-Delone-Krainov (ADK) [3]. Dans cette approximation, la dépendance en R provient du potentiel d'ionisation de H_2 , $\Delta E(R)$, qui est donné par la distance verticale entre les courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental de la molécule neutre et de l'ion moléculaire. Par exemple $\Delta E(R) = 18,3$ eV pour $R = 1a_0$ et seulement 14,6 eV pour $R = 2a_0$. Pour une intensité du laser de $5.10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, cette différence d'énergie donne une différence de taux d'ionisation $\Gamma(R)$ de quatre ordres de grandeur.

Ce modèle a permis à A. Saenz de calculer les distributions vibrationnelles de H_2^+ créés par effet tunnel pour différents éclairagements [115] (voir figure 3.3). La distance internucléaire à laquelle la transition a lieu est en fait très proche de la distance internucléaire d'équilibre. Les niveaux vibrationnels les plus bas sont alors favorisés par l'ionisation par effet tunnel alors que les plus élevés sont dissociés par le champ laser intense. La courbe de potentiel de H_2^+ mise en présence de ce champ ne peut supporter qu'un petit nombre d'états de vibration.

Dans sa thèse, B. Fabre [40] a confirmé l'importance de la dépendance en R du taux d'ionisation. Il a mesuré les populations vibrationnelles de H_2 ionisé au moyen d'un laser femtoseconde à 800 nm (voir figure 3.4). A cette longueur d'onde, la molécule s'ionise par effet tunnel pour tous les éclairagements accessibles. A faible éclairagement, il a pu constater que la transition se produit à plus grande distance internucléaire R que celle d'équilibre, favorisant le recouvrement des fonctions d'onde $v = 0$ et $v^+ = 0$. La population vibrationnelle est correctement décrite par la forte variation du taux de transition avec R . Cette dépendance en R diminue avec l'augmentation de l'éclairagement ce qui va défavoriser le recouvrement de $v = 0$ et $v^+ = 0$. La distribution retrouve peu à peu son caractère Franck-Condon. Le pic le plus important se déplace vers $v^+ = 1$.

B. Fabre a pu comparer ses mesures avec les prédictions théoriques d'A. Saenz [115] calculées pour une molécule alignée avec la polarisation du laser ou perpendiculaire à cette dernière. La distribution théorique pour un alignement parallèle devient de plus en plus étroite car le seuil de dissociation se décale. Pour un alignement perpendiculaire, par contre, il n'y a pratiquement pas de dissociation. La distribution expérimentale présente quant à elle un mélange de ces deux tendances. Des expériences antérieures [17, 87] ont montré que les molécules d'hydrogène s'alignent pour des impulsions laser de 100 fs. Les impulsions du laser femtoseconde

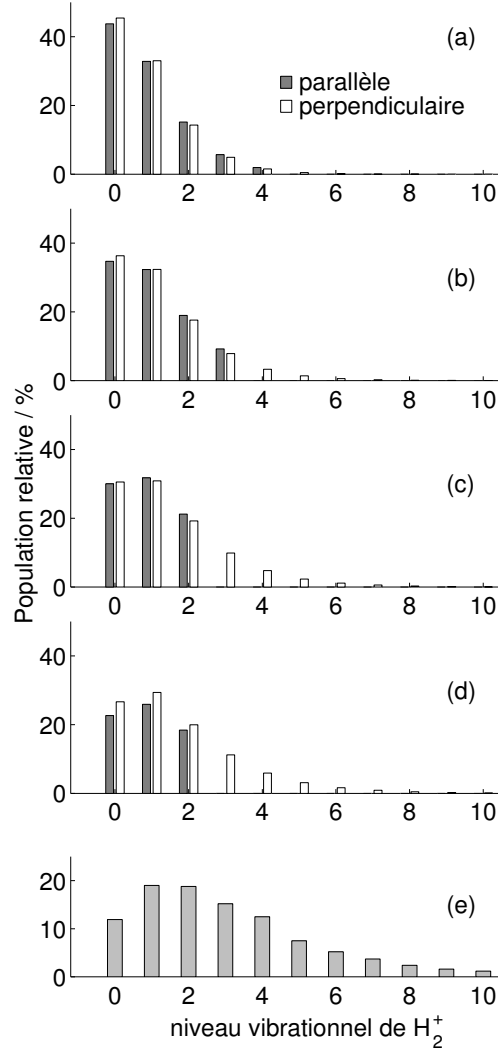


FIG. 3.3 – (a)-(d) Population vibrationnelle de H_2^+ prédite théoriquement pour l'ionisation par effet tunnel de H_2 en champ laser intense [115] pour des éclaircissements successifs de $3,5 \cdot 10^{13}$, $5,4 \cdot 10^{13}$, $7,8 \cdot 10^{13}$ et $1,06 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. (e) Excitation vibrationnelle de H_2^+ produit par impact électronique telle que l'ont mesurée von Busch et Dunn [117].

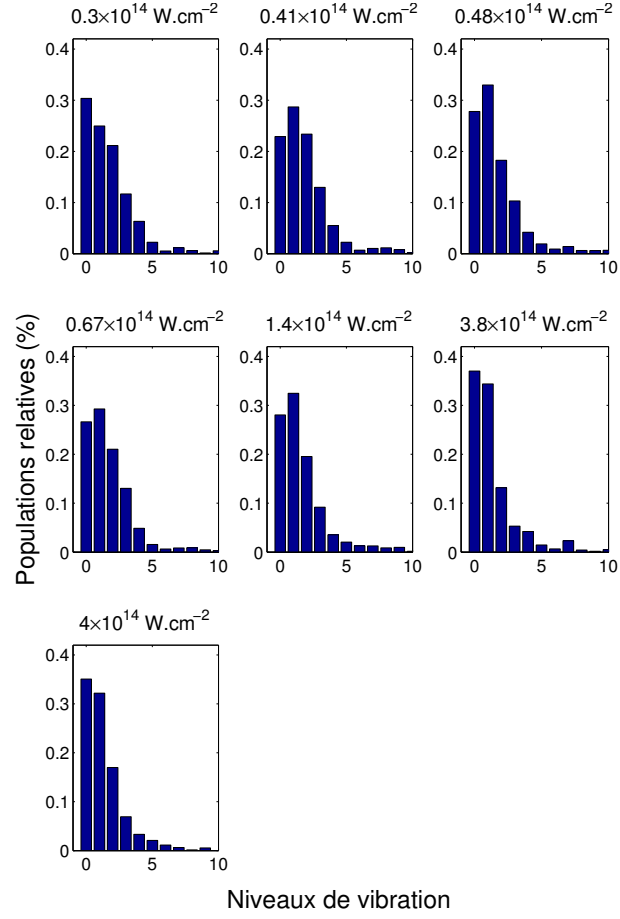


FIG. 3.4 – Populations vibrationnelles de H_2 ionisé en champ laser intense pour $\lambda = 800 \text{ nm}$, une polarisation linéaire et différents éclairagements [40].

utilisé ici sont plus courtes (40 fs). Il semble que pour ces impulsions, l'alignement ne soit pas parfait. La conclusion qu'il a pu tirer de ses mesures est que l'ionisation par effet tunnel de H_2^+ ne donne pas une distribution vibrationnelle de type Franck-Condon mais que le processus est correctement décrit en prenant en compte la dépendance en R du taux d'ionisation ADK et la dissociation de l'ion moléculaire. Les résultats montrent une excitation beaucoup plus faible que celle supposée pendant plus de dix ans, ceci mettant en doute plusieurs travaux antérieurs concernant H_2^+ .

3.3 Ionisation multiphotonique

Un autre phénomène peut entrer en compétition avec l'ionisation par effet tunnel. Il s'agit de l'ionisation multiphotonique où la molécule s'ionise par absorption de plusieurs photons. Ces deux régimes peuvent être délimités par la valeur d'un paramètre introduit par Keldysh en 1965 [59]. Ce paramètre compare la fréquence de l'effet tunnel, ω_t , à celle du champ laser, ω_0 . On a ainsi accès au rapport entre le temps que mettrait l'électron pour franchir la barrière de potentiel et celui pendant lequel elle est abaissée. Il y a néanmoins une condition, l'énergie associée au photon doit être petite devant le potentiel d'ionisation. Si cette condition est réalisée, le paramètre de Keldysh est défini de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{\omega_0}{\omega_t} = \frac{\omega_0 \sqrt{2U_I m_e}}{eE_0} \quad (3.9)$$

où ω_0 est la fréquence du laser, ω_t celle de l'effet tunnel, U_I le potentiel d'ionisation de la molécule, m_e la masse de l'électron, e sa charge et E_0 l'amplitude du champ électrique dû au champ laser. En unité atomique ($m_e=e=1$), cela devient :

$$\gamma = \frac{\omega_0 \sqrt{2U_I}}{E_0} \quad (3.10)$$

Le régime multiphotonique est caractérisé par un paramètre de Keldysh $\gamma \gg 1$. Quand $\gamma \approx 1$ ou est plus petit, le champ laser peut être considéré comme quasi-statique et l'ionisation s'effectue par effet tunnel. Finalement, pour $\gamma \ll 1$, l'ionisation se produit au-dessus de la barrière. L'électron peut quitter la molécule classiquement.

Si $\gamma \gg 1$, la molécule ne peut-elle pas s'ioniser au moyen d'un seul photon au lieu de plusieurs ? Dans le cas d'une molécule d'hydrogène, il faudrait que ce dernier ait une longueur d'onde de 80 nm étant donné que le potentiel d'ionisation de H_2 à la distance internucléaire d'équilibre

vaut 15,43 eV. Malheureusement, il existe encore très peu de sources intenses émettant dans ce domaine de fréquences hormis le rayonnement synchrotron. Il faut donc ioniser la molécule au moyen d'une longueur d'onde plus grande. Dans ce cas, l'électron devra absorber plus d'un photon pour pouvoir atteindre le continuum. Nous avons là une ionisation multiphotonique.

La nature de ce processus serait, d'après Keldysh, essentiellement la même que dans le régime d'ionisation par effet tunnel. Celle-ci aurait simplement échoué dans le premier cas. L'électron n'a pas le temps de traverser la barrière de potentiel et est repoussé dans le puits tout en prenant de l'énergie au champ. Or, un électron mis en présence d'un champ électromagnétique ne peut en principe pas absorber d'énergie. En effet, il est supposé réémettre au demi-cycle suivant l'énergie emmagasinée au premier. Cependant, si l'électron subit une collision avec le coeur ionique au milieu du cycle et change de direction, il va absorber de l'énergie lors de chacun des deux demi-cycles. Si l'énergie qu'il a ainsi acquise ne lui permet toujours pas de franchir la barrière de potentiel, il est à nouveau renvoyé dans le puits. Le processus peut ensuite se répéter jusqu'à ce que l'énergie soit suffisante pour que l'électron quitte la molécule. Chaque cycle correspond donc à l'absorption d'un photon ou quantum d'énergie. L'interaction entre l'électron et le coeur de la molécule est essentielle dans ce type d'ionisation au contraire du régime d'ionisation par effet tunnel.

L'éclairement seuil du laser joue aussi un rôle important. Il est nettement plus faible pour une ionisation multiphotonique que par effet tunnel et décroît avec la longueur d'onde du laser. Ceci est dû à l'importance de l'ordre de la transition dans un processus multiphotonique. Plus le nombre de photons nécessaires pour ioniser la molécule est faible, plus l'éclairement seuil est bas.

3.3.1 Processus REMPI

Lors d'un processus multiphotonique, si la longueur d'onde le permet, il peut y avoir peuplement d'un état intermédiaire excité de la molécule. La molécule absorbe d'abord m photons pour atteindre cet état, puis n quanta supplémentaires vont permettre de l'ioniser. On appelle cela "($m+n$) Resonance Enhanced MultiPhoton Ionisation (REMPI)", ce qui signifie en français : ionisation multiphotonique à ($m+n$) photons favorisée par la résonance [25]. La présence de ce phénomène diminue l'éclairement seuil. Le minimum d'éclairement requis pour une ionisation via une résonance est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que pour une ionisation par effet tunnel. Ce phénomène n'est pas simple à prendre

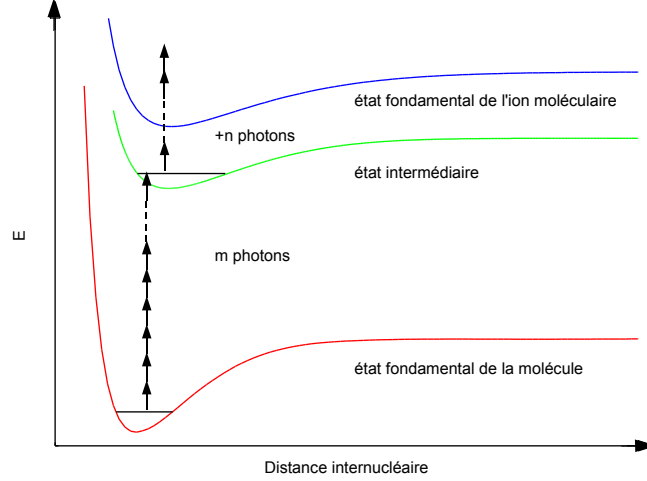


FIG. 3.5 – Ionisation multiphotonique à $(m+n)$ photons favorisée par la résonance avec un état intermédiaire excité de la molécule.

en compte car lorsque le faisceau laser interagit avec la molécule, ses niveaux énergétiques sont déplacés (déplacement radiatif). Ils vont alors se trouver en résonance le temps de l'interaction. Un traitement dépendant du temps doit être utilisé pour comprendre l'incidence de ces niveaux intermédiaires.

Ce type de processus est du plus grand intérêt car ce sont ces transitions par un état intermédiaire qui vont nous permettre de sélectionner rovibrationnellement les ions moléculaires. Nous en parlerons dans les chapitres suivants.

3.4 Photodissociation de H_2^+

Pour terminer ce chapitre consacrée aux différents mécanismes d'ionisation, il nous faut parler d'un phénomène qui peut s'ajouter à l'ionisation en champ laser. Il s'agit de la photodissociation. En fonction de l'éclairement disponible, un ou plusieurs photons peuvent être responsables de la dissociation de l'ion moléculaire tout juste formé. Ce phénomène nous permet de mieux comprendre l'allure de certains résultats. Nous utiliserons ici la notation de l'atome uni [54].

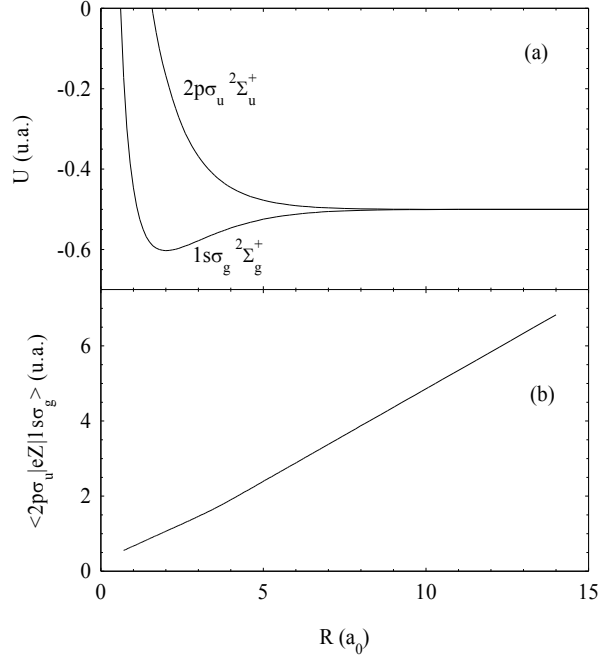


FIG. 3.6 – (a) Courbes de potentiel de l'état fondamental et du premier état excité de H_2^+ , (b) moment dipolaire [83].

3.4.1 Section efficace de photodissociation

Dans le cas où un seul photon est impliqué dans la transition, un calcul ab-initio peut être mis en oeuvre pour déterminer les sections efficaces de photodissociation. Si l'éclairement est suffisamment fort pour faire apparaître des phénomènes non-linéaires, plus d'un photon peuvent être impliqués dans la dissociation. Supposons pour le moment que l'éclairement ne soit pas suffisant pour accéder à ce régime.

La section efficace de photodissociation des différents niveaux vibrationnels a pu être calculée à l'aide d'un programme mis au point par X. Urbain [94] pour chaque longueur d'onde. Elle est donnée par :

$$\sigma = 2,689.10^{-18} E_{h\nu} | \langle F(E) | Q_e(R) | \chi_v \rangle |^2 \quad (3.11)$$

où $E_{h\nu}$ est l'énergie d'un photon $h\nu$ en unités atomiques, $2,689.10^{-18}$ est le facteur de conversion pour obtenir σ en cm^2 , $F(E)$ est la fonction

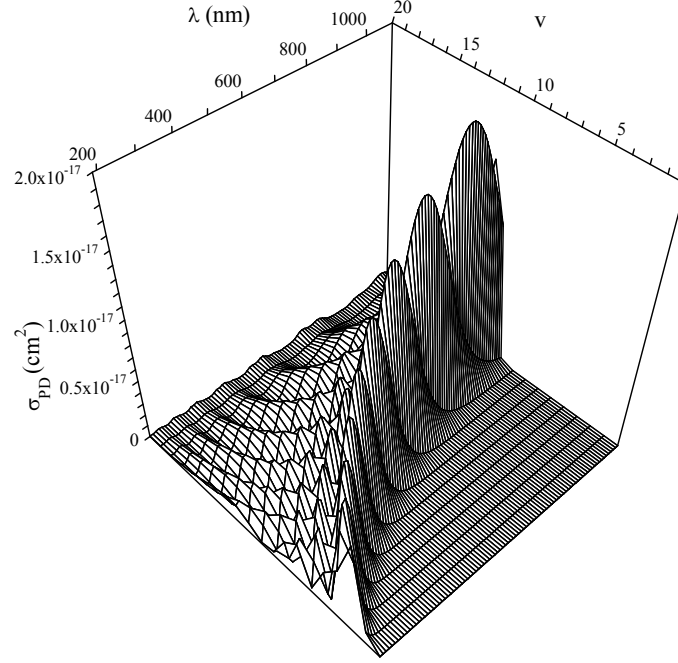


FIG. 3.7 – Section efficace de la photodissociation de H_2 en fonction de la longueur d'onde et des niveaux vibrationnels.

de vibration du continuum à l'énergie $(E_v + h\nu - E_{asympt})$, χ_v est la fonction d'onde de l'état vibrationnel considéré et $Q_e(R)$ est le moment dipolaire. Celui-ci peut s'exprimer comme suit [83] :

$$Q_e(R) = e \langle 2p\sigma_u | Z | 1s\sigma_g \rangle \quad (3.12)$$

Z est la distance internucléaire pour une molécule alignée avec le champ. Cet opérateur Z est antisymétrique et peut donc coupler les deux premiers états de H_2^+ car ils sont de symétries différentes. Les courbes de potentiel de l'état fondamental et du premier état excité de H_2^+ ainsi que le moment dipolaire qui ont été utilisés pour le calcul sont présentés à la figure 3.6. Seuls ces deux premiers états sont pris en considération car même s'il existe d'autres couplages avec des états de bonne symétrie plus excités, leur contribution est minime dans la gamme de longueur d'onde envisagée. Les fonctions d'onde de vibration sont obtenues au moyen de l'algorithme de Numerov.

La figure 3.7 nous montre la section efficace de photodissociation en fonction de la longueur d'onde et des niveaux vibrationnels. On peut remarquer que plus la longueur d'onde est grande, plus le maximum de

section efficace de photodissociation se déplace vers les niveaux élevés. Les niveaux les plus bas ne se dissocient pas à grande longueur d'onde.

Nous pouvons comparer un spectre d'ionisation de H_2^+ mesuré à une longueur d'onde de 267 nm avec la section efficace de photodissociation correspondante (figure 3.8). Nous constatons que les niveaux vibrationnels pour lesquels la section efficace de photodissociation est grande sont peu peuplés dans le cas de l'ionisation. Et au contraire, la population vibrationnelle de H_2^+ est élevée là où la section efficace de photodissociation est faible. L'allure du spectre obtenu expérimentalement s'explique bien par sa complémentarité avec la photodissociation.

3.4.2 Photodissociation de H_2^+ en champ laser intense

Lors de l'interaction avec un champ laser intense, des phénomènes non linéaires peuvent se produire en plus de la dissociation à un photon. Pour les décrire, il faut résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps en utilisant le théorème de Floquet ou l'approximation de la limite des grandes longueurs d'onde. Nous supposons que l'axe internucléaire de l'ion moléculaire est aligné parallèlement à la polarisation du laser.

La figure 3.9 nous montre la courbe de potentiel de l'état fondamental de H_2^+ , l'état $(1s\sigma_g)^2\Sigma_g^+$ ainsi que son premier état excité répulsif, $(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ (en pointillés). Ils sont dégénérés pour une distance internucléaire tendant vers l'infini. L'état fondamental est décrit en bonne approximation par une combinaison paire des orbitales atomiques $1s$ centrées sur le noyau et le premier état excité, par une combinaison impaire de ces mêmes orbitales.

$$\begin{aligned} |1s\sigma_g\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s_A\rangle + |1s_B\rangle) \\ |2p\sigma_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1s_A\rangle - |1s_B\rangle) \end{aligned} \quad (3.13)$$

La transition dipolaire entre ces deux états est permise. L'absorption d'un ou de plusieurs photons va permettre à la molécule de se dissocier.

Lorsqu'un atome ou une molécule est plongé dans un champ électrique, un potentiel scalaire est ajouté à l'Hamiltonien. La dégénérescence de l'état fondamental et du premier état excité est levée par la composante du champ électrique parallèle à l'axe internucléaire. Si ce champ est faible, la théorie des perturbations est applicable. Dans ce cas, la correction au premier ordre s'annule pour les atomes et les molécules sans moment dipolaire permanent, tandis que ceux qui en ont un montrent un effet Stark linéaire. La correction en énergie varie linéairement avec la force du champ. La correction au deuxième ordre dépend du

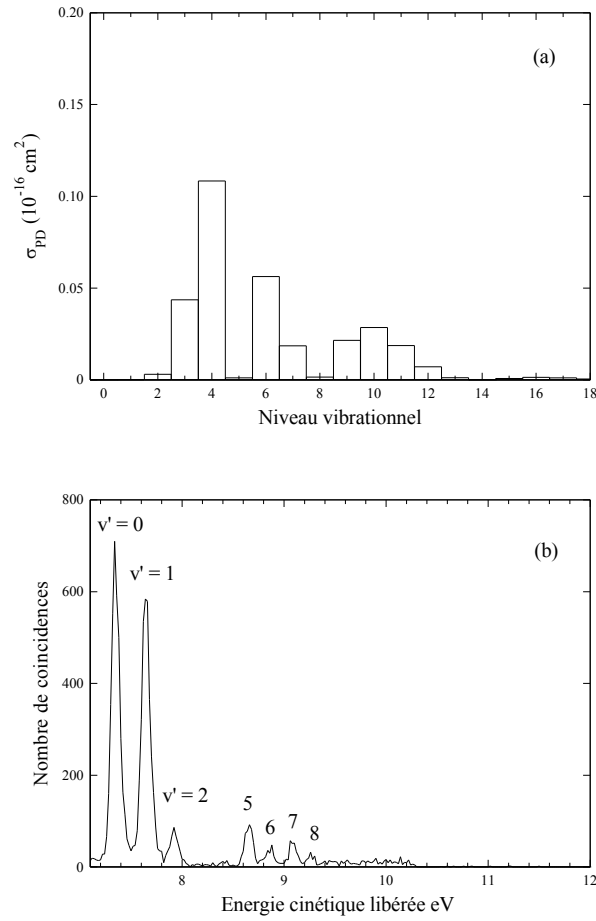


FIG. 3.8 – (a) Section efficace de la photodissociation des niveaux vibrationnels de H_2 à 267 nm, (b) spectre de l'énergie cinétique libérée présentant la population vibrationnelle de H_2^+ produit par ionisation à 267 nm.

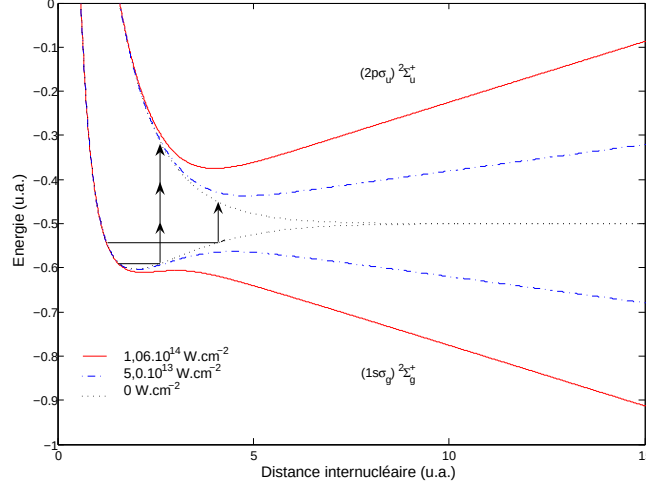


FIG. 3.9 – Couplage des deux premiers niveaux de H_2^+ : $(1s\sigma_g) 2\Sigma_g^+$ et $(2p\sigma_u) 2\Sigma_u^+$ en présence d'un champ électromagnétique quasi-statique [40].

carré du champ à une constante près qui est la polarisabilité. La théorie des perturbations n'est plus applicable dès que le champ électrique est de haute intensité.

Approximation quasi-statique

Deux situations peuvent être considérées. La première concerne des longueurs d'onde du laser suffisamment grandes. Dans ce cas, lorsque H_2^+ interagit avec le champ électrique, l'état fondamental et le premier état excité vont être couplés (voir figure 3.9). Le comportement des noyaux, induit par le champ, est le même que celui induit par un champ statique. On est dans l'approximation quasi-statique. Le champ évolue de manière lente par rapport au mouvement des noyaux. Les deux courbes de potentiel vont osciller doucement. L'état fondamental est bien représenté par la courbe de potentiel de plus basse énergie à petites distances internucléaires puisque le potentiel a le temps de suivre le champ. A plus grandes distances, l'oscillation périodique du champ induit un fort couplage entre les états et modifie le caractère des courbes de potentiel. L'état total peut être décrit comme la somme incohérente de deux états,

$H + H^+$ et $H^+ + H$:

$$\begin{aligned}\psi &= a |1s\sigma_g\rangle + b |2p\sigma_u\rangle \\ &= \frac{a+b}{\sqrt{2}} |1s_A\rangle + \frac{a-b}{\sqrt{2}} |1s_B\rangle\end{aligned}\quad (3.14)$$

Cela revient à dire que l'électron est poussé par le champ sur un des deux noyaux de telle manière que la molécule H_2^+ symétriquement chargée tend vers un système composé d'un atome d'hydrogène neutre dans l'état $1s$ et d'un ion d'hydrogène, $H + H^+$. La molécule est polarisée le long de l'axe internucléaire et sa liaison chimique est affaiblie, favorisant la dissociation.

Prenons un ion dans l'état fondamental. Le champ électrique va augmenter, forçant la barrière de potentiel à s'abaisser (voir figure 3.9). L'ion moléculaire va alors pouvoir se dissocier par effet tunnel et même au dessus de la barrière si le champ est suffisant. Le potentiel est ainsi répulsif pendant une demi-période. La demi-période suivante, il devient attractif, entraîné par l'oscillation du champ. Les noyaux vont effectuer un mouvement de translation associé à ces oscillations. On a une transition entre les deux états à chaque demi-période.

Molécule habillée

La deuxième situation concerne les petites longueurs d'onde, lorsque la période du laser est inférieure à celle de vibration de la molécule. Dans ce cas, les états habillés de H_2^+ vont nous permettre de comprendre ce qui se produit. En utilisant le théorème de Floquet, l'hamiltonien périodique et dépendant du temps qui décrit le système de la molécule dans le champ peut être transformé en un système d'équations couplées indépendantes du temps.

Les états habillés font intervenir non seulement les états de l'ion H_2^+ mais aussi les très nombreux photons de l'impulsion lumineuse qui "habillent" celui-ci. L'impulsion laser peut être décrite comme une superposition cohérente de plusieurs états du champ qui ont chacun un certain nombre de photons distribués autour de la valeur N . Si l'on néglige l'interaction entre la molécule et le laser, l'hamiltonien a des états propres constitués du produit direct des états de la molécule avec les états du champ. Quand l'état $1s\sigma_g$ est "habillé" par les états du champ à différents nombres de photons, on obtient une grande série de courbes de potentiel parallèles les unes aux autres et séparées par l'énergie d'un photon (voir figure de gauche 3.10). Le même phénomène se produit pour l'état $2p\sigma_u$. Il se trouve que ces courbes sont des courbes de potentiel adiabatiques puisque le couplage entre la molécule et le champ n'est pas considéré ici.

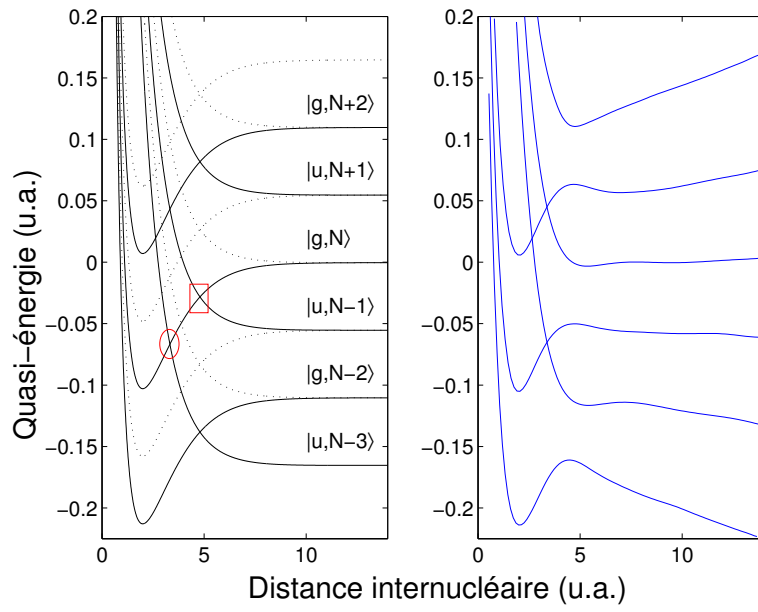


FIG. 3.10 – Courbes de potentiel de H_2^+ habillées par le champ électromagnétique ou laser intense. A gauche, les courbes diabatiques valables pour de faibles éclaircissements. A droite, les courbes adiabatiques présentant différents croisements évités à un photon pour un champ d'amplitude $E_0=0,02$ u.a. Copie de la figure 11 de la référence [86].

En le prenant en compte, les états habillés ne sont plus des états propres. Les éléments hors-diagonale de la matrice de l'hamiltonien des états habillés représentent ce couplage. Après diagonalisation de cette matrice, on obtient les nouveaux états propres que sont les courbes d'énergie adiabatiques (figure de droite 3.10). Pour H_2^+ en champ laser intense, elles font apparaître des croisements évités entre les états habillés séparés d'un nombre impair de photons (1 et 3 sur cette figure), par exemple entre $|g, N >$ et $|u, N - 3 >$ (voir ellipse sur la figure 3.10). En effet, l'état moléculaire doit changer de parité pour chaque photon. Les croisements évités à 2 photons ne sont donc pas possibles. Les courbes adiabatiques offrent une bonne description pour des noyaux se déplaçant lentement tandis que les déplacements rapides sont mieux traités au moyen des courbes diabatiques.

Que se passe-t-il lorsqu'un ion moléculaire est soumis à une impulsion de courte longueur d'onde ? Au début, l'éclairement est négligeable, on peut ne considérer que les courbes de potentiel diabatiques. L'amplitude du champ augmentant, il nous faut considérer les courbes adiabatiques faisant apparaître le croisement évité entre l'état $|g, N >$ et l'état $|u, N - 1 >$ habillé avec 1 photon de moins (voir rectangle à la figure de gauche 3.10). Sous le croisement, nous avons alors une barrière de potentiel et au dessus, un puits. Une vision simplifiée de la figure 3.10 est montrée à la figure 3.11 où seuls l'état fondamental habillé de n photons et le premier état excité habillé d'un photon de moins sont représentés. Une partie des états vibrationnels de l'ion sont proches du sommet de la barrière et peuvent alors se dissocier par effet tunnel. Plus l'intensité du champ augmente, plus l'espace entre les deux courbes adiabatiques s'accroît, moins nombreux sont les niveaux liés. Certains se dissocient au dessus de la barrière. Ce phénomène est appelé "bond softening" ou affaiblissement de la liaison causé par le couplage multiphotonique dans la molécule [15, 39, 86, 96].

Pour un éclairement significatif, le croisement à 3 photons entre $|g, N >$ et $|u, N - 3 >$ va aussi être évité (voir ellipse figure 3.10). D'autres niveaux vibrationnels plus bas vont alors se dissocier par interaction avec 3 photons. Il s'agit de dissociations au-dessus du seuil (ATD) [39, 49, 86]. Remarquons que la courbe $|u, N - 3 >$ possède, pour une plus grande distance internucléaire, un croisement évité à 1 photon avec la courbe dissociative $|g, N - 2 >$. La molécule va en fait se dissocier suivant cette courbe en réémettant 1 photon, comme si elle n'en avait absorbé que 2. Pour des éclaircissements importants, ce processus surpasse la dissociation à 3 photons [49].

Par contre, une autre partie du paquet d'onde va être prise au piège dans la courbe adiabatique supérieure, qui accommode des états liés. Ces

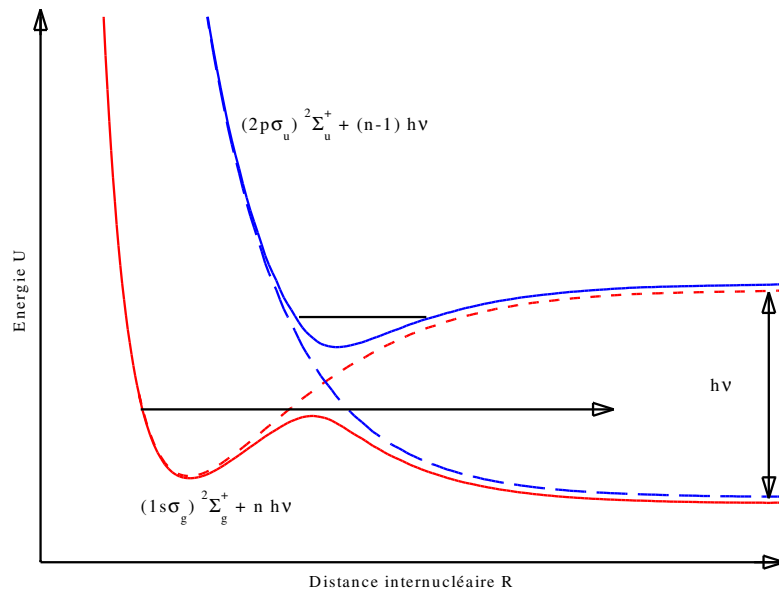


FIG. 3.11 – Courbes de potentiel de H_2^+ en présence d'un champ électromagnétique ou laser intense. Les courbes en pointillés sont les courbes adiabatiques pour l'état fondamental habillé de n photons et l'état excité habillé de $n-1$ photons, les courbes en trait plein sont les courbes adiabatiques.

états "quasi-liés" n'existent cependant pas sans radiation. Ce processus est appelé en anglais "bond hardening" ou "vibrational trapping" [15, 39, 86, 96]. Il s'agit bien d'un renforcement de la liaison en présence du champ intense.

Chapitre 4

Ionisation à 267 nm

Nous avons vu à la section 3.1 qu'il est possible de sélectionner les niveaux vibrationnels des ions moléculaires en les ionisant par impact d'électrons et en choisissant soigneusement l'énergie d'impact. Malheureusement, deux niveaux vibrationnels sont simultanément présents en quantité non négligeable et le courant d'ions produit est trop faible (ionisation au seuil). C'est pourquoi, nous préférons remplacer l'impact électronique par un processus multiphotonique, plus sélectif :



c'est-à-dire par de la spectroscopie REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization). Pour cela, il faut trouver la longueur d'onde adéquate pour atteindre un état résonant, préférablement situé assez bas dans le spectre. Ceci garantit une force d'oscillateur importante (laquelle décroît comme la 3^{ème} puissance du nombre quantique effectif n) et évite le recouvrement accidentel avec une autre transition.

La première longueur d'onde qui nous a montré qu'il était possible de sélectionner des niveaux vibrationnels par le biais de résonances est la troisième harmonique d'un laser Ti :saphir, 267 nm. Les distributions ainsi créées sont alors connues. Nous allons voir ici l'importance de la structure électronique de la molécule sur la population vibrationnelle et son rôle dans la dynamique d'ionisation.

La figure 4.1 présente les populations vibrationnelles obtenues à 267 nm, pour un éclairage croissant. Ces mesures ont été effectuées au CEA de Saclay grâce à notre dispositif portable basé sur l'échange de charge dissociatif. Au vu de la gamme d'éclairements utilisés ici, le paramètre de Keldysh nous indique que nous nous trouvons pour tous les spectres dans le régime d'ionisation multiphotonique. Les processus qui entrent en jeu dans cette transition sont nombreux et complexes.

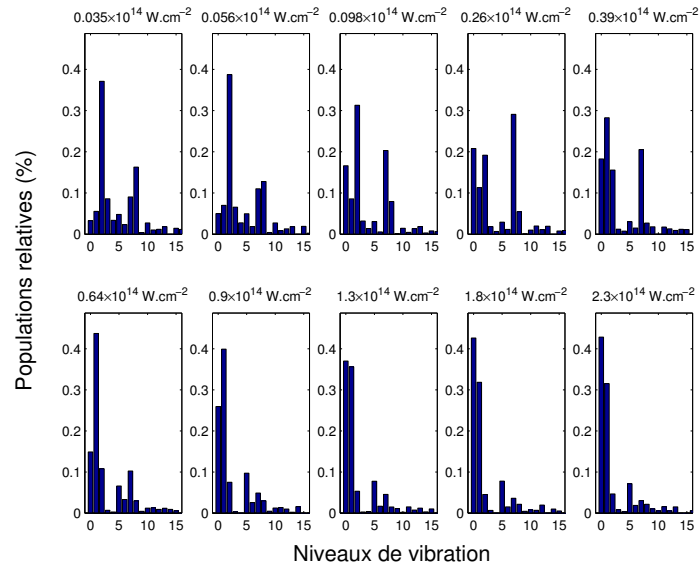


FIG. 4.1 – Populations vibrationnelles de H_2^+ produit par ionisation en champ laser intense à 267 nm pour une polarisation linéaire et différents éclaircissements.

Dans tous les spectres, les niveaux vibrationnels les plus bas sont fortement peuplés. Puis, les niveaux intermédiaires sont peu remplis ou même vides. Il y a un trou dans la distribution. Enfin, pour les éclairagements les plus forts, les niveaux vibrationnels les plus élevés ont une population qui décroît lentement. Pour les éclairagements plus faibles, on a vraiment un second groupe de niveaux fortement peuplés. Pour comprendre l'allure de ces distributions, il nous faut prendre en considération la structure électronique de la molécule. A cette longueur d'onde, 4 photons sont nécessaires pour atteindre le niveau fondamental de l'ion moléculaire. Cependant, une résonance avec un état excité de la molécule peut se manifester.

A 267 nm, la résonance se produira après absorption de 3 photons si le niveau intermédiaire a la bonne symétrie (de type $^1\Lambda_u$ avec $\Lambda = \Sigma, \Pi$). Les distributions présentant une double structure peuvent être dues à une résonance à 3 photons avec deux courbes de potentiel différentes. Pour les niveaux vibrationnels compris entre $v^+ = 0 - 4$ et dominés par $v^+ = 2$, l'état intermédiaire est sans doute B' $^1\Sigma_u^+$ (ou peut-être D $^1\Pi_u$). Le second groupe de pics ($v^+ = 7 - 8$) pourrait provenir de la résonance avec l'état C $^1\Pi_u$. Pour toutes les distributions jusqu'à $3,9 \cdot 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, les mêmes états interviennent mais sont déplacés par le champ, faisant évoluer les niveaux vibrationnels peuplés. Le recouvrement optimal des fonctions d'ondes des différents états impliqués doit aussi être pris en compte pour expliquer les populations observées. Pour des éclairagements supérieurs à $3,9 \cdot 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, les résonances ont lieu principalement avec l'état C $^1\Pi_u$. Le second groupe de pics disparaît quasiment avec la fermeture des canaux d'ionisation des niveaux de vibration plus élevés.

L'absence quasi-totale des niveaux $v^+ = 3 - 4$ à ces éclairagements peut être expliquée par la dissociation à un photon (voir section 3.4.1). L'absorption d'un quantum d'énergie permet à H_2^+ dans un de ces deux niveaux d'atteindre l'état dissociatif $2p\sigma_u$. Ils disparaissent dans le continuum et ne peuvent plus être observés dans nos spectres. La survie des niveaux supérieurs ne s'explique que dans l'image des états habillés et s'identifie au processus de "bond hardening".

Les populations vibrationnelles obtenues à 267 nm sont complexes et dépendent fortement des résonances dues à la structure électronique de la molécule. La dynamique de la transition doit être prise en compte pour interpréter correctement ces spectres. Nous pouvons voir ici que les résonances offrent des possibilités de sélection des niveaux vibrationnels. A $5,6 \cdot 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$, le niveau $v^+ = 2$ domine largement et à $6,4 \cdot 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$, c'est $v^+ = 1$. Cependant la proportion d'ions créés dans d'autres états vibrationnels est trop importante pour pouvoir utiliser ces ions dans des expériences où un seul niveau est souhaité. Le choix de cette

longueur d'onde n'est donc pas le plus judicieux. Le problème vient aussi du grand nombre d'états intermédiaires qui peuvent entrer en résonance. Ils rendent les spectres trop compliqués pour être exploitables.

Chapitre 5

Ionisation à 400 nm

Une autre longueur d'onde s'avère nettement plus judicieuse que 267 nm. Il s'agit de la seconde harmonique d'un laser Ti :saphir, 400 nm. Cette longueur d'onde permet d'entrer en résonance avec l'état de Rydberg à double puits de potentiel E,F $1\Sigma_g^+$ (voir figure 1).

5.1 Transition REMPI via l'état EF $1\Sigma_g^+$

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'ionisation multiphotonique résonante via l'état intermédiaire E,F $1\Sigma_g^+$ de H_2 . Les règles de sélection qui gouvernent ce type de transitions multiphotoniques offrent en effet un bon moyen d'étudier les états de même symétrie ou de différente symétrie à celle de l'état fondamental en fonction du nombre, pair ou impair, de photons absorbés. Dans le cas présent, un nombre pair de photons est nécessaire pour atteindre l'état E,F de symétrie identique à celle de l'état fondamental de H_2 X $1\Sigma_g^+$.

S.L. Anderson *et al.* [4] se sont tout d'abord intéressés à la transition à $(2+1)$ photons via $v_E = 1, 2$ ou 3 et pour $J_E = 0$ ou 1. Deux raisons motivent le choix de cet état de Rydberg comme état intermédiaire : d'une part, la présence du double puits de potentiel qui peut mener à différentes voies d'ionisation, d'autre part, ce processus résonant à $(2+1)$ photons est commode pour déterminer la population interne de H_2 . Ils ont mesuré les distributions en énergie et angulaire des photoélectrons produits par cette transition REMPI. Bien que l'énergie apportée dans le processus d'ionisation soit suffisante pour peupler tous les niveaux vibrationnels de H_2^+ et même pour dissocier la molécule, les transitions $v_+ = v_E$ sont les plus favorables comme attendu du principe de Franck-Condon. Mais en comparant leurs résultats aux calculs des facteurs de Franck-Condon, ils constatent que ces derniers surestiment la variation

avec v^+ et ne reproduisent pas exactement les populations mesurées. La transition électronique entre l'état fondamental et l'état E,F dépend ici aussi de la distance internucléaire.

En 1986, C. Cornaggia *et al.* [26] se penchaient sur la transition à $(4 + 1)$ photons via les niveaux $v_E = 1, 2, 3$ pour des éclaircissements de l'ordre de $10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Ce processus a été examiné par spectroscopie des photoions et des photoélectrons. Ils remarquèrent une production significative de protons dont le taux augmente avec le nombre quantique de vibration v_E . Deux mécanismes peuvent mener à la formation de ces protons. Le premier est la photodissociation de H_2^+ et le deuxième est la dissociation de la molécule neutre excitée dans l'état E,F suivie de l'ionisation des fragments neutres. Ils constatèrent dans le spectre de photoélectrons que le pic dominant correspond à l'ionisation à 5 photons de H_2 vers les niveaux vibrationnels $v_+ = v_E$ de l'ion H_2^+ . Aucun pic ne semble provenir d'atomes H ionisés. Le premier mécanisme est à l'origine des protons observés. En comparant les résultats obtenus à $3 \cdot 10^{11}$ et à $7 \cdot 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$, ils ont pu voir qu'à plus haut éclaircissement, la molécule neutre absorbe un photon supplémentaire au dessus du potentiel d'ionisation. Ce processus à 6 photons ne suit pas le principe de Franck-Condon contrairement à la transition à 5 photons.

L'expérience a ensuite été réalisée pour l'ionisation de H_2 via le niveau $v_E = 0$ [77]. Une résonance à $(4 + 2)$ photons est ici nécessaire pour atteindre le niveau fondamental de H_2^+ . Le spectre de photoélectrons pour des éclaircissements de 1 à $3 \cdot 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ présente deux pics principaux pour les niveaux $v^+ = 0$ et $v^+ = 2$. Le premier correspond à la résonance avec le niveau $v_E = 0$ de l'état E,F et le second pourrait provenir d'une quasi-résonance à 5 photons avec les états de Rydberg $5p\sigma$, $v = 2$, $J = 1, 2$. Pour des éclaircissements plus importants, la transition nécessite 7 photons. Le niveau $v^+ = 0$ domine le spectre de photoélectrons.

En 1989, E. Xu *et al.* [126] reviennent sur la transition à $(2 + 1)$ photons mais pour les niveaux vibrationnels $v_{E,F} = 3 - 9$. Certains de ces niveaux se trouvent au fond du puits E, d'autres s'étendent sur les deux puits. Deux processus d'ionisation peuvent se produire, l'un direct, le second indirect via l'état dissociatif autoionisant $^1\Sigma_u^+$ (voir figure 1 de l'introduction). L'importance d'un processus par rapport à l'autre dépend de la localisation de la fonction d'onde dans le puits E ou F et donc de la distance R entre les noyaux. Le premier mécanisme d'ionisation est supposé répondre au principe de Franck-Condon, mais pas le second. Ils ont mesuré et calculé les spectres de photoélectrons afin de déterminer la part de chaque processus d'ionisation.

Toutes ces expériences montrent qu'en choisissant bien l'énergie des photons qui vont assurer la transition REMPI via l'état E,F, H_2^+ peut

être préparé dans un niveau vibrationnel spécifique. Le dispositif expérimental présenté dans la première partie nous a permis de vérifier quelle est la population vibrationnelle créée par ionisation de H_2 à 400 nm. Cependant, les éclaircissements que nous utilisons sont plus forts que dans toutes les expériences présentées ci-dessus. Or, le déplacement radiatif des niveaux peut perturber les résonances.

C. Schellhammer *et al.* [99] ont tenu compte du déplacement radiatif dans l'interprétation des résultats qu'ils ont obtenu en étudiant l'ionisation de H_2 à 389 nm. Ils supposent ce déplacement égal au déplacement pondéromoteur dans le cas des états de Rydberg. Le spectre de photoélectrons obtenu pour un éclaircissement de $5.10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ montre une dominance des niveaux $v^+ = 0, 1, 2$. Une résonance à (4+1) photons avec le niveau $v_E = 2$ de l'état E,F y était attendue car le déplacement pondéromoteur y est négligeable. L'ionisation directe à 5 photons ne peut en fait être séparée du processus REMPI. Pour des éclaircissements plus importants, le canal à 5 photons se ferme et le niveau $v_E = 1$ devrait entrer en résonance de par le déplacement radiatif. Cependant, des résonances à (5+1) photons vont avoir lieu avec différents états de Rydberg. Malheureusement leur méthode de mesure ne permet pas de distinguer les niveaux vibrationnels de l'ion moléculaire mais seulement le nombre quantique principal de l'état de Rydberg. Ce genre de limitation n'apparaît pas dans notre système de mesure.

5.2 Mesure des populations vibrationnelles

Un grand nombre de données ont été récoltées lors des différentes campagnes de mesures effectuées à Saclay et à Aarhus sur le dispositif portable basé sur l'échange de charge dissociatif. Les populations vibrationnelles de H_2^+ produites par ionisation à 400 nm, la deuxième harmonique du laser Ti :saphir, sont présentées à la figure 5.1 pour différents éclaircissements. Les distributions de $0,21.10^{14}$ à $0,7.10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ et à $1,2.10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ ont été mesurées à Saclay, les autres, à Aarhus.

Pour des éclaircissements élevés, nous obtenons le même type de distributions que celles que l'on peut mesurer à plus grande longueur d'onde (voir référence [40]). En effet, nous nous trouvons ici dans le domaine d'ionisation par effet tunnel dont les distributions sont en principe indépendantes de la longueur d'onde. Elles sont différentes de celles prédites par le principe de Franck-Condon. L'état le plus peuplé est $v^+ = 0$ pour un éclaircissement de $4,5.10^{14}$ ou de $3,1.10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. Pour les éclaircissements un peu plus faibles, le niveau $v^+ = 1$ commence à dominer. Ces distributions ont des populations qui s'étendent jusqu'à $v^+ = 3$. Pour des

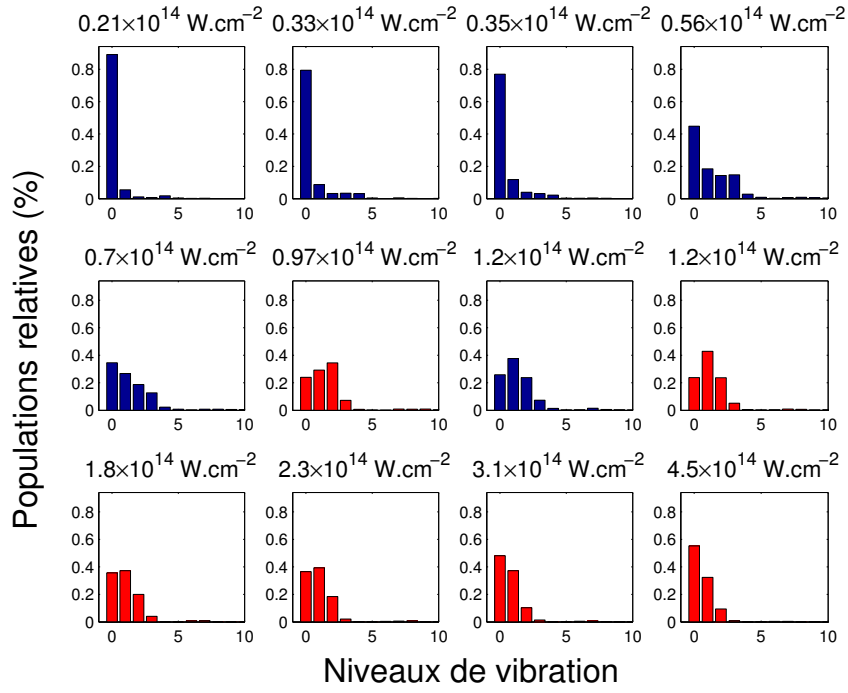


FIG. 5.1 – Populations vibrationnelles de H_2^+ produit par ionisation en champ laser intense à 400 nm pour une polarisation linéaire et différents éclaircissements.

états $v^+ > 3$, elles sont négligeables. La distribution attendue dans le cas de l'approximation de Condon devrait s'étendre de $v^+ = 0$ à $v^+ = 18$ avec un maximum en $v^+ = 2$. En principe, lorsque l'intensité du laser augmente, la distribution devrait ressembler de plus en plus à celle de Franck-Condon. Ce n'est pas le cas ici, car pour de forts éclaircissements, un autre processus entre en compétition : la dissociation. Notre dispositif ne permet de mesurer que les niveaux vibrationnels subsistant après l'interaction avec le laser. Or, les courbes de potentiel de H_2^+ ne peuvent supporter qu'un nombre limité de niveaux vibrationnels à haute intensité, du fait du "bond softening".

Si l'on regarde le paramètre de Keldysh, on se rend compte qu'on se situe en fait à une longueur d'onde de transition entre le régime à "effet tunnel" (éclaircissements élevés) et celui de l'ionisation multiphotonique (éclaircissements faibles). La distribution à $0,97.10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ en est l'illustration. Elle ne ressemble en rien aux autres peut-être parce qu'elle se situe juste entre les deux régimes d'ionisation. Les trois premiers niveaux proviennent éventuellement d'une résonance ou d'une fermeture de canaux [58].

Pour de faibles éclaircissements, il n'y a presque que l'état $v^+ = 0$ qui soit peuplé. Dans la distribution à $0,21.10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, 89% des molécules se trouvent dans $v^+ = 0$. La dominance de ce niveau doit être due à une résonance à quatre photons avec le niveau $v_E = 0$ du premier puits de potentiel de l'état intermédiaire E, F $^1\Sigma_g^+$ qui a la bonne symétrie. Ensuite, un photon supplémentaire permet d'ioniser la molécule principalement dans le niveau $v^+ = 0$ de H_2^+ en raison du caractère de Rydberg de l'état E $^1\Sigma_g^+$. Ceci n'est possible qu'en régime femtoseconde du fait de la plus grande largeur spectrale. La fréquence de résonance avec $v_E = 0$ se situe en effet sous le seuil d'ionisation de ce niveau. Une autre interprétation de la dominance de $v^+ = 0$ prend en compte le nombre de photons nécessaires pour effectuer la transition, via la fermeture de canaux due au déplacement radiatif des niveaux d'énergie de H_2^+ . Cinq photons permettent d'atteindre $v^+ = 0$ alors que 6 sont nécessaires pour des niveaux vibrationnels plus élevés. Le niveau $v^+ = 0$ est alors plus facilement peuplé que les autres.

Il est difficile de déterminer quelle est la meilleure interprétation. Nous aurions pu nous faire une idée si nous avions eu accès à une longueur d'onde de 393 nm. Elle permet d'effectuer une transition REMPI à (4+1) photons avec le niveau $v_E = 1$ de l'état E $^1\Sigma_g^+$, donnant accès aux deux premiers niveaux vibrationnels de H_2^+ . Si c'est la première interprétation qui prévaut, nous aurions pu observer la dominance de $v^+ = 1$. Dans le cas contraire, la population devrait se répartir sur les deux premiers niveaux dans une certaine proportion dépendant des facteurs de Franck-

Condon et de l'énergie emportée par l'électron. En théorie, le laser mis à notre disposition à l'université d'Aarhus au Danemark pouvait nous fournir une longueur d'onde de 393 nm. En pratique, elle fut impossible à obtenir malgré des essais acharnés. Cette question doit encore être examinée.

A. Saenz [95, 96] a proposé un modèle théorique qui se place dans le régime d'ionisation par effet tunnel et n'est donc valable que pour un paramètre de Keldysh petit devant 1. Le champ peut être traité comme un champ quasi-statique. La longueur d'onde n'entre en compte que pour le calcul du paramètre de Keldysh. Une particularité du modèle est qu'il prend en compte la dépendance du taux d'ionisation avec la distance internucléaire. Il se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer et considère donc des transitions verticales. Mais comme nous l'avons mentionné à la section 3.2.1, l'ionisation n'a pas pour autant lieu depuis la distance internucléaire d'équilibre. Elle sera favorisée pour des distances plus grandes ce qui va déplacer la distribution vers les niveaux vibrationnels les plus bas. Plus l'éclairement augmente, moins le taux de transition varie avec la distance internucléaire (voir figure 5.2). La distribution se rapproche alors de plus en plus de celle décrite par l'approximation de Franck-Condon. La dissociation des molécules est aussi prise en compte dans le modèle. Si son axe est parallèle à la polarisation du laser, un certain nombre de niveaux vibrationnels va se dissocier. Ce n'est pas le cas pour une orientation perpendiculaire.

Une comparaison [40] des résultats à 400 nm avec ce modèle montre que celui-ci offre une description correcte mais ne peut expliquer les structures fines observées. Elles sont dues au déplacement radiatif qui a un effet sur le nombre de photons nécessaires à la transition. Un autre modèle proposé par T. Kjeldsen et L. Madsen [56, 57, 58], qui prend en compte le nombre de photons absorbés, offre une meilleure description de l'évolution des populations vibrationnelles en fonction de l'éclairement. Il traite l'ionisation via l'approximation du champ fort et prend en compte la fermeture de canaux suite au déplacement radiatif des niveaux d'énergie. Ce modèle ne prend pas en considération la structure de la molécule et les résonances possibles mais uniquement les états initiaux et finaux. De même, la dissociation n'est pas évoquée. Ces deux modèles n'expliquent pas tout car une résonance dans la transition peut influencer certains résultats. Elle est malheureusement difficile à caractériser puisque l'énergie des différents niveaux électroniques de la molécule va être modifiée par le déplacement radiatif faisant apparaître des couplages entre états. La résolution complète de l'équation de Schrödinger dépendante du temps permettrait de comprendre l'influence des résonances mais vu le nombre de photons impliqués dans la transi-

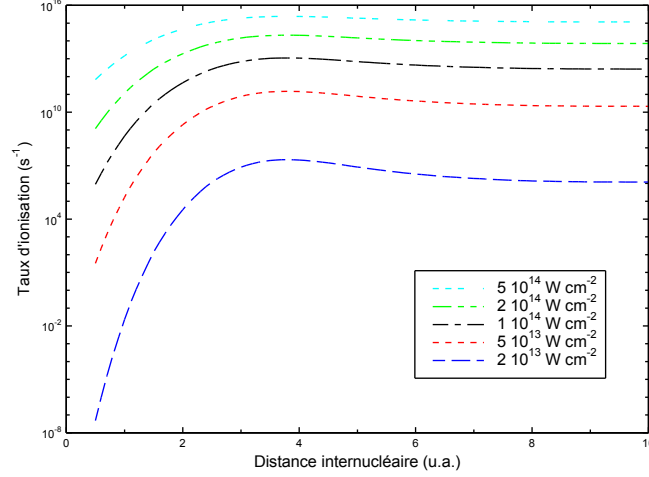


FIG. 5.2 – Taux de transition ADK dépendant de la distance internucléaire pour différents éclaircements.

tion, les théoriciens ne peuvent résoudre ce calcul. Pour résumer, dans le régime intermédiaire, l'éclaircissement est suffisamment important pour pouvoir négliger la structure électronique de la molécule mais l'approximation quasi-statique n'est pas valable car la longueur d'onde est trop petite. Le nombre de photons qui intervient dans la transition doit être pris en compte. À faibles éclaircissements, il convient de prendre en compte les résonances avec des niveaux intermédiaires.

Ces résultats offrent d'intéressantes perspectives pour la préparation par laser d'ions moléculaires dans des niveaux vibrationnels sélectionnés. Nous pouvons voir qu'il est possible de préparer des ions moléculaires dans un seul niveau vibrationnel et de faible excitation de surcroît. En effet, à $0,21 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, H_2^+ se trouve presque à 90% dans le niveau $v^+ = 0$ ce qui est précisément ce que nous souhaitons obtenir afin de s'affranchir dans certaines expériences de la contribution des autres niveaux. La longueur d'onde de 400 nm semble donc bien convenir à la préparation d'ions moléculaires dans un niveau vibrationnel bien précis et de faible excitation. L'inconvénient majeur dans ce cas est la très grande sensibilité de la population vibrationnelle à l'éclaircissement du laser. À la moindre petite variation, la distribution vibrationnelle peut changer drastiquement. Il nous faut choisir une autre longueur d'onde qui permette de garder la même distribution quel que soit l'éclaircissement. Il est cependant possible de s'affranchir des variations en utilisant un laser

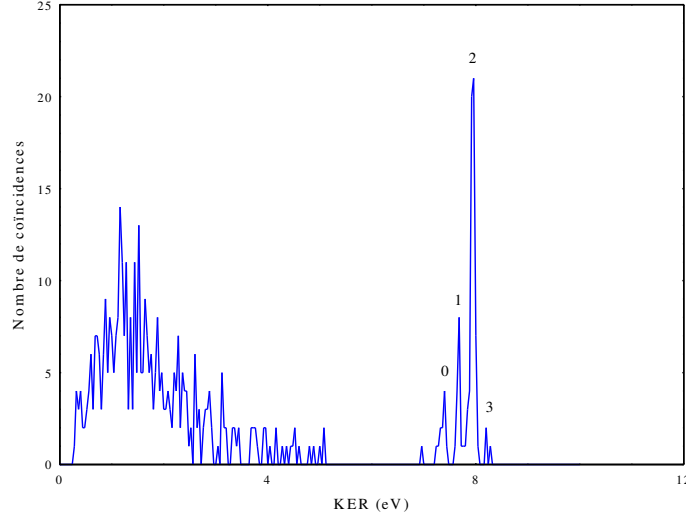


FIG. 5.3 – Spectre d'énergie cinétique libérée de H_2^+ produit par ionisation en champ laser intense à 380 nm.

avec des impulsions nanosecondes, comme l'ont montré Cornaggia *et al.* [26], car on évite le déplacement pondéromoteur des états d'énergie et la largeur spectrale est plus faible. Cela demande cependant un éclaircissement très important ($> 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$). En effet, l'efficacité de la transition varie comme l'intensité exposant le nombre de photons impliqués. Il faudra donc un éclaircissement plus élevé pour la transition à $(4 + 1)$ photons via l'état E,F que pour une transition à, par exemple, $(3 + 1)$ photons via l'état C $^1\Pi_u$.

Un essai de production de H_2^+ dans l'état $v^+ = 3$ par ionisation à 380 nm a été entrepris. Cette longueur d'onde a été obtenue au moyen du laser Nd :YAG et d'un cristal mélangeur. La transition se fait à $(4 + 1)$ photons via le niveau $v_E = 3$ de l'état E,F [26]. Cette tentative ne s'avère pas très fructueuse (voir figure 5.3). Le niveau $v^+ = 3$ est très peu peuplé. La population se concentre principalement dans $v^+ = 2$ et dans les niveaux inférieurs. L'explication vient de la section efficace de photodissociation à 380 nm qui est très élevée pour le niveau vibrationnel convoité : $7,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. $v^+ = 3$ ne peut être observé car il est simplement dissocié par absorption d'un photon supplémentaire (voir section 3.4.1). Pour un faisceau laser d'une énergie de 25 mJ et un waist de 50 μm , la probabilité de survie est seulement de 3%.

Avec un éclairage plus élevé, la photodissociation des ions moléculaires sera encore plus importante. Un laser d'impulsions nanosecondes permet d'éviter les variations de population mais en contrepartie, nous serons gênés par la dissociation. Cet essai n'étant pas très concluant, nous nous sommes tournés vers une autre transition.

Chapitre 6

L'état C $^1\Pi_u$

Dans les chapitres précédents, nous avons pu voir l'effet de résonances avec des états intermédiaires excités de la molécule sur les populations vibrationnelles ainsi créées. Ces études ont montré qu'il est possible de produire des ions moléculaires dans un état d'excitation vibrationnelle bien précis. En ionisant H_2 à 400 nm et à faible éclairage, l'état $v^+ = 0$ domine en partie grâce à une résonance à 4 photons avec le niveau $v_E = 0$ de l'état E, F $^1\Sigma_g^+$. La difficulté majeure en travaillant à cette longueur d'onde est l'extrême sensibilité de la population vibrationnelle à l'éclairage du laser. Si celui-ci est trop important, la population se redistribue sur plusieurs niveaux vibrationnels différents. Or, c'est ce que nous voulons éviter à tout prix. Les expériences que nous souhaitons réaliser nécessitent la production des ions presque exclusivement dans l'état $v^+ = 1$ ou $v^+ = 0$ pour s'affranchir de la contribution des niveaux vibrationnels plus élevés. La sélection des niveaux de H_2^+ peut se faire en ionisant la molécule d'hydrogène via un autre état à caractère de Rydberg, C $^1\Pi_u$ (voir figure 6.1), à une longueur d'onde de 300 nm :

$$\begin{aligned} H_2(v'') + 3h\nu(300nm) &\rightarrow H_2(C^1\Pi_u, v') \\ H_2(C^1\Pi_u, v') + 1h\nu &\rightarrow H_2^+(v^+) + e^- \end{aligned} \quad (6.1)$$

Cette transition à $(3 + 1)$ photons va nous permettre de "choisir" le niveau vibrationnel de H_2^+ entre $v^+ = 0$ et 3 en variant légèrement la longueur d'onde autour de ces 300 nm. L'état C $^1\Pi_u$ est l'état le plus bas de la série de Rydberg $^1\Pi_u$ convergeant vers $H_2^+ X^2\Sigma_g^+$.

Un rapide calcul nous donne les longueurs d'onde λ qu'il nous faudra utiliser pour atteindre successivement les différents niveaux vibrationnels de l'état C $^1\Pi_u$. Nous savons que

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar c}{\Delta E} n \quad (6.2)$$

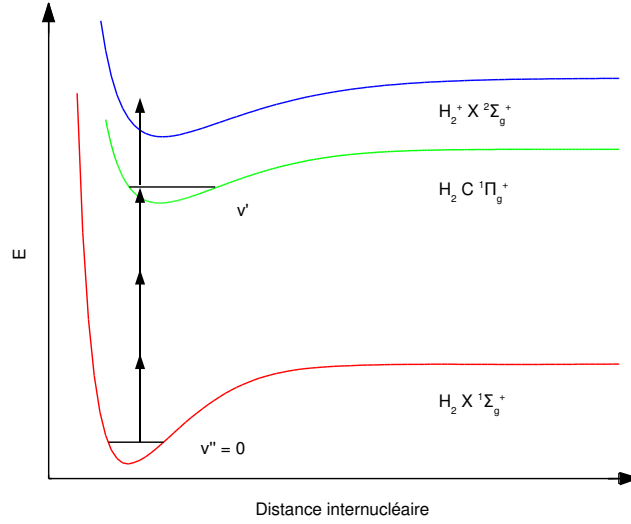


FIG. 6.1 – Transition à $(3 + 1)$ photons depuis le niveau vibrationnel $v'' = 0$ de l'état fondamental de H_2 jusqu'à l'état fondamental de H_2^+ .

où ΔE est la différence d'énergie entre le niveau $v'' = 0$ de l'état fondamental de H_2 et le niveau vibrationnel convoité de l'état $C^1\Pi_u$ et n , le nombre de photons qui vont assurer la transition. Le tableau 6.1 reprend les différentes longueurs d'onde calculées pour les 6 premiers niveaux vibrationnels dans le cas d'une ionisation au moyen de trois photons.

6.1 Études de la photoionisation de H_2 et D_2

Les travaux de S.T. Pratt, P.M. Dehmer et J.L. Dehmer [90, 91, 79, 92] à propos de la photoionisation de l'état $C^1\Pi_u$ de H_2 ou D_2 nous confirment que ce choix de longueur d'onde doit être le bon.

Dans le premier article [90], ils ont mesuré le spectre de photoélectrons de $H_2 C^1\Pi_u$, $v' = 0 - 4$, $J = 1$ préparé par excitation multiphotonique. Dans l'introduction, les auteurs nous annoncent déjà qu'il est possible de préparer des ions moléculaires dans un état vibrationnel sélectionné par ionisation multiphotonique via un état intermédiaire de Rydberg. Les niveaux de vibration sont conservés par le principe de Franck-Condon qui régit l'ionisation. Un premier résultat qui nous sera très utile pour trouver facilement les résonances est le spectre d'ionisation multiphotonique (voir figure 6.2). Il est obtenu en enregistrant le

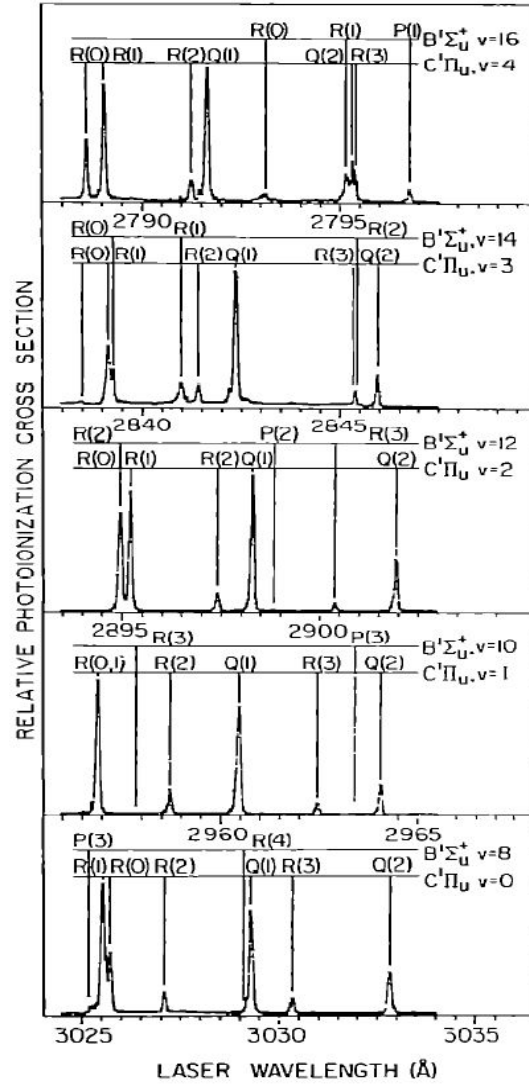


FIG. 6.2 – Section efficace relative d'ionisation multiphotonique pour la production de H_2^+ via une résonance à 3 photons avec l'état $C\ ^1\Pi_u$, $v' = 0 - 4$, issue de la référence [90].

v'	ΔE	λ (nm)
0	12,293	302,5
1	12,579	295,7
2	12,848	289,5
3	13,101	283,9
4	13,338	278,8
5	13,559	274,3

TAB. 6.1 – Calcul de la longueur d'onde nécessaire pour atteindre différents niveaux vibrationnels de l'état $C^1\Pi_u$ pour $n = 3$. La colonne du milieu reprend les différences d'énergie entre ces niveaux et le niveau fondamental de H_2 .

signal d'ions H_2^+ en fonction de la longueur d'onde du laser. D'après les règles de sélection à trois photons, 7 transitions rotationnelles sont permises : N, O, P, Q, R, S, T correspondant respectivement à $\Delta J = -3$ à $+3$. Ils n'observent cependant que les transitions P, Q et R pour chaque niveau de vibration.

Un second résultat présenté dans cet article est le spectre de photoélectrons de H_2 mesuré à la longueur d'onde de transition résonante à 3 photons $C^1\Pi_u, v' = 0 - 4 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v'' = 0, Q(1)$ (voir figure 6.3). On y voit la dominance des transitions du type v^+ ($X^2\Sigma_g^+ = v'$ ($C^1\Pi_u$), ce qui confirme la sélectivité de ce processus. Ces résultats présentent un accord quantitatif assez pauvre avec les prédictions théoriques. Les causes les plus probables de cette déviation sont la dépendance en énergie cinétique et en distance internucléaire des éléments de matrice de transition électronique, la dépendance en v^+ de la distribution angulaire de photoélectrons et des résonances accidentelles à 4 photons avec un état autoionisant.

Par la suite, la résolution de leurs spectres de photoélectrons devint suffisamment bonne pour observer la structure rotationnelle des ions [91, 79]. Ceci nous informe que non seulement les molécules peuvent être préparées dans des états vibrationnels sélectionnés, mais également dans des niveaux de rotation contrôlés. Les règles de sélection rotationnelle pour l'ionisation à $(3 + 1)$ photons de $H_2 X^1\Sigma_g^+$ via l'état $C^1\Pi_u$ y sont discutées. Elles se placent dans le cas (d) de Hund qui considère que le photoélectron est complètement découplé de l'axe de la molécule [54]. Le schéma 6.4 issu de ces deux articles [91, 79] présente les transitions permises dans ce cas particulier. Sur base des considérations de parité, ils nous disent que les fonctions d'onde sortantes doivent être paires. C'est pourquoi, ils n'ont considéré que les ondes s et d. La figure 6.4 montre les

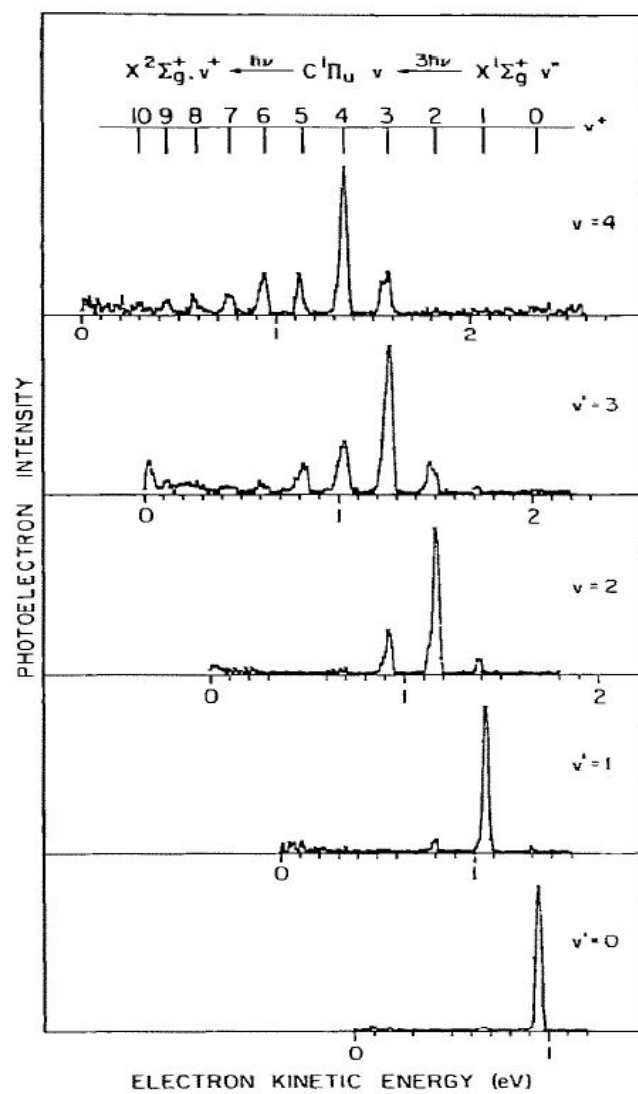


FIG. 6.3 – Spectre de photoélectrons de H_2 de la transition résonante à 3 photons $C\ 1\Pi_u, v' = 0 - 4 \leftarrow X\ 1\Sigma_g^+, v'' = 0$, Q(1) [90].

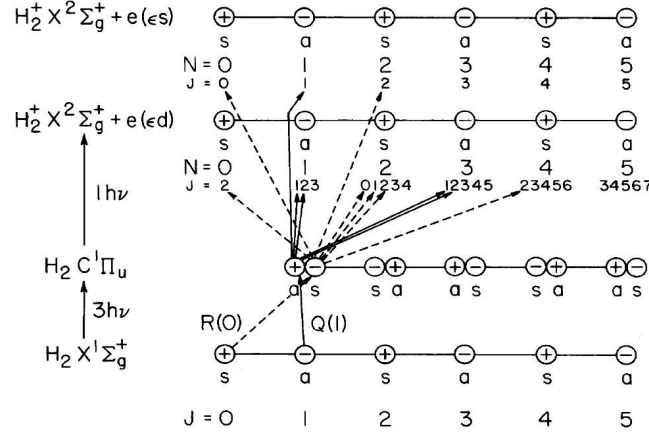


FIG. 6.4 – Schéma des transitions permises pour l'ionisation à $(3+1)$ photons de H_2 via l'état $C^1\Pi_u$. Le continuum d'ionisation est décrit dans le cas (d) de Hund. Copie de la figure 4 de [91] et 5 de [79].

chemins d'ionisation possibles pour les transitions $R(0)$ et $Q(1)$ donnant accès respectivement aux composantes Π^+ ou Π^- de l'état intermédiaire $C^1\Pi_u$. D'après les règles de sélection de l'ionisation à un photon, à savoir :

- $\Delta J = 0, \pm 1$,
- la symétrie sur le spin nucléaire $s \leftrightarrow s$, $a \leftrightarrow a$ et $s \leftrightarrow a$,
- la parité totale $+$ $\leftrightarrow$ $-$, $+$ $\leftrightarrow$ $+$ et $- \leftrightarrow -$,
- la parité électronique $u \leftrightarrow g$, $g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$,

la photoionisation via les composantes Π^+ ou Π^- de l'état $C^1\Pi_u$ donne des ensembles différents de niveaux rotationnels de H_2^+ . Les spectres de photoélectrons ont confirmé cette affirmation.

La figure 6.5 nous montre la structure rotationnelle observée pour la transition $Q(1)$ via les différents niveaux de vibration v' de l'état $C^1\Pi_u$. Nous pouvons voir que pour les niveaux vibrationnels les plus bas, les ions sont créés majoritairement dans $N^+ = 1$ et en faible proportion dans $N^+ = 3$. La sélection rotationnelle est donc aussi excellente. Pour les niveaux vibrationnels plus élevés les spectres se complexifient.

La figure 6.6 nous montre les spectres mesurés pour les transitions $Q(2)$ et $R(3)$ via $v' = 0$, à gauche et pour les transitions $Q(2)$ et $R(2)$ via $v' = 1$, à droite. Dans les deux cas, pour les transitions $Q(2)$, le pic

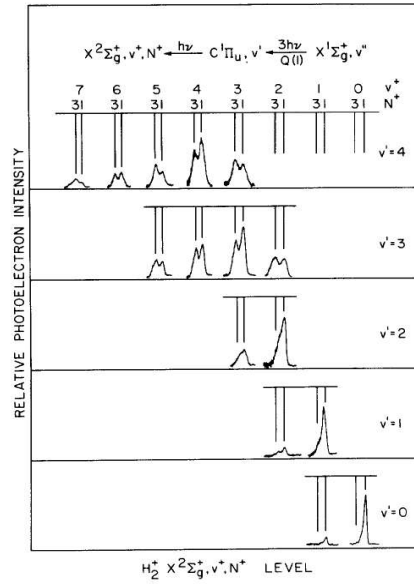


FIG. 6.5 – Spectres de photoélectrons mesurés à la longueur d'onde de la transition résonante à 3 photons H₂ C ¹Π_u, v' ← X ¹Σ_g⁺, v'' = 0, Q(1) [79].

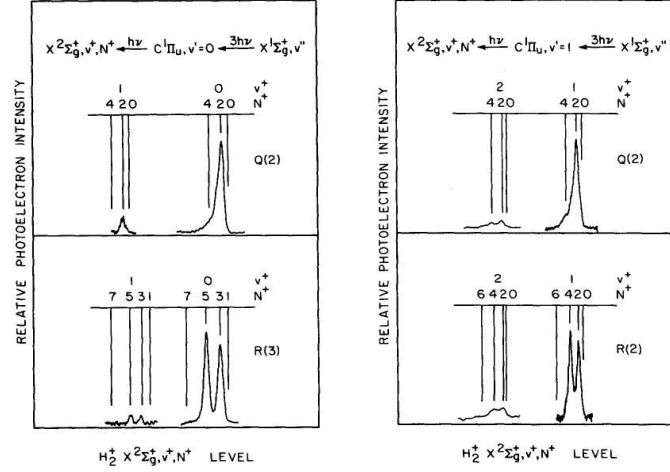


FIG. 6.6 – Spectres de photoélectrons mesurés à la longueur d'onde de la transition résonante à 3 photons $H_2^+ C^1\Pi_u, v' = 0 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$, Q(2) et R(3) (à gauche) et $H_2^+ C^1\Pi_u, v' = 1 \leftarrow X^1\Sigma_g^+, v'' = 0$, Q(2) et R(2) (à droite) [79].

domine pour $N^+ = 2$. En choisissant soigneusement la longueur d'onde et donc la transition, nous pourrions atteindre des niveaux rotationnels bas et sélectionnés.

Au vu de ces résultats, nous avons choisi cette transition REMPI via l'état $C^1\Pi_u$ pour produire nos ions dans un état rovibrationnel sélectionné. Cependant, ce choix n'est sans doute pas suffisant pour atteindre l'objectif que nous nous sommes fixé. En effet, le déplacement pondéromoteur risque de perturber la sélectivité rotationnelle de ce processus REMPI. Les éclaircissements fournis par notre laser, nécessaires pour obtenir un faisceau d'ions, sont nettement plus importants que ceux utilisés par S.T. Pratt *et al.*

Comme pour la neutralisation de H_2^+ dans l'état $c^3\Pi_u$ (voir sous-section 2.3.3), c'est le caractère de Rydberg l'état $C^1\Pi_u$ qui nous permet de conserver le niveau rovibrationnel atteint lors de la transition entre cet état et l'état fondamental de H_2^+ . Le fait que les courbes de potentiel de ces deux états soient en première approximation parallèles, nous permet d'avoir une très bonne sélection des niveaux rovibrationnels. Cependant, comme dans le cas de la neutralisation, la matrice des facteurs de Franck-Condon, en considérant l'opérateur de transition comme indépendant de la distance internucléaire, perd son caractère diagonal au fur et à mesure

	C $^1\Pi_u$													
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H $_2^+$	0	.9892	.0108											
	1	.0105	.9670	.0225										
	2	.0003	.0212	.9435	.0349									
	3		.0010	.0317	.9199	.0472	.0002							
	4			.0021	.0411	.8976	.0588	.0004						
	5			.0002	.0036	.0487	.8783	.0682	.0010					
	6				.0004	.0056	.0533	.8648	.0736	.0023				
	7					.0007	.0079	.0538	.8602	.0723	.0050			
	8						.0012	.0104	.0488	.8677	.0613	.0098	.0006	
	9						.0002	.0019	.0128	.0377	.8896	.0384	.0166	.0024
	10							.0004	.0027	.0149	.0208	.9216	.0088	.0199
	11								.0007	.0035	.0168	.0036	.9348	.0069
	12								.0002	.0010	.0042	.0194	.0061	.8270
	13									.0003	.0014	.0043	.0268	.0830
	14										.0005	.0017	.0033	.0579
	15										.0002	.0007	.0017	.0005
	16											.0003	.0008	.0015
	17												.0003	.0006
18													.0002	

TAB. 6.2 – Matrice des facteurs de Franck-Condon calculés par la méthode de Numerov avec les courbes de potentiels de L. Wolniewicz et K. Dressler [125].

que le nombre quantique de vibration augmente (voir tableau 6.2). Une contamination de la population par les niveaux voisins de celui recherché sera donc possible.

S.N. Dixit *et al.* [35] ont calculé les rapports de branchement de cette transition à $(3 + 1)$ photons via l'état $C^1\Pi_u$ en prenant en compte la dépendance en énergie et la distance internucléaire. Ils diffèrent significativement des facteurs de Franck-Condon. L'accord entre leurs résultats et les mesures de S.T. Pratt *et al.* [90] est malheureusement assez pauvre. Il n'existe, à ce jour, aucun calcul concluant du taux de transition entre les deux états qui prenne en compte la variation de la distance internucléaire.

Un autre effet qui pourrait gêner la bonne sélectivité de cette transition est la présence des états autoionisants de $H_2^1\Sigma_g^+(2p\sigma_u)^2$ et $1\Pi_g(2p\sigma_u\ 2p\pi_u)$. Le photon supplémentaire peut soit ioniser la molécule, soit l'exciter dans cet état doublement excité qui finit par s'autoioniser, ces deux processus étant susceptibles d'interférer. L'ionisation n'est alors pas directe et peut donner des distributions de population différentes de celle attendue d'après les facteurs de Franck-Condon. W.A. Chupka [18] donne cette explication, basée sur la présence d'une série d'états autoionisants, pour expliquer les anomalies observées dans les spectres de photoélectrons de S.T. Pratt *et al.* L'idée doit être gardée à l'esprit même si pour le moment, ses calculs ne sont pas probants.

6.2 Le niveau vibrationnel $v^+ = 1$

La sélection d'un état vibrationnel bien précis a pu être diagnostiquée au moyen de l'échange de charge dissociatif décrit dans la première partie. Les ions sont produits dans la source de ce dispositif expérimental au moyen du laser à colorant émettant autour de 600 nm puis doublé en fréquence pour obtenir une longueur d'onde proche de 300 nm (voir sous-section 2.1.2).

La figure 6.7 nous montre le spectre d'énergie cinétique libérée après l'échange de charge dissociatif de H_2^+ préparés avec une longueur d'onde de 295,89 nm. Deux caractéristiques de ce spectre nous informent que nous avons bien atteint $v^+ = 1$. La première est la position du pic très net que l'on peut observer. Il apparaît à une énergie de 7,6 eV qui correspond à celle du niveau $v^+ = 1$. Une faible proportion de $v^+ = 0$ est observable à une énergie de 7,3 eV. Jusqu'à présent, nous ne nous étions intéressés qu'à la partie discrète du spectre issue de la prédissociation rotationnelle (processus (c)) lors de l'échange de charge dissociatif (voir section 1.1). Dans ce cas-ci, la zone continue due aux processus (a) et

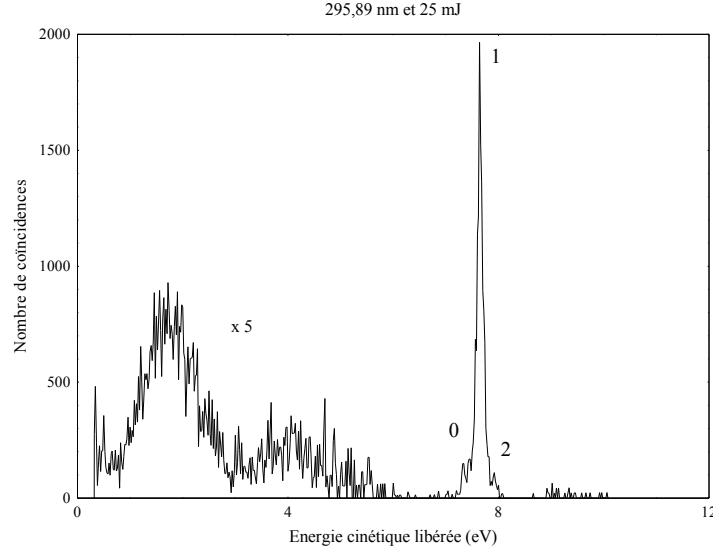


FIG. 6.7 – Spectre d'énergie cinétique libérée de H_2^+ produit par ionisation en champ laser intense à 295,89 nm et 25 mJ ($10^{11} \text{ W cm}^{-2}$).

(b) nous fournit aussi des renseignements. En effet, nous avons mentionné leur propension à refléter la densité de probabilité (carré de la fonction d'onde de vibration). Nous pouvons observer à la figure 6.7 une image de la densité de probabilité du niveau vibrationnel $v^+ = 1$. Nous avons donc bien produit H_2^+ presque exclusivement dans l'état $v^+ = 1$. Pour être précis, le tableau 6.3 nous donne la proportion d'ions créés dans chaque niveau vibrationnel : presque 90 % des ions sont dans l'état $v^+ = 1$, 8 % dans $v^+ = 0$ et le reste dans $v^+ = 2$ et 3. Ces résultats sont en accord avec les rapports de branchement vibrationnels pour la transition $H_2^+ X^2\Sigma_g^+, v^+ \leftarrow H_2 C^1\Pi_u, v'$ mesurés par M.A. O'Halloran *et al.* [79]. Le désaccord observé pour les niveaux 2 et 3 s'explique par la probabilité de photodissociation à ces longueurs d'onde. Nous en reparlerons par la suite. Reste à savoir si la population varie en fonction de certains facteurs comme l'éclairement du laser, la pression dans la source ou de petites variations de la longueur d'onde.

La population vibrationnelle de H_2^+ a été mesurée pour différents éclairements. Aucun effet significatif n'a été observé (voir tableau 6.4), nous obtenons les mêmes proportions et $v^+ = 1$ reste toujours le pic dominant. L'évolution du nombre absolu d'ions en fonction de l'énergie d'impulsion du laser a été enregistrée et montre un effet de saturation au

Niveaux vibrationnels	Population mesurée	Normalisation à $v^+ = 1$	M.A. O'Halloran [79]
0	$7,7 \pm 0,9$	$0,09 \pm 0,01$	0,09(2)
1	$87,6 \pm 1,1$	1,00	1,00
2	$3,8 \pm 0,9$	$0,04 \pm 0,01$	0,21(3)
3	$0,5 \pm 0,9$	$0,006 \pm 0,01$	0,06(2)

TAB. 6.3 – Estimation de la population (en %) des différents niveaux vibrationnels de H_2^+ ionisé à 295,5 nm et normalisation à $v^+ = 1$. Comparaison avec les rapports de branchement mesurés par M.A. O'Halloran *et al.* [79].

Énergie d'impulsion	Niveaux vibrationnels	Population mesurée
32 mJ :	0	$8,4 \pm 1,5$
	1	$87,2 \pm 1,8$
	2	$3,2 \pm 1,5$
15,5 mJ :	0	$9,71 \pm 1,9$
	1	$86,7 \pm 2,3$
	2	$3,4 \pm 1,9$
8 mJ :	0	$6,0 \pm 1,6$
	1	$90,8 \pm 1,9$
	2	$3,2 \pm 1,6$

TAB. 6.4 – Estimation de la population (en %) dans les différents niveaux vibrationnels de H_2^+ pour différentes énergies d'impulsion du laser.

dessus de 32 mJ ($1 \text{ mJ} \simeq 4.10^9 \text{ W cm}^{-2}$) (voir figure 6.8). La saturation se produit de manière logarithmique. A cause du profil gaussien du faisceau laser, le nombre d'ions dépend en effet du logarithme de l'intensité du laser (voir équation (5) de la référence [7]).

En ce qui concerne la longueur d'onde, nous avons effectué un balayage de 295 à 297 nm pour retrouver le même type de résultat que celui obtenu à la référence [90] (voir figure 6.2). Notre spectre, présenté à la figure 6.9, est légèrement décalé vers des longueurs d'onde plus petites et élargi par rapport au leur. Cet élargissement est dû au déplacement radiatif causé par le fort éclaircissement de notre laser. Ceux qu'utilisaient S.T. Pratt *et al.* étaient beaucoup plus faibles (de 200 à 500 μJ). Une conséquence de l'élargissement des pics est que la transition R(2) est

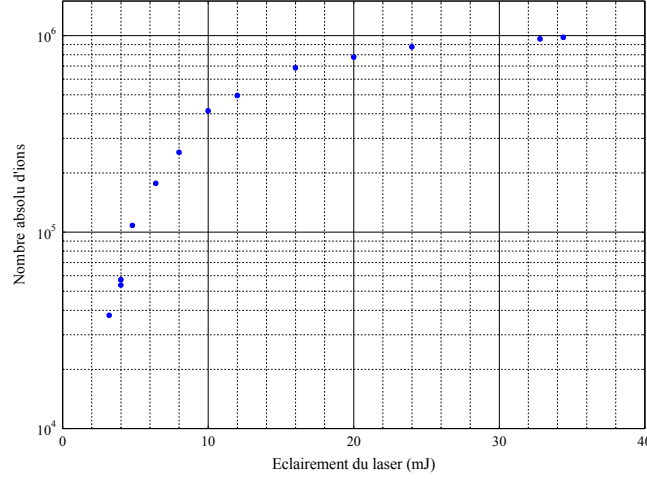


FIG. 6.8 – Évolution du nombre absolu d'ions en fonction de l'énergie d'impulsion du laser : saturation au dessus de 32 mJ.

noyée dans la queue de la transition Q(1). Il pourrait y avoir un mélange des différentes transitions et donc plusieurs niveaux rotationnels en même temps. Cette figure nous montre aussi les protons créés par le laser. En effet, une partie des ions moléculaires sont photodissociés (voir la section efficace de photodissociation présentée à la section 3.4.1).

Nous pouvons estimer la probabilité de survie des ions soumis à une longueur d'onde de 296 nm en fonction de leur niveau de vibration. La probabilité est donnée par la formule suivante :

$$P = e^{-\int \sigma \Phi dt} \quad (6.3)$$

où σ est la section efficace de photodissociation à la longueur d'onde utilisée et Φ le flux de photons. Et,

$$\int \Phi dt = \frac{E}{\pi \omega_0^2} \frac{1}{h\nu} \quad (6.4)$$

L'énergie du faisceau laser E vaut 25 mJ, le waist $\omega_0 = 50 \mu\text{m}$ et ν est la fréquence du laser. Pour 296 nm, $h\nu = 6,71 \cdot 10^{-19}$ J et donc $\int \Phi dt = 4,74 \cdot 10^{20}$ photons/cm². La probabilité de survie des ions préparés à 296 nm est reprise dans le tableau 6.5. Nous constatons que quasiment toute la population dans $v^+ = 0$ survit, environ 10 % des ions dans $v^+ = 1$ sont photodissociés ainsi que la totalité des 27% d'ions répartis entre les

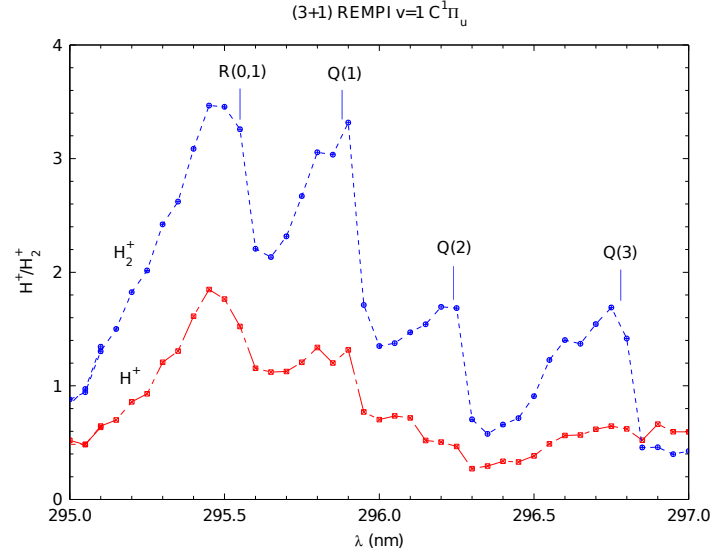


FIG. 6.9 – Production des ions H_2^+ et H^+ dans la source LISE en fonction de la longueur d'onde de 295 à 297 nm à l'éclairement maximal.

niveaux plus élevés (voir tableau 6.3). Cela correspond aux nombres de protons observés sur la figure 6.9.

Les populations vibrationnelles de H_2^+ ont été mesurées pour chaque longueur d'onde présentant un maximum dans le spectre de balayage. Elles correspondent toutes à une transition différente mais les résultats obtenus sont tous similaires (voir tableau 6.6). Le niveau $v^+ = 1$ domine quelle que soit la transition. La résolution de notre système de mesure n'est pas suffisante pour pouvoir observer les niveaux de rotation des ions moléculaires. Nous ne pouvons donc être sûr que de la sélectivité

Niveaux vibrationnels	σ (cm ²) à 296 nm	probabilité P de survie
0	$2,5 \cdot 10^{-25}$	0,999
1	$2,3 \cdot 10^{-22}$	0,897
2	$3,7 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$

TAB. 6.5 – Section efficace de photodissociation à 296 nm et probabilité de survie des ions présents dans différents niveaux vibrationnels et alignés sur la direction de polarisation.

Longueur d'onde	Niveaux vibrationnels	Population mesurée
295,5 nm	0	$7,9 \pm 2,0$
	1	$85,2 \pm 2,5$
	2	$5,2 \pm 2,7$
295,85 nm	0	$8,4 \pm 1,5$
	1	$85,9 \pm 1,9$
	2	$5,7 \pm 1,5$
296,2 nm	0	$8,5 \pm 1,8$
	1	$82,5 \pm 2,2$
	2	$6,4 \pm 2,1$
296,58 nm	0	$7,0 \pm 1,3$
	1	$88,9 \pm 1,6$
	2	$3,9 \pm 1,3$
296,78 nm	0	$9,4 \pm 2,0$
	1	$87,0 \pm 2,5$
	2	$3,6 \pm 2,0$

TAB. 6.6 – Estimation de la population (en %) dans les différents niveaux vibrationnels de H_2^+ pour différentes longueurs d'onde entre 295 et 297 nm.

vibrationnelle. Nous devons nous en contenter pour le moment.

6.3 Les autres niveaux vibrationnels

D'après les figures 6.2 et 6.3 issues de [90], nous devrions pouvoir sélectionner également les niveaux $v^+ = 0, 2, 3$ en choisissant correctement la longueur d'onde. La figure 6.10 nous montre les spectres d'énergie cinétique libérée mesurés à 302,35 nm, 295,5 nm, 289,65 nm et 283,8 nm correspondant successivement à $v' = 0, 1, 2$ et 3.

Les résultats obtenus ne sont pas du tout ceux attendus en ce qui concerne $v' = 2$ et $v' = 3$. A 302,35 nm, on a bien un pic principal à 7,3 eV et la partie continue du spectre ne montre qu'une bosse qui est l'image de la densité de probabilité de $v^+ = 0$. La population des différents niveaux est donnée dans le tableau 6.7. Par contre, à 289,65 nm, elle ne se concentre pas autour de 7,88 eV pour $v^+ = 2$ comme attendu mais autour de 7,6 eV. Les ions sont donc majoritairement créés dans l'état $v^+ = 1$ et un peu dans $v^+ = 0$. Leur nombre a également

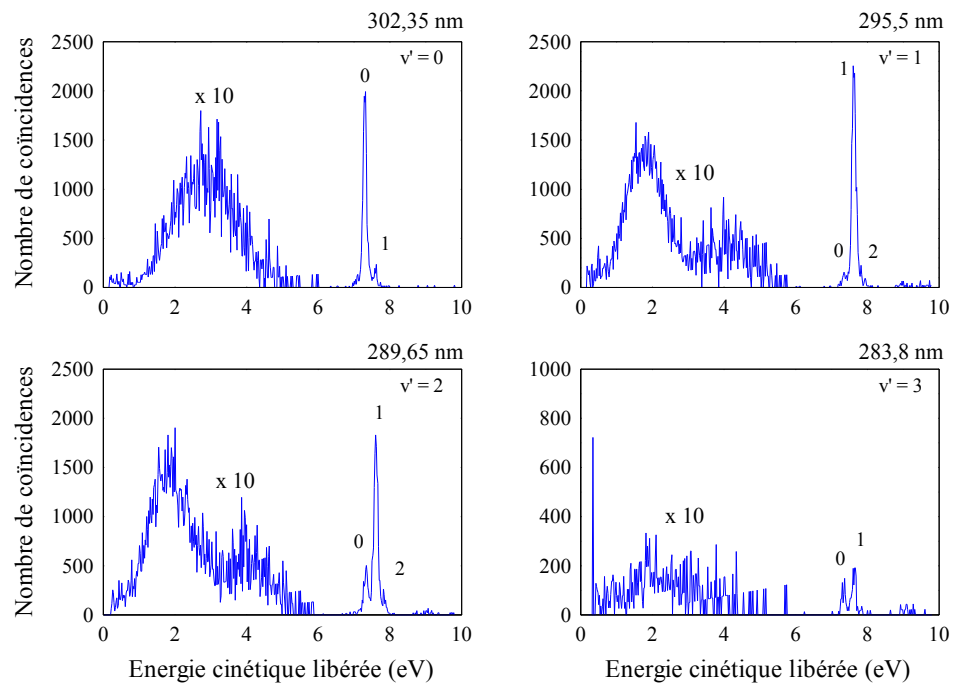


FIG. 6.10 – Spectres d'énergie cinétique libérée mesurés pour des ions préparés à différentes longueurs d'onde.

Niveaux vibrationnels	Population mesurée	Normalisation à $v^+ = 0$	M.A. O'Halloran [79]
0	$91 \pm 1,2$	1,00	1,00
1	$8,6 \pm 0,9$	$0,094 \pm 0,01$	0,10(2)
2	$0,4 \pm 0,9$	$0,004 \pm 0,01$	/

TAB. 6.7 – Estimation de la population (en %) des différents niveaux vibrationnels de H_2^+ ionisé à 302,35 nm et normalisation à $v^+ = 0$. Comparaison avec les rapports de branchement mesurés par M.A. O'Halloran *et al.* [79].

fortement décru. A 283,8 nm, c'est encore pire. Au lieu de $v^+ = 3$, tous les ions sont créés dans $v^+ = 0$ et 1. Nous avons même essayé de mesurer un spectre à 279 nm pour $v^+ = 4$, mais nous n'avions plus aucun signal sur les détecteurs. Nous pouvons aisément en comprendre la raison si nous reprenons la section efficace de photodissociation présentée à la section 3.4.1 et plus particulièrement pour une longueur d'onde autour de 300 nm (voir figure 6.11). Nous pouvons voir qu'à cette longueur d'onde-là, elle est trop importante pour les niveaux convoités. Un photon supplémentaire suffit simplement à photodissocier les ions créés dans des niveaux supérieurs à $v^+ = 1$ en raison du couplage entre l'état $X\ ^2\Sigma_g^+$ et l'état dissociatif $2p\sigma_u$ et du fort éclaircissement ($\simeq 10^{11}\text{ W cm}^{-2}$). On ne peut donc pas les observer.

Pour être sûr que la photodissociation est bien à l'origine de l'absence de pics pour $v' = 2, 3$ et 4, nous avons mesuré les spectres de temps de vol des ions en sortie de la source aux différentes longueurs d'onde. Ils permettent de voir la proportion de protons et d'ions moléculaires créés lors de l'interaction des molécules avec le laser (voir figure 6.12).

A 302,35 nm, il n'y a presque pas d'ions dissociés. Plus la longueur d'onde diminue, plus la tendance s'inverse. Finalement, à 279 nm, il ne reste quasiment que des protons. La photodissociation explique donc bien l'allure de nos spectres. Ce comportement est d'ailleurs tout à notre avantage car cela permet de nettoyer le faisceau d'ions. Sans la photodissociation, la population si bien concentrée en $v^+ = 1$ à 295 nm serait probablement contaminée par le niveau vibrationnel $v^+ = 2$ (voir tableau 6.3). Elle nous permet donc d'obtenir cette excellente sélectivité vibrationnelle. Nous sommes ainsi certain de nous affranchir de la contribution des niveaux plus élevés pour toutes les expériences que nous souhaitons réaliser.

Pour conclure, la transition REMPI via l'état $C\ ^1\Pi_u$ s'avère être un excellent processus pour sélectionner vibrationnellement les deux pre-

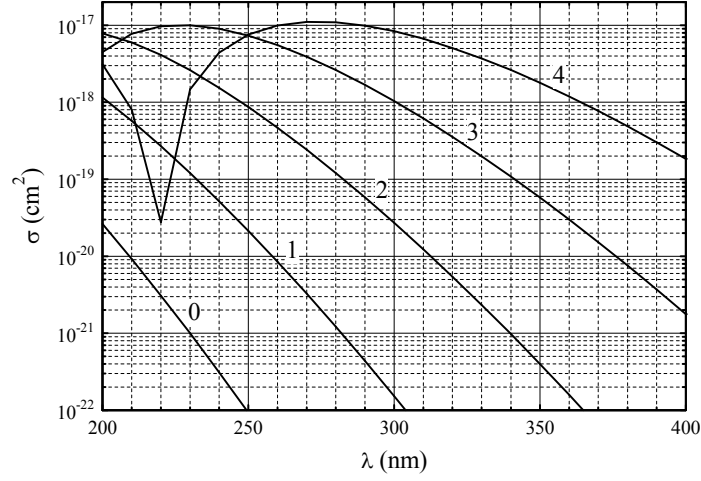


FIG. 6.11 – Section efficace de photodissociation à un photon autour de 300 nm en fonction de la longueur d'onde pour les niveaux vibrationnels allant de $v^+ = 0$ à $v^+ = 5$.

miers niveaux de H_2^+ . Il aurait pu en être tout autrement s'il n'y avait eu la photodissociation des niveaux plus élevés. En effet le déplacement pondéromoteur dû au fort éclairage du laser a tendance à modifier l'énergie des états. Les spectres auraient alors pu se recouvrir, ce qui se serait traduit par un mélange de plusieurs niveaux de vibration. Grâce à la photodissociation, il n'en est rien. Seuls les deux premiers niveaux peuvent subsister, permettant de ne sélectionner que $v^+ = 0$ ou $v^+ = 1$ suivant la longueur d'onde utilisée. L'état E,F sera cependant incontournable si nous souhaitons sélectionner des niveaux plus élevés que $v^+ = 1$. En effet, la photodissociation aux environs de 400 nm ne dépeuple efficacement que les niveaux $v^+ \geq 3$.

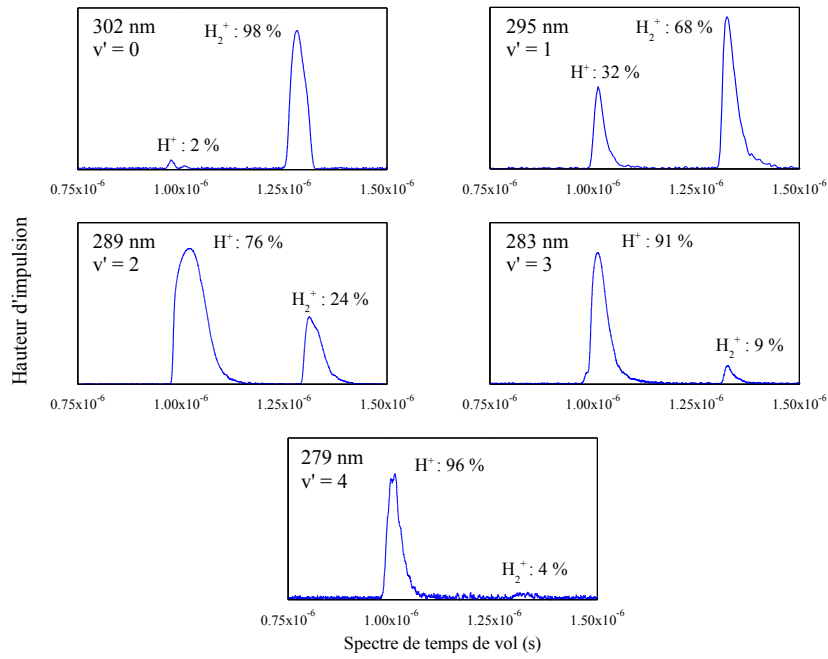


FIG. 6.12 – Spectres de temps de vol mesurés à différentes longueurs d'onde. La largeur des pics est due à la charge d'espace.

Troisième partie

Recombinaison dissociative d'ions H_2^+ dans $(v^+ = 0, N^+)$ et $(v^+ = 1, N^+)$

Chapitre 7

Interaction avec des électrons

Pour pouvoir étudier la recombinaison dissociative, l'excitation dissociative et la désexcitation vibrationnelle de H_2^+ rovibrationnellement sélectionné, plusieurs éléments sont indispensables. Tout d'abord, il faut une source qui puisse fournir de tels ions. Comme nous l'avons montré dans la partie précédente, LISE produit des ions de vibration et de rotation sélectionnées, pour autant que l'on dispose d'un laser accordable capable de fournir une longueur d'onde autour de 300 nm. Et surtout, il faut un anneau de stockage muni de canons à électrons pour effectuer la réaction DR avec le faisceau d'ions et d'un arsenal de systèmes de détection. Pour l'anneau de stockage, il en existe plusieurs. Le premier anneau opérationnel (1988) fut celui de Heidelberg au Max-Planck-Institut für Kernphysik nommé TSR (Test Storage Ring). Deux ans plus tard, le TARN II de l'université de Tokyo au Japon est mis en fonction et en 1991, c'est l'anneau de stockage ASTRID à Aarhus au Danemark qui voit le jour, suivi de l'ESR à Darmstadt en Allemagne. En 1992, l'anneau CRYRING de Stockholm en Suède vient compléter la liste. Tous ces dispositifs ont la particularité d'utiliser un canon à électrons ("Electron Cooler") pour refroidir et améliorer la qualité du faisceau d'ions.

A. Wolf et toute son équipe nous ont permis de réaliser notre expérience sur le TSR et se sont mis en quatre pour la mener à bien. Comme il n'est pas très réaliste de déplacer un tel engin, c'est bien évidemment LISE qui fut transportée en Allemagne. En ce qui concerne le laser, ils n'en avaient pas de tel disponible sur place. Qu'à cela ne tienne, notre laser Nd :YAG, le laser à colorant et le doubleur seront aussi du voyage. C'est donc près de la moitié du laboratoire qui fut déplacé en Allemagne. Nous avons ainsi pu réaliser une expérience unique, qui allie techniques laser et grands accélérateurs.

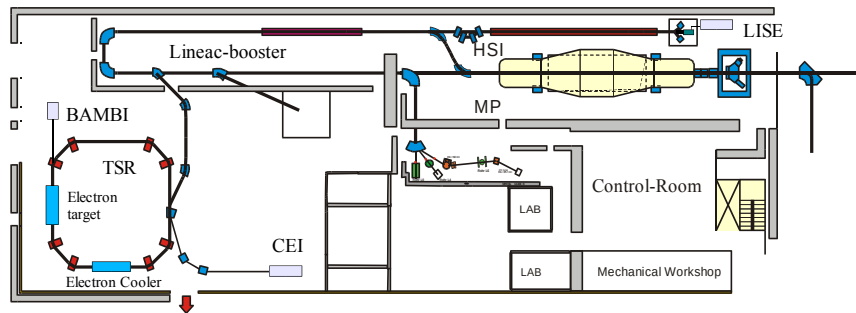


FIG. 7.1 – Plan de l’anneau de stockage pour ions lourds TSR.

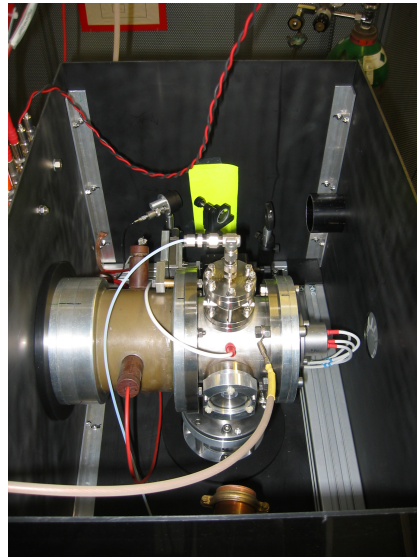
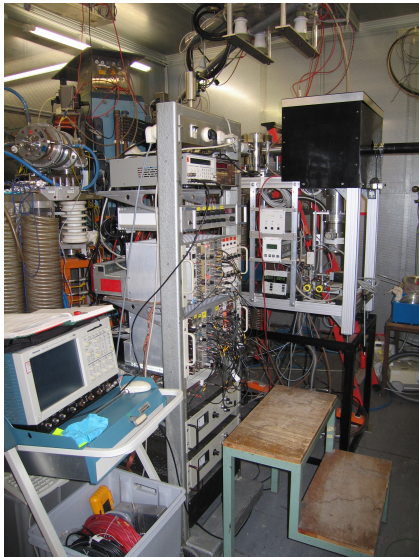


FIG. 7.2 – Photos de LISE et d’une partie des alimentations (à gauche) et vue de l’intérieur de la boîte noire (à droite).

7.1 Source d'ions

Pour pouvoir être installée sur l'un des accélérateurs qui permet d'injecter les ions dans le TSR, nous avons dû veiller à ce que LISE remplisse quelques conditions. Tout d'abord, elle ne devait être la source d'aucune trace d'huile sous peine d'endommager le reste du dispositif. Nous avons donc supprimé les pompes primaires qui fonctionnent avec de l'huile pour les remplacer par une pompe sèche. Un nettoyage méticuleux de la source et des pompes turbomoléculaires a aussi été entrepris.

La source devait pouvoir être mise en marche depuis la salle de contrôle attenante au TSR. Quelques adaptations furent nécessaires. Nous avons supprimé le ballon de verre qui nous permettait d'injecter le gaz dans la source au travers d'une vanne à aiguille. Auparavant, cette dernière était portée à haute tension puisqu'elle se trouvait fixée directement sur la source. Elle est maintenant attachée au châssis mis à la masse et reliée à la chambre par un long tuyau de Téflon isolant. Ainsi la bouteille d'hydrogène peut être connectée sur la vanne sans problème de haute tension. Le débit de gaz est contrôlé au moyen d'une vanne pilotée depuis la salle de contrôle. De même, le détecteur à émission secondaire présenté à la sous-section 2.1.4 devait pouvoir être mis en place, allumé, éteint et retiré à distance. A cet effet, la vis manuelle qui permettait de le déplacer a été remplacée par un vérin à air comprimé. De plus toutes les tensions furent fournies par des alimentations pilotables à distance.

Pour le laser, cette demande de contrôle à distance a été plus problématique. Sa puissance varie avec la température du cristal doubleur dont l'angle doit être régulièrement ajusté. Le moteur qui règle cette position peut être piloté par ordinateur. Un programme a été développé sur Labview[®] afin d'obliger le moteur à repositionner le cristal lorsque la puissance du laser baisse. De plus, un détecteur pyroélectrique recueillant une petite fraction de l'énergie des impulsions déviées par une lame séparatrice nous a permis de vérifier où en était la puissance depuis la salle de contrôle.

Enfin, nous avons l'habitude de travailler avec un faisceau à une hauteur de 1,15 m à 1,20 m au dessus du sol. Or à Heidelberg, la hauteur standard de faisceau est de 1,75 m. Un cadre en acier a été construit afin de pouvoir hisser et supporter LISE à la bonne hauteur. Un périscope a dû être réalisé pour acheminer le faisceau laser à cette même hauteur.

7.1.1 Nombre d'ions

Les détecteurs que nous avons utilisés pour le diagnostic de la population vibrationnelle permettent de voir les ions un à un. Le nombre

d'ions par tir de laser devait donc être assez faible pour éviter les fausses coïncidences (voir section 2.3). En revanche, le système d'accélération du TSR ne dispose d'aucun détecteur permettant de voir un si petit nombre d'ions. LISE devait donc être capable d'en délivrer un nombre suffisant afin que le faisceau puisse être détecté et guidé jusqu'à l'anneau de stockage. Elle devait pouvoir fournir un vrai courant d'ions de 50 nA en fonctionnant en continu avec les électrons. Ce faisceau devait pouvoir servir de pilote avant d'utiliser celui produit par laser. Nous voulions aussi connaître la productivité de la source fonctionnant avec le laser dans diverses conditions de pression, tension, puissance...

Lorsque les ions sont produits par laser, le courant qui sort de la source est malheureusement trop faible pour être mesuré (≤ 5 pA). Il nous fallait donc un autre moyen qu'une mesure de courant pour connaître le nombre absolu d'ions créés par LISE. Pour ce faire, nous avons utilisé un détecteur à dynodes capable de compter les ions, un "Focused Mesh Electron Multiplier" MM-1 des laboratoires Johnston. Sa réponse, visualisée sur un oscilloscope, est proportionnelle au nombre d'ions produits. Pour connaître les facteurs de conversion donnant le nombre d'ions à partir de l'aire de chaque pic observé pour différentes tensions appliquées sur le détecteur, nous avons utilisé un faisceau produit dans une source conventionnelle. Il nous fallait en effet un faisceau pulsé suffisamment intense pour que le courant I d'ions puisse être mesuré (de l'ordre de 100 pA). Les paquets d'ions sont créés au moyen d'un interrupteur rapide. Celui-ci coupe pendant 500 ns une tension de 100 V appliquée sur l'électrode d'un déflecteur, à un taux de répétition de 10 kHz. Les ions ne peuvent franchir le déflecteur que pour une tension intermédiaire entre 0 et 100 V. Ils sont donc transmis deux fois par cycle lors de la descente puis de la remontée de la tension induites par l'interrupteur. Cela nous donne des bouffées d'ions très courtes à un taux de répétition f de 20 kHz. Le nombre N d'ions créés dans une bouffée est donné par :

$$I = feN \quad (7.1)$$

où e est la charge élémentaire. Il ne reste plus qu'à calculer le facteur reliant ce nombre N à l'aire de l'impulsion électrique délivrée par le détecteur. Il est égal à 30 mV.ns pour une tension de -3000 V et de 11 mV.ns pour une tension de -3600 V.

Nous avons ainsi pu déterminer que LISE produit plus d'1 million d'ions (environ $1,17 \cdot 10^6$) par tir de laser pour une accélération de 4000 eV, une pression de $3,86 \cdot 10^{-6}$ mbar (la jauge de pression se trouve dans la chambre qui suit la source), pour une longueur d'onde de 295,5 nm ($v^+ = 1$) et une puissance laser de 37 mJ. Nous avons constaté que plus

la pression est élevée, plus il y a d'ions. Cependant, un pic de H_3^+ apparaît. En effet, à pression élevée, le nombre de collisions dans la source augmente, conduisant à la formation de cette espèce. Le nombre total d'ions formés dans la source est donc plus important mais le nombre d' H_2^+ ne l'est pas pour autant. De plus, les ions concentrés en grande quantité dans un espace réduit se repoussent par répulsion coulombienne ce qui induit une grande dispersion de vitesse dans le paquet d'ions. Cette charge d'espace a pu être compensée en augmentant la différence de tension entre l'aiguille et le cône arrière de la source. Nous avons essayé de travailler sans pompage sous la source afin d'éviter d'évacuer immédiatement le gaz introduit dans la chambre. Nous obtenons effectivement plus d'ions mais si l'on regarde le spectre complet des espèces produites, nous constatons que nous avons beaucoup de protons et autres parasites dus à la vapeur d'eau piégée dans la chambre, aux hydrocarbures des huiles des pompes, produits de nettoyage... Il n'est donc pas prudent de travailler sans pompe. Nous avons aussi observé l'accroissement du nombre absolu d'ions avec l'éclairement du laser. Il faudra changer régulièrement le colorant afin de ne pas perdre trop d'intensité et donc d'ions. Pour $v^+ = 0$, à 302,35 nm, 31,5 mJ et $3,68 \cdot 10^{-6}$ mbar, nous obtenons un nombre d'ions légèrement plus élevé que pour $v^+ = 1$, autour de $1,24 \cdot 10^6$ ions.

En ce qui concerne la mesure du courant d'ions produits par impact d'électrons, grâce au cône de focalisation des électrons, nous obtenons près de 100 nA pour un faisceau de 6000 eV et une pression de $1,4 \cdot 10^{-6}$ mbar ce qui est largement suffisant. Un faisceau pilote de H_2^+ produits à la bonne énergie par une source radio-fréquence a néanmoins été utilisé pour régler l'accélérateur et l'anneau de stockage avant d'utiliser notre source d'ions.

7.2 Accélérateur

La colonne d'accélération de LISE ne permet d'accélérer les ions H_2^+ que jusqu'à 8000 eV. Cette énergie n'est évidemment pas suffisante pour injecter les ions dans l'anneau. L'accélérateur HSI (Hoch-Strom-Injektor ou High Current Injector) va permettre de les accélérer jusqu'à 1 MeV. Il consiste en deux quadripôles radio-fréquence (RFQ) couplés [71] (photo 7.3) associés à 8 cavités résonantes [118] (photo 7.4), avec 7 interstices ("gap") où se produit l'accélération, opérant avec un champ électrique oscillant. A cause de la géométrie de la cavité RFQ et de la fréquence du champ RF, l'énergie du faisceau d'ion est limitée à 500 keV/a.m.u. La cavité résonante à sept interstices qui suit le RFQ permet quant à elle une accélération supplémentaire jusqu'à 1000 keV/a.m.u. Le RFQ



FIG. 7.3 – Photo des quadripôles radio-fréquences (RFQ). LISE se situe à droite de la photo.

permet simultanément d’accélérer, de focaliser et de créer des paquets d’ions. Il opère à une fréquence propre de 108,48 MHz avec une puissance de 80 kW pour atteindre une tension de 71 kV sur chaque électrode. Ce système est limité à un rapport charge-sur-masse maximum de 1/9. Puisque LISE produit déjà des bouffées d’ions, laser et système d’accélération ont dû être synchronisés. Seul le RFQ a été utilisée pour les expériences rapportées ici.

Une ligne de transfert permet ensuite d’acheminer les ions de l’accélérateur à l’anneau de stockage. Il s’agit d’aimants de sélection de masse, d’unités de focalisation et si nécessaire, d’un post-accélérateur linéaire (“lineac-booster”) composé de plusieurs cavités résonantes RF. Une énergie de 16 MeV a par exemple pu être atteinte pour un faisceau de HD^+ . Cette fonction n’a pas été utilisée dans notre expérience.

7.3 Anneau de stockage

L’anneau de stockage pour ions lourds TSR du Max-Planck-Institut für Kernphysik à Heidelberg en Allemagne, d’une circonférence de 55,4 m a été décrit dans de nombreuses publications [8, 61, 78, 62]. Il se compose de différents aimants qui permettent d’acheminer et de focaliser le faisceau (voir figure 7.5) pour le confiner sur des orbites fermées. Le temps de



FIG. 7.4 – Photo des 8 cavités résonantes à 7 interstices.

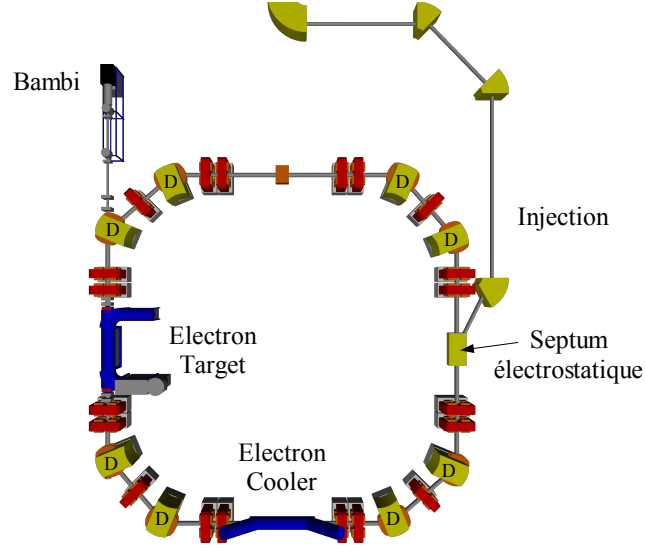


FIG. 7.5 – Schéma de l’anneau de stockage TSR.

stockage pour des ions moléculaires est en général de quelques secondes et peut parfois atteindre la minute ce qui est long en comparaison du temps de vie radiatif typique des niveaux vibrationnels des molécules actives dans l’IR. Certaines espèces peuvent alors se thermaliser à 300 K ce qui les amène à se relaxer dans leur niveau vibrationnel fondamental. Le temps de stockage est évidemment limité par les collisions des ions moléculaires sur le gaz résiduel. La pression dans le TSR est en moyenne de $3 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Les ions sont injectés au moyen d’un septum électrostatique (voir figure 7.5). Le septum est un déflecteur plan parallèle dont une feuille de $200 \mu\text{m}$ d’épaisseur forme l’électrode interne. Cette même électrode permet d’extraire les ions de l’anneau pour les envoyer dans l’imagerie par explosion de Coulomb (CEI). Pour stocker un nombre plus important d’ions dans le TSR, plusieurs injections successives peuvent être effectuées (“multiturn injection”). Le courant d’ions peut alors augmenter d’un facteur 40 par rapport à celui obtenu pour une seule injection. Les injections multiples n’ont pas été utilisées dans cette expérience, le taux de répétition du laser étant trop faible.

L’énergie du faisceau est limitée par le champ magnétique maximum qui peut être appliqué sur les aimants dipolaires. En raison de la force

de Lorentz, un ion de masse m_i se déplace dans le champ B du dipôle magnétique le long d'une courbe de rayon ρ . Ce qui est appelé rigidité $B\rho$ du TSR est donné par :

$$B\rho = \frac{m_i v_i}{q_i} \quad (7.2)$$

Le rayon de courbure ρ vaut 1,15 m et la rigidité maximum du TSR est de 1,4 Tm. Ceci donne 94,5 MeV comme énergie maximale pour H_2^+ .

7.4 Interactions avec des électrons

Deux appareils appelés “electron cooler” [106] et “electron target” [104] permettent de faire interagir les ions stockés dans l’anneau avec des électrons froids par la technique des faisceaux confluents. Ces deux outils sont visibles sur la figure 7.5. Ils peuvent être utilisés séparément ou combinés. L’electron cooler est de conception plus ancienne que l’electron target. Ce dernier, dédié aux expériences de collisions, a été ajouté afin de pouvoir d’une part refroidir les ions stockés par transfert d’énergie au faisceau d’électrons [10] (au moyen de l’electron cooler) et en même temps les faire interagir avec des électrons (grâce à l’electron target) à une énergie relative non nulle.

7.4.1 Electron cooler

L’electron cooler (photo 7.6) fournit un faisceau d’électrons froids et les fait voyager parallèlement et dans le même sens que le faisceau d’ions sur une distance de 1,50 m. Il se compose d’un canon à électrons et de solénoïdes et bobines toroïdales qui servent à produire un champ magnétique B_{int} de typiquement 2 à 4 mT dans la région d’interaction. Celui-ci sert à guider le faisceau d’électrons et à les faire entrer et sortir de la région d’interaction sans trop perturber les ions qui sont beaucoup plus lourds. Les électrons sont produits par une thermo-cathode à une température de $kT_i = 120$ meV. Le courant d’électrons émis par la cathode, limité par l’espace de charge, est donné par l’équation suivante :

$$I_e = P U_{cath}^{3/2} \quad (7.3)$$

où P est la pervéance qui dépend de la géométrie de la cathode et U_{cath} , la tension appliquée. Pour obtenir des électrons froids, le faisceau d’électrons subit une expansion adiabatique transverse dans un champ magnétique décroissant présent dans la section droite qui suit la zone d’accélération et qui précède la section toroïdale. La température transverse des



FIG. 7.6 – Photo de l'électron cooler.

électrons après expansion est :

$$kT_{\perp} = \frac{1}{\alpha} kT_{\perp i} \quad (7.4)$$

où $\alpha = \frac{B_i}{B}$ est appelé facteur d'expansion avec B et B_i , les champs magnétiques respectivement avant et après l'expansion. En variant B , α peut être ajusté entre 1 et 30. L'énergie thermique transverse la plus basse qui puisse être atteinte vaut 4 meV. L'énergie thermique longitudinale $kT_{\parallel}$ est réduite à 0,1 meV en raison de la rapide accélération. A cause de la différence entre ces températures, la distribution de vitesse v_e des électrons est décrite par une distribution de Maxwell anisotrope,

$$f(v_e) = \frac{m_e}{2\pi kT_{\perp}} \left(\frac{m_e}{2\pi kT_{\parallel}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_e v_{e\perp}^2}{2kT_{\perp}} - \frac{m_e v_{e\parallel}^2}{2kT_{\parallel}}\right) \quad (7.5)$$

où $v_e = \sqrt{v_{e\perp}^2 + v_{e\parallel}^2}$. Le faisceau d'électron atteint typiquement un diamètre de 1 cm et la densité d'électrons dans la région de refroidissement vaut environ 10^7 cm^{-3} .

Comme son nom l'indique, l'un des buts de cet appareil est de refroidir les ions. Le faisceau intense d'électrons de vitesse bien définie réduit l'étendue de leurs moments transverses et longitudinaux dans l'espace des phases par interaction coulombienne. Cette force de refroidissement

des électrons est plus efficace pour des vitesses d'électrons et d'ions similaires $\langle v_i \rangle = \langle v_e \rangle$ et des énergies non-relativistes,

$$E_e = \frac{1}{2} m_e \langle v_e \rangle^2 \quad (7.6)$$

$$E_i = \frac{1}{2} m_i \langle v_i \rangle^2 \quad (7.7)$$

On appelle énergie de refroidissement l'énergie des électrons telle que $E_c = \frac{m_e}{m_i} E_i$. Après un certain temps de stockage, les ions atteignent une énergie déterminée par celle des électrons avec $E_i = \frac{m_i}{m_e} E_e = \frac{m_i}{m_e} E_c$. Ce phénomène est dû à leur force d'entraînement. Elle agit comme une force de friction sur le faisceau d'ions, entraînant leur vitesse jusqu'à celle des électrons. Il atteint en quelques secondes un rayon inférieur au millimètre (au départ, le rayon ≈ 25 mm) et est alors de faible divergence, tandis que sa dispersion de vitesse passe de 10^{-3} à $< 10^{-5}$.

En changeant la tension sur la cathode et donc l'énergie des électrons, l'électron cooler peut aussi servir à étudier l'interaction entre les deux faisceaux à des énergies cinétiques relatives qui peuvent descendre dans la gamme du meV. Cependant, à cause des forces d'entraînement, le temps de mesure à une certaine énergie doit être court en comparaison de l'échelle de temps sur laquelle l'énergie du faisceau change significativement. Des informations supplémentaires sur le sujet peuvent être trouvées à la référence [61].

Pour que le refroidissement du faisceau d'ions chauds dont la section est assez grande soit efficace, le faisceau d'électrons doit lui aussi être large. Mais, dans les régions toroïdales de l'électron cooler (où le faisceau d'électrons est dévié et encore mélangé aux ions), l'angle entre les faisceaux d'ions et d'électrons n'est pas nul. Ces derniers suivent une trajectoire courbe de rayon $R_{toroid} = 800$ mm, ce qui change l'angle de collision ϕ comme une fonction de la position le long du faisceau d'ions. Le champ magnétique a aussi pour effet de modifier l'orbite de ce dernier. De plus, l'énergie des électrons varie avec la distance au centre du faisceau à cause du potentiel dû à la charge d'espace. Ceux du centre ont une énergie réduite à cause des électrons environnants qui leur masquent le potentiel externe. Ces effets sont pris en compte dans les mesures de coefficients de vitesse de recombinaison dissociative et peuvent être minimisés en réduisant la taille du faisceau d'électrons que ce soit en utilisant un petit facteur d'expansion α ou en réduisant la taille de la cathode émettrice.

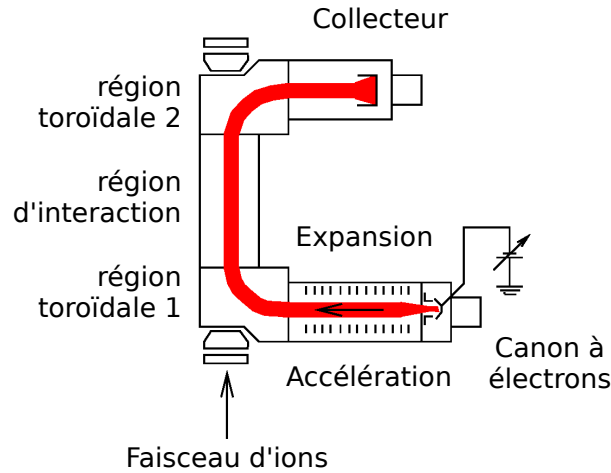


FIG. 7.7 – Schéma de l'électron target.

7.4.2 Electron target

Lorsque l'électron cooler est utilisé comme cible, la vitesse des électrons est modifiée pour obtenir pendant un certain temps l'énergie relative désirée. Durant la procédure de prises de données, le faisceau d'ions n'est pas refroidi et se réchauffe par les collisions internes, ce qui dégrade la qualité du faisceau et donc la résolution. Comme il n'est pas possible d'utiliser l'électron cooler simultanément pour le refroidissement et comme cible à différentes énergies relatives des électrons, un second appareil, l'électron target a été installé sur le TSR [104, 105]. Il offre la possibilité unique d'étudier le processus de recombinaison dissociative sur un faisceau d'ions moléculaires constamment refroidi dans l'espace des phases. Le fait qu'il soit principalement utilisé comme cible pour le faisceau d'ions lui a valu son nom d'électron target. Un schéma est présenté à la figure 7.7.

L'électron target est équipé, en plus d'une cathode thermique, d'une photocathode de GaAs, activée par une fine couche de césium et d'oxygène, refroidie à l'azote liquide (90 K) [119, 80, 81]. Une forte concentration d'électrons avec une répartition d'énergie aussi basse que la température du cristal peut être obtenue par photoexcitation des électrons près du minimum de la bande de conduction. La distribution de vitesse à la surface de la cathode est donnée par une distribution de Max-

well et dépend uniquement de sa température. Une partie de ceux-ci peuvent s'échapper dans le vide en raison de l'électro-affinité négative du semi-conducteur. Un champ électrique permet d'extraire des électrons du nuage de deux manières différentes. Si seulement une partie des électrons est prise, on parlera d'extraction limitée par la charge d'espace. Si tout le nuage est extrait, il s'agira d'extraction limitée en courant. La première solution est préférable car le faisceau est alors indépendant des inhomogénéités et des fluctuations de température de la surface de la cathode.

La photocathode produit un faisceau d'électrons ultra froids d'une énergie thermique initiale $kT_{phc} \simeq 10$ meV. Une énergie thermique transverse $kT_{e,\perp} \simeq 0,2$ meV peut être obtenue et, longitudinalement, elle peut décroître jusqu'à $kT_{e,\parallel} \simeq 25 - 40 \mu\text{eV}$ ce qui permet d'atteindre une résolution en énergie inégalée à ce jour (voir [119, 80] pour plus de détails). En utilisation courante, on estime que $kT_{e,\perp} = 0,5$ meV et $kT_{e,\parallel} = 0,02$ meV [81]. La température transverse est réduite en plongeant le canon à électrons dans un champ magnétique (aimant solénoïde supraconducteur, 3,5 T) puis en extrayant les électrons dans une région de champ magnétique inférieur (0,1-0,04 T) (expansion magnétique). Le facteur de réduction de $T_{\perp}$ est donné, pour une expansion adiabatique, par le rapport d'expansion α (≈ 90) entre le champ magnétique initial et final. La section du faisceau d'électrons est augmentée par le même facteur et peut atteindre 15 mm de diamètre. La température longitudinale est quant à elle réduite par accélération électrostatique à une valeur limitée par les processus de relaxation dus aux interactions coulombiennes dans le faisceau [104]. Pour supprimer cette relaxation, une accélération lente est réalisée dans une longue section (1,49 m) composée de 77 électrodes indépendantes en titane (voir figure 7.7). Dans une accélération adiabatique, le nuage d'électrons est gardé proche de l'état d'équilibre ce qui supprime le réchauffement dû au potentiel de relaxation énergétique. Les limitations techniques des photocathodes sont, d'une part, l'environnement très propre dans lequel elles doivent être préparées et activées (pression de 10^{-12} mbar) et, d'autre part, leur temps de vie limité à quelques heures qui nécessite un système de changement rapide des cathodes dans une chambre à ultra-haut vide pour ne pas trop gêner la prise de mesures.

Une particularité de l'électron target, par rapport à l'électron cooler ou à d'autres appareils de refroidissement par électrons, est la séparation entre production des électrons et leur accélération. Dans l'électron cooler, l'électrode d'extraction est mise à la masse et accélère rapidement et directement les électrons à leur énergie finale. De plus, le courant ne peut y être contrôlé et dépend entièrement du potentiel sur la cathode.

Par contre dans l'électron target, le courant d'électrons ne dépend que de la tension d'extraction ce qui permet de découpler la valeur du courant de l'énergie finale et d'obtenir celle désirée. Une autre caractéristique est l'électrode de Pierce qui crée un champ électrique homogène parallèle à la cathode. Elles sont isolées entre elles ainsi que de l'électrode d'extraction. En raison des différentes fonctions de travail de la cathode et des matériaux des électrodes, il y a toujours un champ électrique qui perturbe l'homogénéité de la densité de courant du faisceau. Une tension appliquée sur l'électrode de Pierce corrige cet effet. Elle permet aussi de manipuler la forme du faisceau.

Pour mélanger les deux faisceaux dans la région d'interaction, un aimant toroïdal à 90 ° de faible rayon (600 mm) est utilisé. Les deux faisceaux vont ensuite voyager colinéairement avant d'être séparés par un second aimant. Leur faible rayon de courbure permet de minimiser la contribution des régions toroïdales. Les remarques à leur propos formulées à la section précédente sont ici aussi d'application. Comme l'électron target est monté dans le plan horizontal, la perturbation de l'orbite des ions induite par les aimants se trouve dans un plan vertical. Deux paires d'aimants dipolaires de correction compensent la perturbation en produisant un champ horizontal.

La région d'interaction est équipée d'un solénoïde qui fournit un champ magnétique homogène pour les expériences de recombinaison dissociative qui demandent une haute résolution. L'homogénéité du champ est de la plus haute importance car un angle entre les faisceaux d'ions et d'électrons conduit directement à une variation de l'énergie relative et à un élargissement des spectres mesurés. L'électron target est terminé par le collecteur qui contient des outils de diagnostic pour le faisceau (température des électrons, distribution en énergie, profil en deux dimensions, densité...). Les différents éléments présentés succinctement ici sont décrits en détails à la référence [104].

7.5 Détection

Le TSR dispose de plusieurs systèmes de détection. Le premier appelé imagerie par explosion de Coulomb [122, 123] permet d'étudier la structure des molécules. D'autres servent à étudier les fragments neutres qui proviennent de la dissociation des molécules dans l'électron target. Ils voyagent en ligne droite sur une trajectoire proche de celle du faisceau d'ions stocké. Quand ils atteignent l'aimant dipolaire suivant, les fragments quittent l'anneau, le champ magnétique n'ayant aucune influence sur eux. Ils entrent alors dans la ligne de faisceau appelée BAMBI (Beam-



FIG. 7.8 – Photo de la section contenant l'imagerie par explosion de Coulomb (CEI).

line for Advanced Molecular Breakup Investigations) pour atteindre un détecteur à imagerie en deux ou trois dimensions. Un autre détecteur à imagerie des fragments en 2D est situé en ligne droite après l'électron cooler mais nous n'en parlerons pas ici car il n'a pas été utilisé. En plus des détecteurs à imagerie, la possibilité existe de placer un détecteur à barrière de surface dans le faisceau pour les mesures de coefficients de vitesse de DR.

7.5.1 Imagerie par explosion de Coulomb

Ce système de détection offre un diagnostic de l'énergie de rovibration des molécules qu'il est intéressant de connaître à tout moment. Cela permet d'observer la structure de petites molécules avant qu'elles ne soient stockées dans l'anneau, lorsque la désexcitation vibrationnelle est en cours ou quand elles ont atteint l'équilibre thermique avec leur environnement (300 K) où typiquement seul l'état fondamental est peuplé. C'est pourquoi, les ions peuvent soit être envoyés directement vers les détecteurs sans entrer dans l'anneau, soit une petite partie du faisceau stocké peut être retirée en continu par une technique appelée technique de l'extraction lente. Cette technique est expliquée en détail dans les références [122, 123]. Le principe est que les ions sont soumis à un champ

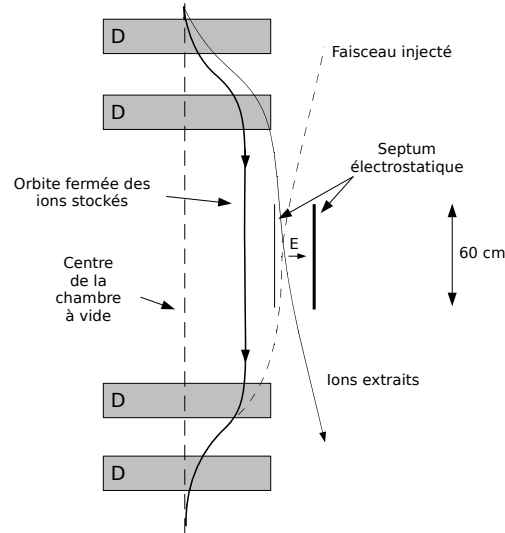


FIG. 7.9 – Vue schématique de la région d'injection et d'extraction du TSR avec le septum électrostatique.

résonant RF transverse qui conduit une partie du faisceau dans une région d'instabilité de l'espace de phase d'où ils peuvent être extraits au moyen de l'électrode d'injection (voir figure 7.9). Là, un champ électrique dévie les ions et les guide vers la ligne d'extraction. Les molécules passent ensuite par des aimants dipolaires, des petits aimants de direction pour ajuster la position du faisceau, des quadripôles, des diaphragmes et trois unités de diagnostic avant d'atteindre le dispositif d'imagerie par explosion de Coulomb (CEI) proprement dit.

Le principe de la mesure est le suivant : les ions moléculaires sont envoyés à grande vitesse à travers une feuille cible très mince (épaisseur de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ environ) qui va avoir pour effet de leur arracher tous leurs électrons de liaison. Le temps qu'il faut à la molécule pour en être dépouillée est bien plus court que le temps typique de vibration ($< 10^{-14}$ s) et de rotation ($< 10^{-12}$ s) de telle manière que la distance entre les noyaux puisse à peine changer. La molécule explose alors par répulsion coulombienne en fragments atomiques ou moléculaires de charge positive à quelques centaines d'Ångström de la surface de la feuille. L'énergie de Coulomb est transformée en énergie cinétique et les fragments atteignent

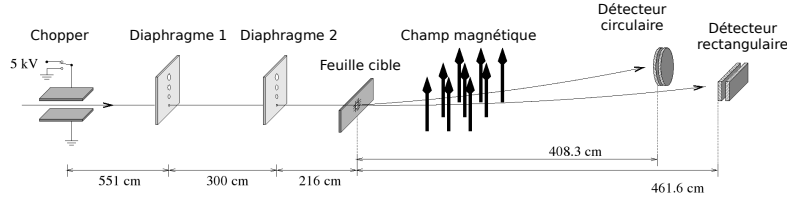


FIG. 7.10 – Dispositif expérimental pour l'imagerie par explosion de Coulomb sur le TSR.

des vitesses asymptotiques inversement proportionnelles à la distance entre noyaux. La distance en trois dimensions entre ces particules est mesurée et va permettre de reconstruire les vecteurs vitesses et donc la géométrie de la molécule.

Le dispositif (voir figure 7.10) se compose d'un déflecteur appelé "chopper" qui a pour mission de hacher le faisceau, de deux diaphragmes (de diamètre compris entre 0,5 et 5 mm) pour réduire la divergence du faisceau, de la feuille cible qui peut être placée en deux positions différentes, d'un champ magnétique qui permet la séparation en masse et en charge des fragments formés dans l'explosion et de deux détecteurs de forme rectangulaire et circulaire pour l'imagerie en trois dimensions des fragments. Le "chopper" permet de contrôler le taux de molécules et de ne mesurer qu'une particule à la fois. Déclenché par l'impact d'un fragment sur le détecteur de particules, il s'allume en 500 ns et arrête le flux d'ions entrants. Après un cycle de lecture, la tension sur le déflecteur est remise à zéro pour laisser passer un nouvel ion. La cible peut être de deux types différents : soit c'est une feuille de résine Formvar de 80 Å d'épaisseur, soit une feuille de carbone sous forme de diamant amorphe (DLC) de 30 à 60 Å d'épaisseur.

Les deux détecteurs ont été développés au Weizmann Institute of Science. Le rectangulaire sert à détecter les ions lourds et le circulaire, les légers. Chacun d'eux est composé d'une feuille de Mylar avec une couche de CsI, de galettes de microcanaux, d'une feuille de Kapton avec une couche de phosphore à l'avant et un ensemble d'anodes à l'arrière (voir figure 7.11). La feuille de Mylar permet d'augmenter l'efficacité de détection en libérant des électrons à chaque impact de particules. Ceux-ci sont accélérés à 100 eV vers les galettes de microcanaux et y produisent un nuage de 10^8 électrons, eux-mêmes accélérés à 2,5 keV vers l'écran de

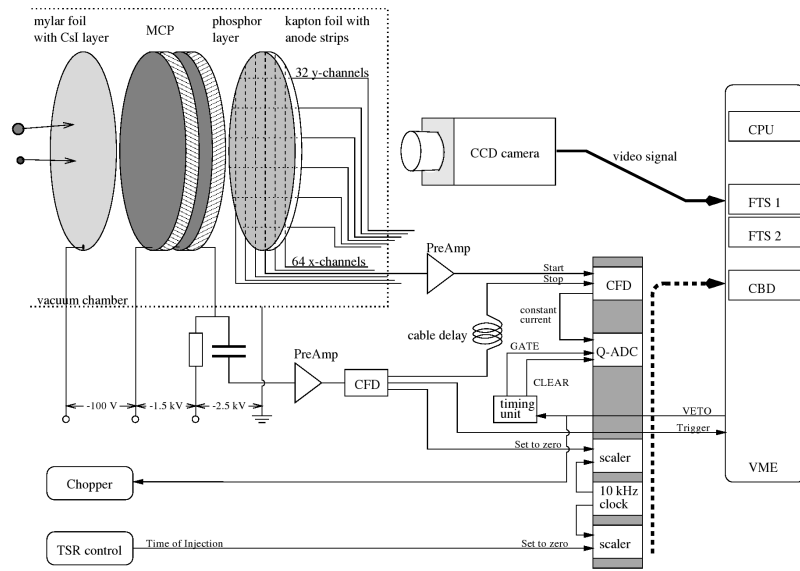


FIG. 7.11 – Détecteur circulaire pour l'imagerie par explosion de Coulomb et le système d'acquisition de données.

phosphore. Un point lumineux de quelques centaines de micromètres de diamètre y est alors visible et est enregistré par une caméra CCD à un taux de répétition de 25 ou 50 Hz. Chaque image est digitalisée par un FTS (Frame Threshold suppressor) qui envoie la position des pixels et l'intensité de la lumière à un ordinateur si le maximum d'intensité est atteint. Un évènement est un ensemble de pixels. Un programme permet de calculer la position du centre de chaque ensemble pondéré par l'intensité lumineuse. On obtient ainsi les distances perpendiculaires à la trajectoire du faisceau avec une résolution spatiale de 0,1 mm. La troisième dimension (parallèlement à la direction du faisceau) est obtenue par la mesure de la différence de temps d'impact des fragments sur le détecteur. Ceci se fait grâce aux anodes derrière la feuille de Kapton. Chaque anode est reliée à un amplificateur, un discriminateur à fraction constante (CFD), un convertisseur analogique-digital (ADC) et à l'ordinateur. Quand un paquet d'électrons frappe l'écran de phosphore, il induit un signal rapide dans les anodes situées à proximité. L'ADC accumule alors la charge envoyée par les CFD jusqu'à un signal d'arrêt donné par le signal induit à l'arrière de la galette de microcanaux. Ce signal définit le temps t_0 qui est arbitraire puisque seule la différence de temps est nécessaire. La charge intégrée est digitalisée par l'ADC et envoyée à l'ordinateur. La résolution temporelle est de 100 ps environ pour H_2^+ ce qui donne une résolution spatiale dans la direction du faisceau de 1 mm.

La résolution ultime de cette technique dépend de la diffusion multiple dans la cible et des effets dits de "straggling" et de sillage. En effet, lors de leur passage dans la feuille, les fragments atomiques peuvent entrer en collisions avec les noyaux qui la composent, donnant lieu à des diffusions à petits angles. Leur vitesse asymptotique est principalement déterminée par ce processus. De plus, ils peuvent capturer des électrons supplémentaires ou en être dépouillés pendant la traversée, ce qui va changer leur état de charge. Or, le potentiel de répulsion entre les ions en dépend. Il y a aussi un effet d'écrantage dû à la densité d'électrons résiduels dans la feuille. L'effet de "straggling" est dû à la polarisation du matériau qui compose la cible, induite par le passage des ions issus de la dissociation de la molécule [65]. Ceux-ci voyagent à des distances proches. Il va alors y avoir une perte d'énergie due au faible champ créé par les électrons qui suivent les fragments à travers la cible. Ce champ engendre une force entre les fragments qui s'ajoute à la répulsion et qui peut influencer la dynamique de dissociation même si la perte absolue d'énergie est négligeable. Les molécules auront tendance à s'aligner sur l'axe du faisceau. Tous ces effets sont pris en compte dans les simulations de Monte-Carlo qui permettent de passer des coordonnées spatiales des fragments à leur distribution de vitesses asymptotiques. Ces simulations

donnent la distribution spatiale des trajectoires classiques des fragments pour chaque niveau vibrationnel. Les vitesses asymptotiques des fragments à la sortie de la feuille cible sont extraites de ces trajectoires simulées. Une seconde simulation de Monte-Carlo, qui inclut la résolution des détecteurs et la taille du faisceau, permet de comparer les distributions mesurées et simulées.

7.5.2 Imagerie 2D et 3D

L'imagerie de fragments est une technique utilisée pour analyser la dynamique de dissociation. Par la mesure de la distance spatiale entre ces fragments et de leurs temps d'arrivée sur le détecteur, on est capable de déterminer l'énergie cinétique libérée (KER) dans un processus de recombinaison dissociative. Si seule la distance spatiale est utilisée, on parlera d'imagerie 2D. Si on y ajoute la différence de temps, il s'agira d'imagerie 3D. La distribution angulaire peut aussi être mesurée ce qui permet d'étudier de possibles anisotropies [38].

Le détecteur BAMBI

Le détecteur d'imagerie des fragments en trois dimensions (voir figure 7.12) est situé au bout de la ligne de faisceau BAMBI (Beam-line for Advanced Molecular Breakup Investigations) qui suit l'Electron target sur le TSR. Les fragments vont voyager sur une distance de 12 m avant d'atteindre les détecteurs. L'avantage de cette longueur est que la distance entre les particules est alors suffisamment grande pour avoir une bonne résolution spatiale. La chambre contenant les détecteurs se situe au bout de BAMBI.

Le principe de mesure est le suivant. Prenons le cas d'un ion moléculaire diatomique préparé dans le TSR qui consiste en un atome de masse m_A et l'autre de masse m_B (voir figure 7.13). Au départ, les ions circulent à une vitesse $v_{faisceau}$ dans l'anneau de stockage. Si la molécule se dissocie après la capture d'un électron, les deux fragments vont gagner de l'énergie cinétique dans le référentiel du centre de masse. Dans le repère du laboratoire, cette énergie cinétique supplémentaire va se traduire par un gain ou une perte de vitesse des fragments, en fonction de l'orientation de l'axe internucléaire au moment de la dissociation. La distance d_{3D} (déduite de la distance projetée sur le plan du détecteur d_{2D} et de la différence de temps Δt) des deux fragments après une certaine distance de vol S depuis le point de dissociation est directement liée à l'énergie cinétique libérée E_{KER} par la formule :

$$E_{KER} = \frac{E_{faisceau}}{4S^2} (d_{2D}^2 + (v_{faisceau}\Delta t)^2) \quad (7.8)$$

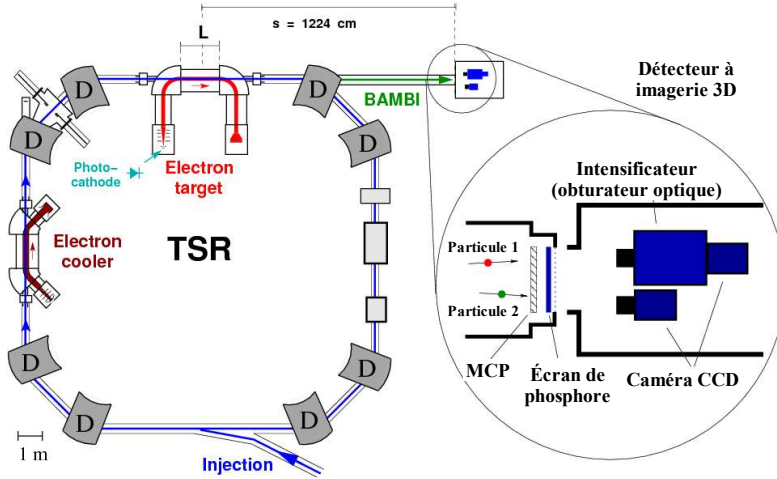


FIG. 7.12 – Schéma du détecteur BAMBI.

Nous pouvons noter en bonne approximation que l'échelle de temps du processus de recombinaison dissociative est nettement plus courte que le temps de rotation de la molécule (10 ps) et, par conséquent, l'angle entre l'axe internucléaire et la direction du faisceau ne change pas significativement lors du processus DR. La mesure de la position des fragments permet aussi de déterminer l'orientation de l'axe internucléaire par rapport à la direction initiale des ions (angle θ), même après la dissociation.

Le système de détection BAMBI qui peut accomplir ce genre de mesures est composé de deux parties. Le premier étage comprend des gallettes de microcanaux (MCP) couplées à un écran de phosphore et le second consiste en deux caméras CCD et un obturateur optique rapide (voir figure 7.12). Une particule qui frappe la MCP à la position (x_1, y_1) et au temps t_1 induit une bouffée d'électrons qui va produire localement une tache lumineuse sur l'écran de phosphore. L'intensité lumineuse décroît exponentiellement avec un temps caractéristique τ qui ne dépend que des propriétés de l'écran. En ce qui concerne les caméras, l'une enregistre et digitalise les positions des particules qui sont analysées par un ordinateur et l'autre, équipée de l'obturateur, sert à l'imagerie 3D. Celui-ci est ouvert jusqu'au temps t_g . Ainsi, une comparaison des intensités intégrées donne une information sur le temps d'impact de la

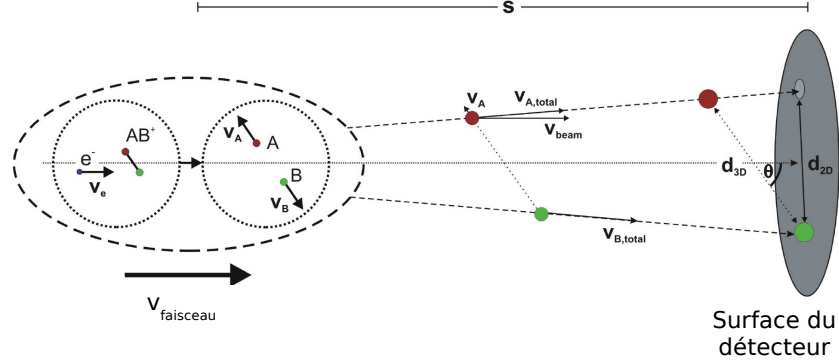


FIG. 7.13 – Schéma d'un processus de recombinaison dissociative pour un ion moléculaire diatomique AB^+ .

particule par rapport au temps de fermeture de la caméra munie de l'obturateur (voir schéma 7.14). Les deux caméras ont un temps d'exposition bien plus long que le temps de décroissance de l'intensité lumineuse sur l'écran. L'intensité I_1^s mesurée sur la caméra sans obturateur est l'intégrale de l'émission de lumière sur le temps de décroissance total. Celle I_1^o mesurée sur l'autre caméra dépend du temps d'ouverture de l'obturateur. Le temps d'impact du fragment est donné par le rapport de ces intensités.

$$t_1 = t_g + \tau \ln\left(1 - \frac{I_1^o}{I_1^s}\right) \quad (7.9)$$

Si deux particules frappent le détecteur, leurs positions en deux dimensions (x_1, y_1) et (x_2, y_2) sont obtenues grâce aux images de la caméra CCD sans obturateur. De la même manière, les intensités lumineuses de chaque fragment sont mesurées et permettent de trouver les temps d'arrivée des deux particules (t_1 et t_2). On obtient ainsi la différence de temps entre les deux impacts.

$$\Delta t = t_1 - t_2 = \tau \ln\left(\frac{1 - I_1^o/I_1^s}{1 - I_2^o/I_2^s}\right) \quad (7.10)$$

Le temps de décroissance $\tau = 45,13 \pm 0,15$ ns, caractéristique de l'écran de phosphore, a été calibré indépendamment (voir référence [78]). La distance en trois dimensions d_{3D} peut quant à elle être calculée à partir de la mesure en deux dimensions de la distance projetée d_{2D} et de la

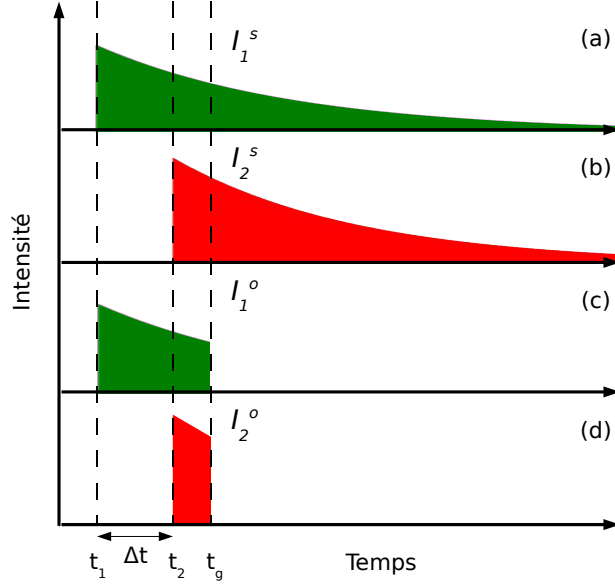


FIG. 7.14 – Représentation graphique des intensités intégrées par les caméras CCD : (a) CCD sans obturateur pour la particule 1, (b) CCD sans obturateur pour la particule 2, (c) CCD avec obturateur pour la particule 1 et (d) CCD avec obturateur pour la particule 2. Les zones remplies représentent les intensités intégrées. [107]

différence de temps d'arrivée des fragments grâce aux formules suivantes :

$$\begin{aligned}
 d_{3D} &= d_{2D} \sin \theta \\
 \Delta t &= \frac{1}{v_{\text{faisceau}}} d_{3D} \cos \theta \\
 \Rightarrow d_{3D} &= \sqrt{d_{2D}^2 + (v_{\text{faisceau}} \Delta t)^2}
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

De la même manière, un nombre de particules supérieur à deux peut être mesuré du moment qu'elles n'arrivent pas toutes sur le même point. Si seule la quantité d_{2D} peut être mesurée, on parlera d'imagerie en deux dimensions mais si on peut lui adjoindre la mesure de Δt , la technique s'appellera imagerie en trois dimensions.

Dans le cas de l'imagerie en deux dimensions, l'angle θ de dissociation et la longueur exacte de vol sont inconnues, les recombinaisons pouvant avoir lieu à n'importe quel endroit dans l'électron target. Par conséquent,

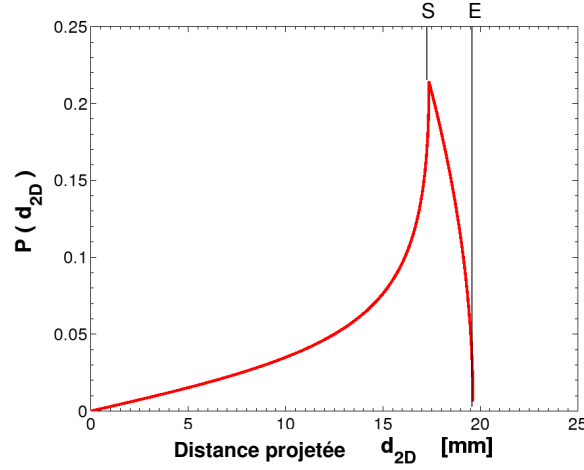


FIG. 7.15 – Distribution isotropique de probabilité des distances projetées d_{2D} pour une énergie cinétique libérée fixée et un état final n spécifique. E et S sont respectivement l'entrée et la sortie de l'électron target.

il n'est pas possible d'extraire l'énergie cinétique libérée des mesures en 2D pour un seul évènement. Seule la comparaison du spectre d'accumulation de distances projetées avec une distribution de probabilité attendue permet de la trouver. Pour une énergie de collision nulle, la vitesse relative des électrons ne définit aucune orientation spécifique de la molécule, la distribution des angles de dissociation est supposée isotrope. On peut également supposer que la réaction de recombinaison dissociative se produit avec la même probabilité dans toute la région d'interaction. La distribution de probabilité des distances projetées est alors moyennée sur la distance d'interaction de l'électron cooler (voir figure 7.15). De plus, la distribution finale dépend en général de plusieurs états finaux peuplés dans le processus DR. Ces différentes contributions se superposent dans la distribution totale, rendant parfois difficile la comparaison entre distributions attendue et mesurée.

Avec l'imagerie en trois dimensions, des mesures directes de la dépendance angulaire de la recombinaison dissociative en fonction de l'énergie relative des électrons sont par contre possibles, en supposant que ce processus soit rapide en comparaison de la rotation de l'ion. La forme de la distribution de distances 3D ne dépend que de la longueur L de la région d'interaction. Pour une énergie cinétique libérée fixe, la distribution de

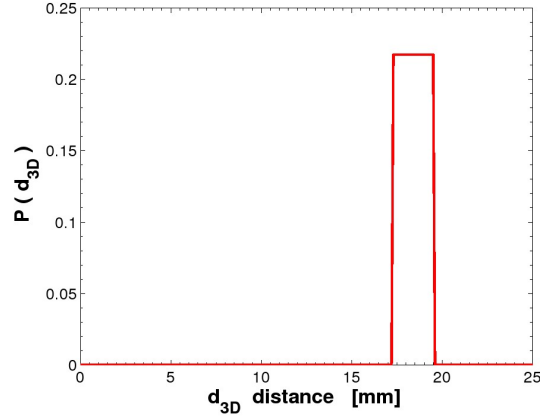


FIG. 7.16 – Distribution de probabilité attendue de la distance en trois dimensions d_{3D} entre deux fragments pour une énergie cinétique libérée fixée et un état final n spécifique.

probabilité a une forme rectangulaire (voir figure 7.16) qui permet une distinction aisée des différents états finaux des fragments. Le challenge ici est d'obtenir une bonne résolution temporelle et de pouvoir traiter le plus possible de fragments simultanés. La dispersion sur la valeur de Δt est influencée par l'incertitude sur la mesure des intensités normalisées I_i . Tant la statistique que le bruit sur la caméra ou le système de numérisation y jouent un rôle. Étant donné que Δt dépend du rapport des intensités de manière logarithmique, la résolution temporelle n'est pas une constante mais dépend de la différence de temps elle-même [107]. La figure 7.17 nous montre une distribution de distances 3D mesurée (à gauche, la distance mesurée le long de l'axe de propagation des ions dz , à droite, la différence de temps mesurée Δt). Nous pouvons ainsi évaluer la résolution que peut atteindre ce système. La dispersion des points nous indique que la résolution temporelle est de 500 ps pour $d_{2D} < 5\text{ mm}$ ce qui donne une résolution spatiale pour dz de 4,9 mm. Pour d_{2D} , le système a une résolution spatiale de 100 μm .

Des considérations sur la résolution du système et une description complète de tous les éléments qui composent le détecteur sont développées à la référence [78]. Un premier prototype construit au Weizmann Institute of Science en Israël [107] a montré l'efficacité de ce schéma de détection. Un grand avantage de cette méthode est la vraie détection

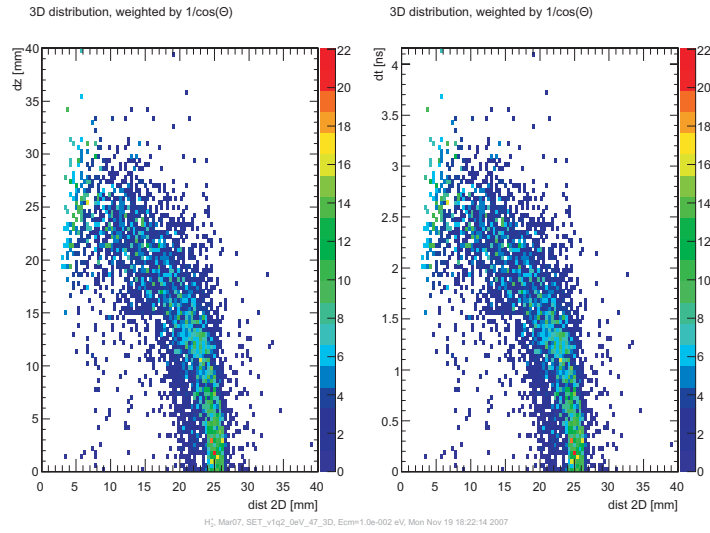


FIG. 7.17 – Mesure de la distribution 3D pondérée par $1/\cos\theta$ à 0 eV. Distance mesurée le long de l'axe de propagation des ions dz (mm) (figure de gauche) et différence de temps mesurée Δt (ns) (figure de droite) en fonction de la distance projetée d_{2D} .

simultanée de plusieurs particules sans temps-mort. Un autre est que le système de caméras ne doit pas se trouver sous vide ce qui permet plus de flexibilité. L'écran de phosphore est en effet observé à travers une fenêtre en verre montée dans l'axe du faisceau.

7.5.3 Mesure des coefficients de vitesse de recombinaison dissociative

Pour mesurer les coefficients de vitesse de recombinaison dissociative en fonction du temps et de l'énergie relative entre ions et électrons, BAMBI est équipé de deux détecteurs à barrière de surface qui peuvent être placés dans le faisceau à 11,75 m du centre de l'électron target. Ce type de détecteur, aussi appelé détecteur à semi-conducteur [73], sert à déterminer des taux de comptage absolus. Il est basé sur la formation d'une jonction P-N obtenue par la juxtaposition de semi-conducteur de type N (dopé aux atomes pentavalents) et de métal. Le champ électrique qui se crée à l'interface empêche les porteurs de charge libres de traverser la jonction et joue donc un rôle de barrière, d'où le nom du détecteur. Si une particule ionisante (les fragments neutres de la recombinaison dissociative) entre dans la zone dite de déplétion (dépourvue des porteurs de charge libres), des paires électron-trou sont formées par transfert d'énergie et sont repoussées par le champ. Un signal de courant peut alors être détecté. Or, la charge accumulée est proportionnelle à l'énergie incidente :

$$Q = \frac{E_c}{\varepsilon} e \quad (7.12)$$

avec ε l'énergie de création de la paire électron-trou et e la charge élémentaire. Les fragments neutres issus de la recombinaison dissociative arrivent sur le détecteur avec une différence de temps de vol de l'ordre de la nanoseconde, inférieure à son temps d'intégration. Ils ne peuvent donc être distingués les uns des autres. Le détecteur enregistre une charge proportionnelle à l'énergie ou masse totale des particules observées [84]. Le détecteur peut par contre faire la distinction entre les fragments provenant de la recombinaison dissociative et ceux qui proviennent de collisions sur le gaz résiduel. Dans ce cas, en général seul un des fragments de l'ion atteint le détecteur et donc, seule une partie de l'énergie totale de l'ion moléculaire est mesurée. Une coupure dans le spectre d'énergie mesurée autour de l'énergie totale de l'ion, permet de nettoyer le fichier de données.

Les détecteurs peuvent être déplacés verticalement lorsqu'ils ne servent pas, afin de laisser les produits de réaction continuer jusqu'aux détecteurs d'imagerie. La surface active du premier mesure $50 \times 50 \text{ mm}^2$, mais est

légèrement réduite par un diaphragme de $48 \times 48 \text{ mm}^2$ pour éviter que des particules ne heurtent les bords et ne génèrent des signaux parasites. Ce détecteur sert à effectuer des mesures de taux de recombinaison dissociative ou de rapports de branchement en plaçant des feuilles de différents facteurs de transmission juste devant lui. Il a une efficacité de détection de 100 % pour des particules d'énergie de l'ordre du MeV et offre une haute résolution en énergie. L'autre est plus grand (100×100) et est plus approprié pour les mesures à haute énergie cinétique libérée.

Un programme d'acquisition de données contrôle les différentes étapes et paramètres de la mesure (injection, courant et énergie des electron cooler et target, ouverture et fermeture des obturateurs, enregistrement des données...). Une description complète de la procédure se trouve à la référence [16]. Pour résumer, le programme demande une injection puis les ions sont refroidis pendant que l'electron target est mis à $E_d = 0 \text{ eV}$. Il enregistre la réponse des différents éléments aux instructions données (tensions, courant d'électrons...). Ensuite, pour un certain nombre de cycles, la tension de l'electron target est variée rapidement (50 ms) de celle qui sert pour la mesure E_d^{mes} , puis pour la référence E_d^{ref} , à celle de refroidissement, pour des temps qui peuvent être choisis indépendamment. Les données sont alors lues et enregistrées. Une procédure de contrôle de l'énergie est effectuée avant l'injection suivante où d'autres tensions de mesure seront utilisées. Le taux de comptage mesuré à l'énergie de référence sert à une normalisation relative au nombre d'ions stockés qui est en général trop faible pour permettre une mesure de courant sur l'un des outils de diagnostic du TSR. Toute la procédure porte le nom de "wobbling". Les données sont ensuite compilées : la somme du nombre de particules qui se présentent dans une certaine gamme de masse (ou d'énergie) est effectuée pendant chacun des cycles.

Le coefficient de vitesse de recombinaison α_{DR} à une énergie E_d^{mes} est donné par :

$$\alpha_{DR}(E_d^{mes}) = \frac{R_{DR}^{mes}}{n_e(E_d^{mes})\eta N_i} \quad (7.13)$$

où R_{DR} est le taux de comptage des fragments issus de la recombinaison dissociative, $n_e(E_d^{mes})$ la densité d'électrons, N_i le nombre d'ions stockés et η le rapport entre la longueur de recouvrement des faisceaux d'ions et d'électrons et la circonférence de l'anneau de stockage. Il est donc obtenu en divisant le taux de comptage de DR, R_{DR}^{mes} , enregistré à l'énergie de mesure E_d^{mes} , par le courant d'ions. Dans l'impossibilité de mesurer celui-ci, on lui substitue un taux de comptage lui étant proportionnel, comme E_d^{ref} . Il s'agira alors d'un coefficient de vitesse relatif. Le résultat est normalisé à la densité d'électrons à chaque étape. En ce qui concerne le coefficient de vitesse de recombinaison α_{DR} en fonction de l'énergie

E_d , il est obtenu en variant à chaque injection l'énergie E_d^{mes} jusqu'à ce que la gamme d'énergies désirées soit couverte. Le bruit de fond doit être soustrait du résultat obtenu et une procédure itérative permet de corriger les effets de la région toroïdale [66]. Le coefficient de vitesse observé est le coefficient total sur tous les processus de recombinaison dissociative, c'est-à-dire pour tous les états atomiques finaux possibles nn' et pour tous les niveaux rovibrationnels de l'ion moléculaire pondérés par leur probabilité de présence dans le faisceau :

$$\alpha_{DR}(E_d, t) = \sum_{vJnn'} p_{vJ}(t) \alpha_{DR}^{vJnn'}(E_d) \quad (7.14)$$

où $\alpha_{DR}^{vJnn'}$ correspond aux coefficients de vitesse de recombinaison relatifs pour un état initial et final spécifique et $\sum p_{vJ}(t) = 1$. Les contributions des différents états ne peuvent être isolées que grâce à l'énergie cinétique libérée mesurée par imagerie des fragments. Enfin, la section efficace de recombinaison dissociative est donnée par le coefficient de vitesse et la vitesse relative des électrons :

$$\alpha(v) = \sigma(v)v \quad (7.15)$$

Pour de petites vitesses de collision, le coefficient de vitesse de recombinaison mesurée sera déterminée par la distribution exacte de vitesses des électrons convoluée avec la section efficace. Celle-ci peut être déconvoluée grâce à la distribution de vitesses maxwelliennes bien définie (voir équation 7.5).

Chapitre 8

Résultats

Ce chapitre est consacré aux mesures de recombinaison dissociative effectuées avec des ions dans un état rovibrationnel sélectionné. La première étape a été de vérifier la bonne préparation des ions au moyen de l'imagerie par explosion de Coulomb. Nous nous sommes ensuite intéressés aux coefficients de vitesse de recombinaison des niveaux $v^+ = 0$ et 1 , $N^+ = 1 - 3$. Nous présentons d'abord brièvement la méthode MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory) qui permet de calculer le section efficace de recombinaison dissociative afin d'avoir un aperçu de l'allure que devraient prendre les résultats avant d'aborder les mesures proprement dites. Ils sont comparés à d'autres résultats tant expérimentaux que théoriques.

8.1 Diagnostic de l'excitation vibrationnelle

L'imagerie par explosion de Coulomb (CEI) nous permet d'observer la population vibrationnelle des molécules H_2^+ produites par LISE. Une feuille de DLC située à 3 m du détecteur a été utilisée et le faisceau avait une énergie de 967 keV. Les ions étaient envoyés directement au CEI sans être stockés dans l'anneau.

La figure 8.1 nous montre les spectres d'énergie cinétique libérée mesurés (en trait plein) pour des ions préparés à 302,76 nm ($v^+ = 0$) (figure de gauche) et à 295,85 nm ($v^+ = 1$) (figure de droite). Ils nous donnent une image de la densité de probabilité vibrationnelle de l'ion par réflexion sur le potentiel dissociatif qui varie comme l'inverse de la distance internucléaire (voir figure 8.2). Dans le cas de $v^+ = 1$, on s'attend à deux pics, le premier centré autour de 11 eV et le second, autour de 15 eV. La densité de probabilité de $v^+ = 0$ présente quant à elle un seul pic centré sur 2 u.a. Sa réflexion sur le potentiel dissociatif en $1/R$ devrait

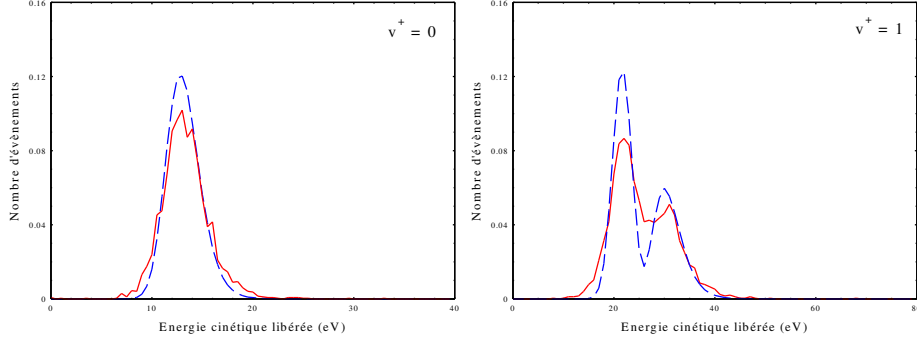


FIG. 8.1 – Spectres d'énergie cinétique libérée mesurés (traits pleins) pour H_2^+ préparé principalement dans $v^+ = 0$ (figure de gauche) et dans $v^+ = 1$ (figure de droite). Comparaison avec les simulations (traits pointillés).

nous donner un pic autour de 13,6 eV. C'est effectivement ce que nous montrent les spectres mesurés 8.1.

La simulation de Monte-Carlo (en trait pointillé sur les graphes 8.1) qui tient compte de certains effets dus à la feuille cible (voir sous-section 7.5.1) nous offre une comparaison avec la mesure. L'accord est assez mauvais. C'est sans doute dû à la petite proportion de $v^+ = 1$ présente dans le faisceau de $v^+ = 0$ (et vice-versa) et aux collisions multiples qui se produisent dans la feuille et qui ne sont pas prises en compte de manière optimale dans la simulation. Des collisions dures avec les noyaux qui composent la cible (diffusion Rutherford) peuvent aussi se produire. La diffusion ajoute alors une composante dans une direction transverse à celle du faisceau.

Les populations vibrationnelles sont normalement évaluées à partir des formes caractéristiques des distributions d'énergie cinétique de l'explosion coulombienne des molécules dans les différents niveaux de vibration. Ces formes prédites sont prises en compte dans la simulation. Le spectre d'énergie cinétique calculé est alors ajusté aux données expérimentales et permet d'obtenir les populations relatives. Vu le manque de précision actuel des simulations, les populations obtenues ne sont pas fiables. Une analyse plus précise des résultats doit encore être effectuée.

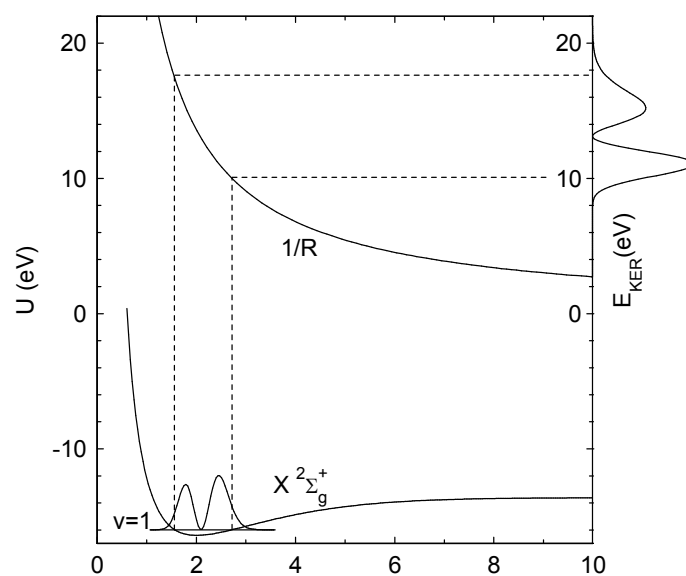


FIG. 8.2 – Réflexion de la densité de probabilité de $v = 1$ dans l'état fondamental de H_2^+ sur le potentiel dissociatif.

8.2 La recombinaison dissociative

Lorsqu'une collision de faible énergie entre un ion moléculaire (AB^+) et un électron libre se produit, un complexe moléculaire peut se former, suivi de sa dissociation en deux fragments neutres. Ce processus est appelé Recombinaison Dissociative (DR). L'électron du continuum est capturé par l'ion et une partie de l'énergie cinétique relative induit une excitation électronique ou rovibrationnelle du système moléculaire. On parlera de processus "direct" si l'électron est immédiatement capturé dans un état électronique doublement excité (AB^{**}). Une seconde possibilité (processus indirect) est que l'électron soit d'abord capturé dans un état de Rydberg (AB^*) de la molécule neutre vibrationnellement excitée. L'énergie cinétique de l'électron incident est transformée en énergie de vibration de la molécule. L'état de Rydberg est ensuite prédissocié par l'état doublement excité. Cet état est en effet instable et la molécule finit par se dissocier en deux fragments neutres. L'autoionisation est un processus qui peut aussi se produire et entrer en compétition, ce qui va diminuer le taux de dissociation.

Dans le cas de H_2^+ , l'état doublement excité le plus bas en énergie a la configuration $(2p\sigma_u)^2$ et les états de Rydberg sont les états $(1s\sigma_g n l \lambda)$ convergeant vers l'état fondamental de H_2^+ ($1s\sigma_g$). Le processus de recombinaison dissociative indirect est résonant en raison du spectre d'énergie rovibrationnelle discret de l'état de Rydberg qui entre en jeu : la recombinaison ne peut se produire que pour des valeurs discrètes de l'énergie de l'électron incident. Certains états de Rydberg sont fortement couplés au continuum de dissociation et ont un temps de vie d'autoionisation assez court [46]. Le processus direct n'est par contre pas résonant car le mouvement des noyaux dans le potentiel répulsif n'est pas quantifié. L'électron peut être capturé quelle que soit son énergie ε pour peu que l'énergie totale $E = E_{v_0}^+ + \varepsilon$ soit supérieure à la limite de dissociation de l'état doublement excité [47].

J.N. Bardsley [13, 14] fut le premier à formuler la théorie de la recombinaison dissociative en proposant le processus indirect. Il y prenait en compte la possibilité d'autoionisation de l'état répulsif AB^{**} après capture de l'électron. Le processus indirect était traité séparément par la théorie des résonances et les interférences avec le processus direct étaient négligées. Or celles-ci donnent ce qu'on appelle les fenêtres de résonances dans la section efficace totale de DR et la font principalement diminuer. Par la suite, la recombinaison dissociative fut traitée par plusieurs théoriciens [68, 46] au moyen de la théorie du défaut quantique à plusieurs voies (MQDT) qui considère simultanément les états liés et les états du continuum et qui permet de prendre en compte les interférences

entre les deux processus. L'approche QDT a d'abord été développée par M.J. Seaton [102] pour les atomes. Elle part de l'analogie physique entre les états de Rydberg et le continuum électronique. L'électron incident voyage principalement à grande distance du coeur ionique de l'atome et subit donc une attraction coulombienne à grande distance. Sa probabilité de présence à l'intérieur du coeur est cependant non nulle et il y subit l'influence des autres électrons. Pour un état lié, l'effet du coeur est exprimé par le défaut quantique μ dans la formule de Rydberg [47] (en unité atomique) :

$$E_n = E^+ - \frac{1}{2(n - \mu)^2} \quad (8.1)$$

E_n est l'énergie de l'état de Rydberg et E^+ celle du coeur ionique. L'idée de départ de la théorie MQDT est donc d'extrapoler les propriétés des séries atomiques de Rydberg aux collisions électron-ion. La théorie du défaut quantique a ensuite été étendue aux molécules (où l'électron externe et le mouvement nucléaire interagissent) par U. Fano [41] puis généralisée par U. Fano [42] et par C.H. Greene *et al.* [50] aux potentiels autres que le potentiel de Coulomb. Cela permet de traiter la recombinaison dissociative qui implique tant le continuum électron-molécule que atome-atome.

Le concept de base de la théorie MQDT est de diviser l'espace des configurations en plusieurs parties : la région interne ou zone de réaction qui contient les interactions "fortes" à courte portée (à définir dans chaque cas particulier) et où la distinction entre les voies ion-électron et atome-atome n'est pas réaliste, et la région externe où le comportement asymptotique des états liés et des états du continuum est différent. Dans le cas de DR, elles seront définies par la coordonnée radiale de l'électron externe et par la distance internucléaire. La QDT ne traite pas les fonctions d'onde dans la région interne mais donne des paramètres initiaux (déphasage des fonctions d'onde à longue portée et coefficients de mélange entre elles) pour les calculs MQDT dans la zone externe. La diffusion de l'électron par le coeur ionique à courte distance va en effet introduire un déphasage des fonctions d'onde radiales, solutions de l'équation de Coulomb, dans la région externe. Ces paramètres sont obtenus par des calculs *ab-initio*. Dans la région externe, les fonctions d'onde proviennent d'une superposition linéaire des fonctions propres du potentiel à longue portée. Si plusieurs voies sont couplées par des termes du Hamiltonien (interactions spin-orbite ou rovibration), la zone externe est divisée en différentes régions correspondant aux différents schémas de couplage entre les partenaires de la collision qui vont donner des voies ouvertes (continuum) ou des voies fermées (états liés). Cette méthode

permet de traiter simultanément les processus direct et indirect car les états intermédiaires de Rydberg sont automatiquement introduits dans les voies de collisions électron-ion moléculaire.

Afin d'illustrer les principales caractéristiques de la section efficace calculée par la méthode MQDT décrite aux références [46, 47, 120], nous avons effectué un calcul limité au premier ordre de perturbation. Le calcul fait intervenir les états de Rydberg $1s\sigma_g nd\sigma_g {}^1\Sigma_g^+$ ainsi que la courbe $(2p\sigma_u)^2$ couplée à l'onde d. La figure 8.3 présente le calcul effectué pour l'ion moléculaire dans le niveau $v^+ = 0$ $N^+ = 0$ et la figure 8.4, pour $v^+ = 1$ $N^+ = 0$. La section efficace du processus direct (en pointillé sur les graphes) est donnée par la formule analytique suivante [46] :

$$\sigma_{dv_0^+} = \frac{\pi}{k^2} \frac{r}{2} \frac{4(\xi_{v_0^+})^2}{(1 + \sum_v (\xi_v)^2)^2} \quad (8.2)$$

où $\frac{\xi_v}{\pi} = - \langle \chi_v | V^{el}(R) | F_d \rangle$ (avec F_d l'énergie normalisée solution de l'équation de Schrödinger dans le potentiel répulsif) sont les termes de couplage électronique, $\frac{r}{2}$ est le rapport des multiplicités des voies d'entrée et de sortie et k est le nombre d'onde de collision. Elle décroît essentiellement comme l'inverse de l'énergie. Ce comportement est caractéristique des processus coulombiens.

En introduisant le processus indirect, la section efficace n'est plus lisse mais présente à chaque résonance soit un pic, soit un creux, soit plus généralement un profil de Fano [43] dû à l'état intermédiaire de Rydberg. Dans un premier temps, seuls les niveaux $v^+ = 0$ et 1 ont été pris en compte dans le calcul MQDT pour $v^+ = 0$ $N^+ = 0$ (figure 8.3 (a)) (et $v^+ = 0, 1$ et 2 pour $v^+ = 1$ $N^+ = 0$, figure 8.4 (a)). Le coefficient de vitesse de recombinaison montre une série de Rydberg convergente de résonances étroites correspondant à la capture vibrationnelle de l'électron dans des états de Rydberg successifs de niveau $v = 1$. La série se termine lorsque l'électron incident a une énergie (0,27 eV) égale à l'espacement vibrationnel $\hbar\omega$ au delà duquel $v^+ = 1$ correspond à une voie ouverte. Comme tous les états vibrationnels ne sont pas inclus dans ce calcul, pour $v^+ > 1$, les voies sont ouvertes et la molécule s'autoionise. C'est pourquoi le coefficient de vitesse de recombinaison ne présente plus de structures au delà de 0,27 eV mais une diminution de son amplitude. Dans un deuxième temps, tous les niveaux vibrationnels sont intégrés (figures 8.3 (b) et 8.4 (b)). On obtient alors plusieurs séries convergeant vers les seuils successifs.

La position des résonances dépend de la valeur moyenne du défaut quantique μ . La forme prise dépend de l'amplitude relative des éléments de matrice de recombinaison directe et d'interaction de l'état de Rydberg

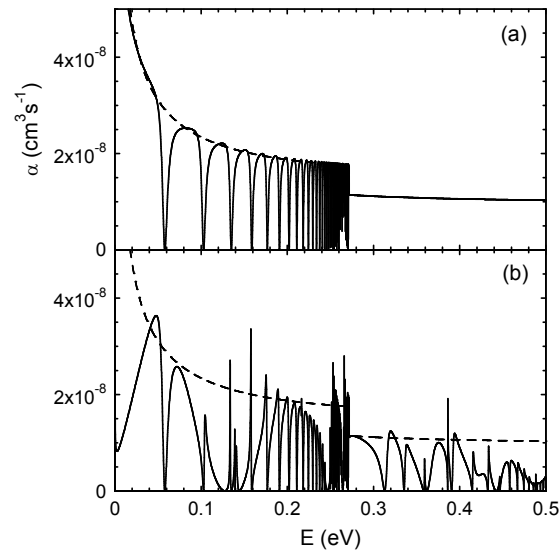


FIG. 8.3 – Coefficient de vitesse de recombinaison dissociative calculé par la méthode MQDT pour le niveau $v^+ = 0, N^+ = 0$ (a) en incluant les niveaux $v = 0$ et 1 , (b) en incluant tous les niveaux. La courbe en pointillé est le processus direct.

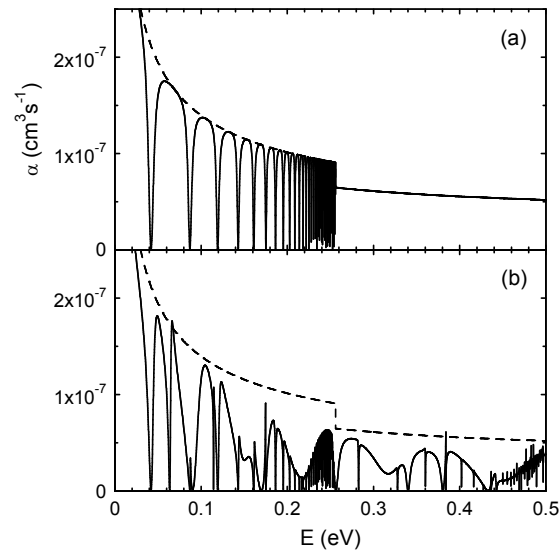


FIG. 8.4 – Coefficient de vitesse de recombinaison dissociative calculé par la méthode MQDT pour le niveau $v^+ = 1, N^+ = 0$ (a) en incluant les niveaux $v = 0, 1$ et 2 , (b) en incluant tous les niveaux. La courbe en pointillé est le processus direct.

avec l'état dissociatif (DR) ou avec le continuum électronique de l'ion (autoionisation), cette dernière étant contrôlée par la variation du défaut quantique avec la distance internucléaire (couplage vibrationnel). Le profil de dispersion obtenu est caractéristique de l'interférence entre un processus résonant et un processus non-résonant. Dans le cas de $v^+ = 0$, pour lequel le processus direct est faible vu le mauvais recouvrement des fonctions d'onde, la contribution des résonances de Rydberg est susceptible d'augmenter la section efficace de DR. Pour $v^+ = 1$ par contre, l'effet des résonances est de diminuer l'efficacité du processus direct, lequel est beaucoup plus rapide que la capture vibrationnelle dans un état de Rydberg et la prédissociation de celui-ci.

8.2.1 Mesure du coefficient de vitesse de recombinaison dissociative pour H_2^+ rovibrationnellement sélectionné

Grâce à la sélection vibrationnelle et rotationnelle des ions injectés, nous avons obtenu des données pour différents états : $v^+ = 0$ avec $N^+ = 1, 2$ ou 3 , et $v^+ = 1$ avec $N^+ = 1, 2$ ou 3 . Les deux détecteurs à barrière de surface, le petit et le grand, ont été utilisés. La procédure de "wobbling" expliquée précédemment (voir sous-section 7.5.3) a été suivie avec une énergie de référence de 0,02 eV pour le petit détecteur. Le coefficient de vitesse de recombinaison relatif est obtenu en variant l'énergie de mesure à chaque injection. Le signal du détecteur est digitalisé par un ADC puis enregistré dans un fichier. On obtient ainsi un spectre pour chaque mode de la procédure de "wobbling", c'est-à-dire pour les différentes énergies données aux électrons (pour la mesure, la référence et le refroidissement). Un spectre contient deux composantes : un pic pour l'énergie totale appelé pic de masse 2, qui correspond au processus DR et contient deux neutres et un pic pour la moitié de l'énergie, appelé pic de masse 1, qui correspond aux processus d'excitation dissociative (DE), de collisions sur le gaz résiduel ou d'effets dus aux régions toroïdales, où un seul hydrogène neutre atteint le détecteur. Le nombre d'événements intégré est ensuite transformé en coefficient de vitesse de recombinaison en le normalisant au temps total de mesure, à la densité d'électrons et au nombre d'ions circulant dans l'anneau.

Par l'utilisation de deux détecteurs différents, on a affaire à plusieurs niveaux de bruit, différentes énergies de référence... Les coupures qui vont permettre de sélectionner la masse totale et la demi-masse seront différentes à chaque mesure. C'est pourquoi, les différents fichiers doivent être mis à la même échelle. Les mesures doivent aussi être normalisées au moyen de la procédure suivante.

Mise à l'échelle et normalisation

Le coefficient vitesse de recombinaison relatif donné par l'équation 7.13 peut être exprimé de la manière suivante :

$$\alpha_{DR}(E_d^{mes}) = \frac{M_2^{mes}}{(M_1^{ref} + M_1^{cool})n_e(E_d^{mes})\eta} \quad (8.3)$$

où M_1 correspond au pic de H, c'est-à-dire à l'énergie mesurée pour le processus DE et de collisions sur le gaz résiduel et M_2 , au pic de $2 \times H$, c'est-à-dire l'énergie totale due au processus DR. Les exposants *mes*, *ref* et *cool* désignent les énergies des électrons utilisées lors de la procédure de "wobbling" pour respectivement la mesure, la référence et le refroidissement (voir sous-section 7.5.3). L'énergie de refroidissement sert aussi de référence et toutes deux sont souvent mises à la même valeur. Cette formule n'est valable que si la part de DE est nettement inférieure aux collisions sur le gaz résiduel ou que la densité d'électrons mesurée au point de référence est stable. Les données prises avec le petit détecteur à une énergie de référence et de refroidissement de 0,02 eV ont servi de références. L'énergie de référence étant choisie sous le seuil de DE, la formation de paires ion-neutre (DE) est considérée comme négligeable par rapport aux collisions sur le gaz résiduel, et celles-ci sont supposées indépendantes du niveau de vibration des ions.

Les spectres de recombinaison dissociative ont été calculés individuellement pour certains fichiers en particulier. Pour réduire l'erreur statistique, les masses M_2^{ref} et M_2^{cool} peuvent aussi être ajoutées au signal de normalisation puisque ces quantités sont proportionnelles au nombre d'ions circulant dans l'anneau. Les données de l'imagerie 2D nous indiquent que la composition du faisceau change avec le temps de stockage et donc la vitesse de recombinaison devrait elle aussi changer. Le fait d'inclure ou non le pic d'énergie dû au processus DR dans le signal de normalisation n'affecte pas la forme du spectre de vitesse de recombinaison. C'est pourquoi les deux masses ont été utilisées comme signal de référence. Le calcul du coefficient de vitesse de recombinaison relatif pour un fichier de données se fait grâce à :

$$\alpha_{DR}(E_d^{mes}) = \frac{M_2^{mes}}{(M_1^{ref} + M_1^{cool} + M_2^{ref} + M_2^{cool})n_e(E_d^{mes})\eta} \quad (8.4)$$

Par contre, s'il peut être utilisé pour la normalisation, le signal de recombinaison dissociative ne peut l'être pour comparer les échelles relatives aux différentes coupures sur le temps de stockage.

Suite à la normalisation, les données obtenues à la même énergie de référence peuvent être mélangées entre elles après avoir été mises à la

même échelle. Nous savons que la vitesse de recombinaison au point de référence peut être différente pour chaque état de l'ion. Pour rééchelonner les fichiers, il nous faut supposer que les collisions sur le gaz résiduel sont elles indépendantes du niveau rovibrationnel de départ. Alors, $M_1^{ref} + M_1^{cool}$ intégré sur toute la mesure peut être utilisé pour ajuster les différentes échelles. On peut cependant se demander si cette supposition est pertinente. Si les collisions sur le gaz résiduel se comportent comme l'excitation dissociative (DE) par impact d'électrons, elle peut être remise en question. En effet, le processus DE dépend légèrement du niveau vibrationnel de la molécule [1] (supérieur d'environ 7% pour $v^+ = 1$ par rapport à $v^+ = 0$). La normalisation du signal de recombinaison dissociative dépend donc sans doute de l'état de vibration de la molécule.

Les autres groupes de données qui possèdent la même énergie de référence sont mélangés à celui qui sert de référence. Seulement, pour des énergies plus grandes (6,5 eV de référence pour le grand détecteur), le processus DE commence à prendre part de manière significative au signal de masse M_1 . La formule utilisée précédemment pour la normalisation ne fonctionne pas parfaitement dans ce cas. Les autres fichiers ont dû être rééchelonnés pour correspondre au point de référence à basse énergie.

Les corrections toroïdales ont été effectuées indépendamment pour le petit et le grand détecteur, mais toute la gamme de mesure a été utilisée.

Coefficient de vitesse pour des états rovibrationnels particuliers

Nous voulons en fait connaître les contributions des différents niveaux rovibrationnels au coefficient de vitesse. Nous avons vu aux sections 6.2 et 6.3, qu'en produisant H_2^+ dans l'état $v^+ = 1$, une petite partie de la population se trouve dans $v^+ = 0$ et vice-versa. Les mesures de coefficient de vitesse de recombinaison relatif traitées jusqu'ici nous donnent $\alpha_{DR}(E_d, t)$, c'est-à-dire l'évolution du coefficient de vitesse total en fonction du temps de stockage qui inclut tous les états de l'ion. Une partie du signal, parfois non négligeable, provient donc des autres niveaux vibrationnels présents dans le faisceau. Les mesures d'imagerie nous donnent $B^{vJ}(t) = \alpha_{DR}^{vJ}(E_d)N^{vJ}(t)$ qui est le rapport de branchement d'un niveau rovibrationnel (vJ) particulier de population N^{vJ} au temps de stockage t . Le taux total sur le détecteur est donné par :

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} &= -\alpha_{DR}(t)n_e N(t) \\ N(t) &= -\frac{dN(t)}{dt} \frac{1}{\alpha_{DR}(t)n_e} \end{aligned} \quad (8.5)$$

qui peut être réécrit pour chaque niveau (vJ) :

$$\begin{aligned}\frac{dN^{vJ}(t)}{dt} &= -\alpha_{DR}^{vJ}(t)n_e N^{vJ}(t) \\ N^{vJ}(t) &= -\frac{dN^{vJ}(t)}{dt} \frac{1}{\alpha_{DR}^{vJ}(t)n_e}\end{aligned}\quad (8.6)$$

Le nombre total d'ions au temps t est donné grâce au rapport de branchement $B^{vJ}(t)$ défini ci-dessus :

$$\sum_{vJ} \frac{B^{vJ}(t)}{\alpha_{DR}^{vJ}(t)} = N(t) = -\frac{dN(t)}{dt} \frac{1}{\alpha_{DR}(t)n_e} \quad (8.7)$$

où $\frac{dN(t)}{dt} = \sum_{vJ} \frac{dN^{vJ}(t)}{dt}$. En utilisant l'expression 8.6, on obtient :

$$\begin{aligned}\sum_{vJ} \frac{B^{vJ}(t)}{\alpha_{DR}^{vJ}(t)} &= \frac{\sum_{vJ} \alpha_{DR}^{vJ}(t)n_e N^{vJ}(t)}{\alpha_{DR}(t)n_e} \\ &= \frac{\sum_{vJ} \alpha_{DR}^{vJ}(t)N^{vJ}(t)}{\alpha_{DR}(t)} \\ &= \frac{\sum_{vJ} B^{vJ}(t)}{\alpha_{DR}(t)}\end{aligned}\quad (8.8)$$

En séparant les indices :

$$\sum_{vJ} \frac{B^{vJ}(t)/\sum_{v'J'} B^{v'J'}(t)}{\alpha_{DR}^{vJ}(t)} = \frac{1}{\alpha_{DR}(t)} \quad (8.9)$$

Cette équation peut être réécrite pour différents temps de stockage t ce qui nous donne un ensemble d'équations linéaires avec des solutions $1/\alpha_{DR}^{vJ}$. Cette méthode est utilisée à la référence [129]. Les résultats obtenus sont malheureusement incohérents. L'explication vient sans doute du fait que les niveaux rotationnels ne sont pas pris en compte individuellement dans la détermination des B^{vJ} . En effet, le coefficient de vitesse de recombinaison est mesuré pour des ions rotationnellement sélectionnés mais comme pour la vibration, un mélange de deux niveaux différents ne peut être exclu, d'où les incohérences observées. Les coefficients de vitesse de recombinaison dépendent en fait du niveau rotationnel de l'ion moléculaire [129].

Une autre méthode a alors été utilisée pour extraire les contributions des différents niveaux de vibration présents dans le faisceau. Nous savons que la section efficace de recombinaison dissociative est nettement plus importante pour $v^+ = 1$ que pour $v^+ = 0$ [61]. Lorsque des ions préparés

dans $v^+ = 0$ sont injectés dans l'anneau, la petite part de $v^+ = 1$ (8,6 %, voir section 6.3) présente dans le faisceau va contribuer grandement au signal. Par contre, si on injecte $v^+ = 1$, la part de $v^+ = 0$ (7,7 %) n'affecte pas beaucoup le signal de recombinaison dissociative. A l'aide d'un calcul simple, il est possible d'extraire la contribution de chaque niveau des coefficients de vitesse de recombinaison totaux mesurés en fonction de l'énergie. Appelons respectivement S_0 et S_1 les signaux de DR de H_2^+ préparé majoritairement dans $v^+ = 0$ et $v^+ = 1$ pour une énergie fixée. Nous désignerons les coefficients de vitesse de recombinaison de chaque niveau par α_0 et α_1 pour cette même énergie. Sachant que :

$$S_0 = p_0\alpha_0 + p_1\alpha_1 \quad (8.10)$$

$$S_1 = q_0\alpha_0 + q_1\alpha_1 \quad (8.11)$$

il nous reste à connaître p_0, p_1, q_0 et q_1 , les populations relatives des différents niveaux. Ces équations peuvent être réécrites sous la forme qui suit.

$$\alpha_0 = \frac{S_0 - \frac{p_1}{q_1}S_1}{p_0 - \frac{p_1}{q_1}q_0} \quad (8.12)$$

$$\alpha_1 = \frac{S_1 - \frac{q_0}{p_0}S_0}{q_1 - \frac{q_0}{p_0}p_1} \quad (8.13)$$

Le rapport $\frac{p_1\alpha_1}{S_1}$ a été mesuré grâce à l'imagerie 2D et est donc connu. Nous l'appellerons β . En y introduisant l'équation 8.13, nous obtenons l'expression suivante :

$$\beta = \frac{\frac{S_1}{S_0} - \frac{q_0}{p_0}}{\frac{q_1}{p_1} - \frac{q_0}{p_0}} \quad (8.14)$$

De plus, nous posons :

$$\frac{q_0}{p_0} = \frac{p_1}{q_1} = x \quad (8.15)$$

D'après les mesures de population effectuées sur notre dispositif (voir la partie précédente), cette hypothèse est acceptable. Nous appelons γ le rapport S_1/S_0 . Nous pouvons alors réécrire l'expression 8.14 de la manière suivante :

$$\beta = \frac{\gamma - x}{\frac{1}{x} - x} \quad (8.16)$$

$$\Rightarrow x^2(1 - \beta) - \gamma x + \beta = 0 \quad (8.17)$$

$$x = \frac{\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\beta(1 - \beta)}}{2(1 - \beta)} \quad (8.18)$$

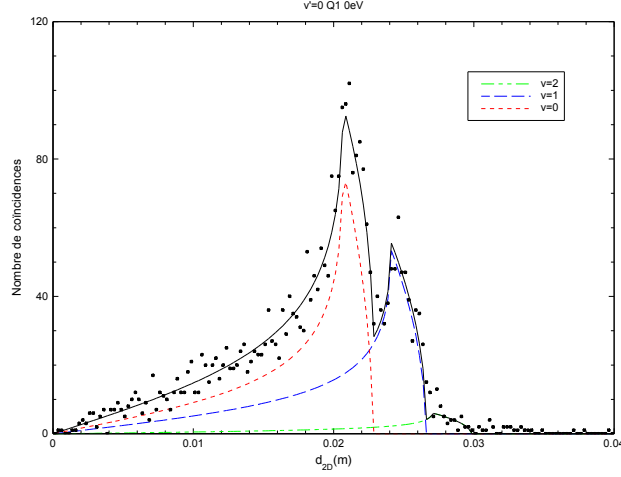


FIG. 8.5 – Distribution des distances d_{2D} projetées pour la transition Q(1) via $v' = 0$, à une énergie de 0 meV. La courbe en trait plein est la distribution $P(d_{2D})$ attendue et les courbes en pointillé, les contributions de chaque niveau vibrationnel $v^+ = 0, 1$ et 2.

Pour la transition Q(1), c'est-à-dire H₂ ionisé à 302,76 nm et 295,85 nm, nous avons à une énergie de 0 meV, $\gamma = 4,48$ et $\beta = 0,42$. Cette dernière valeur est obtenue grâce à l'imagerie 2D. La figure 8.5 nous montre la distribution de distances d_{2D} projetées mesurée à 0 meV. La courbe en trait plein est la distribution $P(d_{2D})$ attendue ajustée à la mesure et les courbes en pointillé sont les contributions de chaque niveau vibrationnel (ici, $v^+ = 0, 1$ et 2). La queue de la distribution semble en effet due au niveau $v^+ = 2$ plutôt qu'à la contribution de niveaux rotationnels excités. Les contributions pour 0 et 1 nous donnent la valeur de $\alpha_0 p_0$ et $\alpha_1 p_1$ et donc de β . Nous obtenons alors $x = 0,095$. Enfin, la population de l'état le moins peuplé (p_1, q_0) vaut $1 - (1/(1+x)) = 0,087$ et l'autre (p_0, q_1), $1/(1+x) = 0,913$. En reprenant les équations 8.12 et 8.13 :

$$\alpha_0 = \frac{S_0 - 0,095 S_1}{0,905} \quad (8.19)$$

$$\alpha_1 = \frac{S_1 - 0,095 S_0}{0,905} \quad (8.20)$$

on trouve les contributions α_0 et α_1 des niveaux $v^+ = 0$ et $v^+ = 1$.

L'opération a été effectuée pour chaque transition : Q(1) qui nous donne $N^+ = 1$, Q(2) $\Rightarrow N^+ = 2$ et Q(3) $\Rightarrow N^+ = 3$. Nous obtenons

ainsi le coefficient de vitesse de recombinaison relatif pour chaque niveau rovibrationnel. Ce ne sont encore que les contributions relatives de chaque état sur une échelle arbitraire. Pour avoir des mesures absolues, il faut normaliser le signal au courant d'ions. Celui-ci est malheureusement trop faible que pour pouvoir être mesuré. Nous avons alors pris le parti de normaliser le signal de DR de $v^+ = 0$ à celui obtenu pour HD^+ à 9 eV [2] afin d'obtenir des mesures absolues tout en sachant que ce n'est pas la meilleure solution car il y a des effets isotopiques. Cette normalisation coïncide cependant avec une mesure réalisée antérieurement pour H_2^+ au TSR (voir ci-dessous). Cela va néanmoins nous permettre de confronter nos mesures avec d'autres ou avec des calculs théoriques.

La figure 8.6 nous donne les coefficients de vitesse de recombinaison mesurés pour le niveau $v^+ = 0$ et les états de rotation $N^+ = 1$ à 3. La figure 8.7 montre ceux obtenus pour $v^+ = 1$. Les coefficients de vitesse ont été multipliés par la racine carrée de l'énergie pour pouvoir utiliser une échelle linéaire. Ils présentent, avec une très bonne résolution, une série de résonances dues au processus indirect de recombinaison dissociative. Nous pouvons observer davantage de structures résonantes pour $v^+ = 0$ que pour $v^+ = 1$ en raison de la section efficace du processus direct plus faible pour le premier que pour le deuxième, le croisement de l'état neutre doublement excité étant situé en dehors de la région de Franck-Condon pour $v^+ = 0$.

Comparaison avec d'autres résultats

Nous pouvons tout d'abord comparer nos mesures pour $v^+ = 0$ et $N^+ = 1$ avec les coefficients de vitesse de recombinaison obtenus en 2002 sur le TSR par S. Krohn [61] (voir figure 8.8). L'électron target n'existant pas encore au moment de ces mesures, les ions ont été pré-refroidis pendant 40 s au moyen de l'électron cooler avant d'utiliser celui-ci pour la mesure proprement dite. Les ions n'étaient donc pas rovibrationnellement sélectionnés, mais refroidi par collisions super-élastiques comme en atteste l'imagerie par explosion de Coulomb. S. Krohn affirme qu'à haute énergie, leurs résultats sont approximativement les mêmes que pour HD^+ car les effets isotopiques ne se font plus sentir à ces énergies de collision, ce que contestent les théoriciens. N'ayant pas obtenu de mesures absolues, il nous est difficile de trancher cette question. L'allure générale des deux mesures est la même mais les nôtres sont nettement plus détaillées. La différence observée entre 0,5 et 5 eV est sans doute due à la soustraction du bruit de fond dû aux neutralisations sur le gaz résiduel effectuée par S. Krohn que nous n'avons pas pu réaliser de notre côté.

La recombinaison dissociative de H_2^+ refroidi vibrationnellement avec

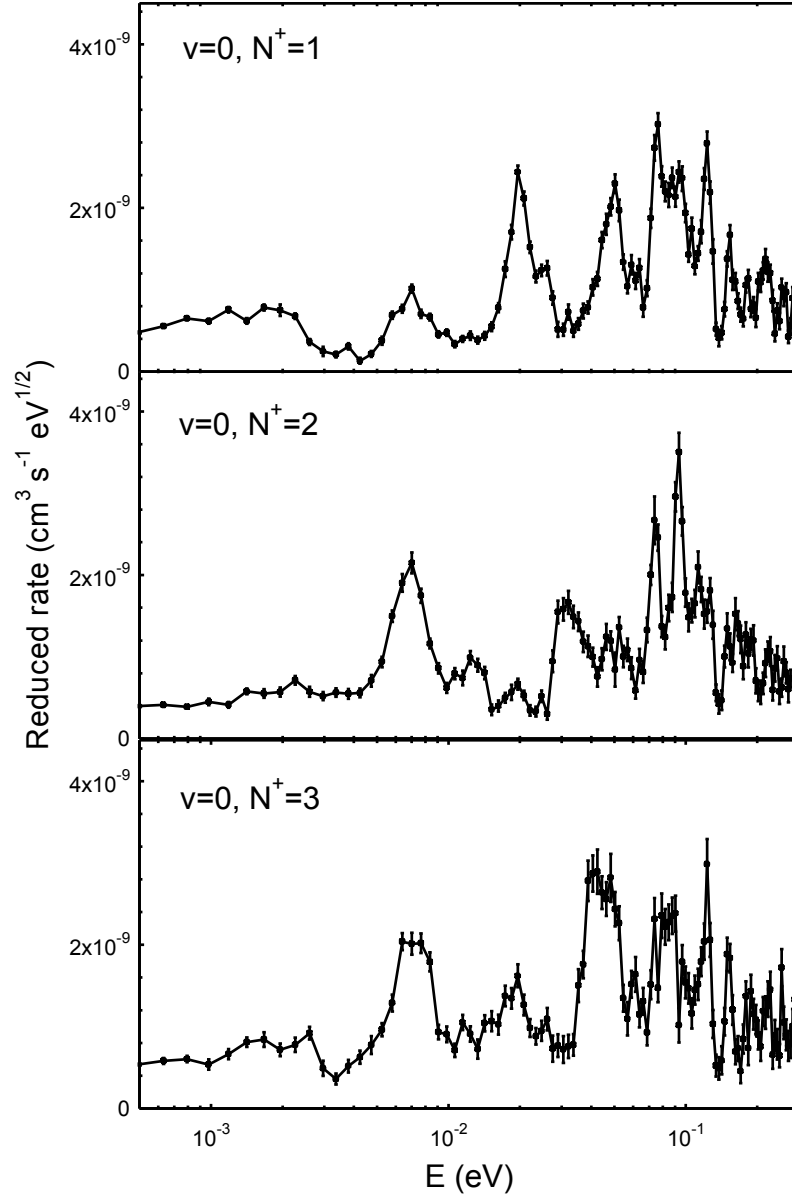


FIG. 8.6 – Coefficients de vitesse de recombinaison en échelle réduite pour $v^+ = 0$ et $N^+ = 1$ à 3.

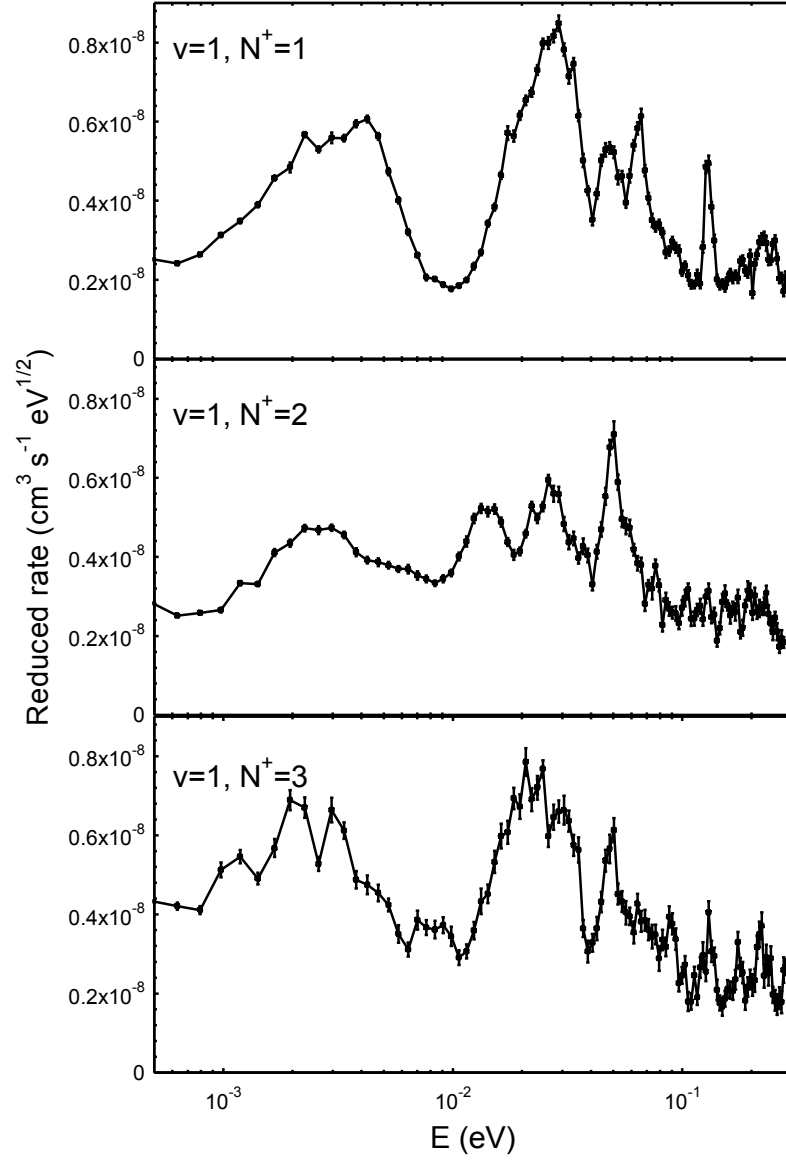


FIG. 8.7 – Coefficients de vitesse de recombinaison en échelle réduite pour $v^+ = 1$ et $N^+ = 1$ à 3.

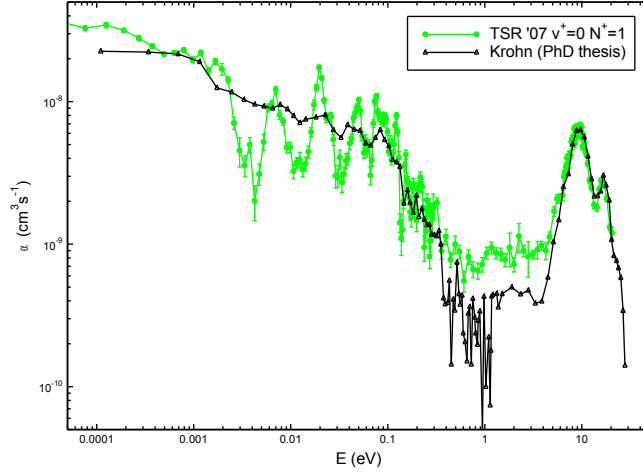


FIG. 8.8 – Comparaison des mesures du coefficient de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$ et $N^+ = 1$ avec celles effectuées par S. Krohn [61].

des électrons lents a aussi été étudiée sur l’anneau de stockage CRYRING par V. Zhaunerchyk *et al.* [129]. Un faisceau d’ions enrichi de para-hydrogène a été utilisé, ce qui leur a permis d’obtenir séparément la section efficace pour $v^+ = 0$ et des J pairs (para- H_2) et, par différence avec une mesure effectuée avec un gaz non enrichi, pour $v^+ = 0$ et des J impairs (ortho- H_2). Les ions sont produits dans une source à décharge et expansion pulsée. Un mélange de 10 % de H_2 et de Ne est introduit dans la source et permet d’éliminer une partie des ions dans un état vibrationnel plus élevé que 1 par la réaction $H_2^+(v > 1) + Ne \rightarrow NeH^+ + H$. De plus, les ions sont refroidis rotationnellement par une expansion supersonique. Pour une température rotationnelle de 30 K, un faisceau normal de H_2^+ contient 25 % de para-hydrogène dans l’état $v^+ = 0, N^+ = 0$ et 75 % d’ortho-hydrogène dans l’état $v^+ = 0, N^+ = 1$. Avec du para- H_2^+ pur, seul $N^+ = 0$ devrait être peuplé. V. Zhaunerchyk *et al.* produisent du para-hydrogène pur à 99 %. Nous pouvons comparer nos résultats avec le coefficient de vitesse de recombinaison k_{tot} qu’ils ont mesuré après 17 s de temps de stockage.

La figure 8.9 nous montre le coefficient de vitesse de recombinaison pour de l’hydrogène normal (en trait plein) qui contient un mélange de 75 % de $N^+ = 1$ (ortho-hydrogène) et de 25 % de $N^+ = 0$ (para-hydrogène). Pour pouvoir comparer leur mesure avec la nôtre qui ne comporte pas

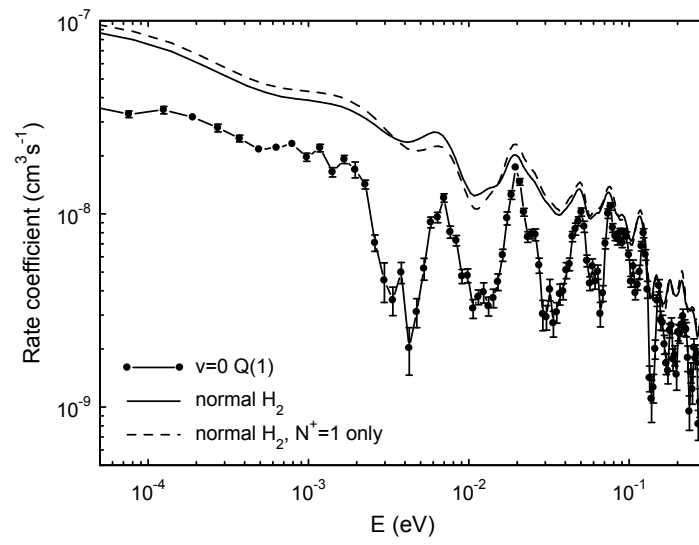


FIG. 8.9 – Comparaison des mesures du coefficient de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$ et $N^+ = 1$ effectuées au TSR et celles effectuées au CRYRING avec de l'hydrogène normal (en trait plein) [129], et pour $N^+ = 1$ uniquement (en trait pointillé).

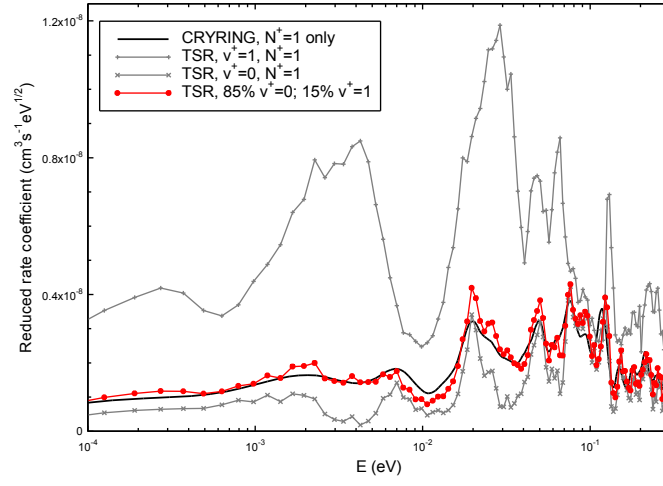


FIG. 8.10 – Coefficients de Vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$, $v^+ = 1$ et $N^+ = 1$ mesurés au TSR et la courbe obtenue après normalisation aux calculs de H. Takagi [111] en prenant 85 % de $v^+ = 0$ et 15 % de $v^+ = 1$. Comparaison avec la courbe mesurée au CRYRING pour $N^+ = 1$ uniquement.

de $N^+ = 0$, nous avons soustrait de leur résultat pour l'hydrogène normal, la courbe qu'ils ont obtenue avec du para-hydrogène ($N^+ = 0$), en tenant compte des proportions mentionnées ci-dessus puis nous l'avons renormalisée. La courbe en trait pointillé ne nous donne ainsi que la contribution de $N^+ = 1$. L'accord avec nos résultats s'avère assez bon. Nous retrouvons les différentes résonances à la même énergie sur les deux courbes. Nos mesures sont néanmoins nettement plus détaillées, la résolution y est meilleure. La différence d'amplitude observée s'explique de deux manières. Rappelons que nous avons normalisé nos mesures à celles de HD^+ pour avoir des résultats absolus ce qui n'est sans doute pas idéal. De plus, et c'est sans doute la raison principale de la différence observée, le faisceau d'ions utilisé au CRYRING comporte très certainement une part non négligeable de $v^+ = 1$ dont la section efficace est très grande. Il faudrait pouvoir soustraire la contribution de ce niveau pour avoir une comparaison plus fiable. Pour avoir une idée de la proportion de $v^+ = 1$ dans le signal de recombinaison dissociative mesuré au CRYRING, nous avons repris les résultats que nous avons obtenus pour $N^+ = 1$ et $v^+ = 0$ et 1 (voir figure 8.10) et les avons normalisés aux valeurs calculées par H. Takagi pour H_2^+ à 9 eV [111]. Nous avons additionné, avec différentes proportions, les courbes mesurées pour les deux niveaux vibrationnels pour voir laquelle donne le meilleur accord avec les mesures du CRYRING pour $N^+ = 1$ uniquement. C'est en prenant 85 % de $v^+ = 0$ et 15 % de $v^+ = 1$ (voir figure 8.10) que les deux courbes coïncident le mieux. La contribution de $v^+ = 1$ est donc non négligeable puisqu'elle représente 60 % du signal observé.

Nous n'avons pas la possibilité de sélectionner $N^+ = 0$ mais nous pouvons néanmoins comparer nos mesures pour $N^+ = 2$ avec celles du para-hydrogène (voir figure 8.11). Comme pour $N^+ = 1$, on retrouve les mêmes résonances sur les deux courbes si ce n'est la résonance à 3.10^{-2} eV qui n'est pas présente pour $N^+ = 0$ mais seulement pour $N^+ = 2$.

Nous avons aussi pu comparer nos résultats avec les calculs effectués par H. Takagi [111] à plus haute énergie. Il a utilisé la méthode MQDT brièvement décrite à la section 8.2 avec des énergies discrètes pour les états dissociatifs. Les sections efficaces ont été calculées pour divers niveaux vibrationnels de départ. La comparaison des coefficients de vitesse de recombinaison mesurés pour $N^+ = 1, 2$ et 3 et calculés pour $N^+ = 0$ est montrée successivement aux figures 8.12, 8.13 et 8.14 pour les niveaux $v^+ = 0$ et 1. L'accord n'est pas trop mauvais, le calcul reproduisant l'allure du coefficient de vitesse dans la région des résonances avec la famille Q_1 d'états doublement excités [51] (séries de Rydberg dissociative de H_2 ayant pour coeur $2p\sigma_u$).

La figure 8.15 nous montre ses résultats et nos mesures normalisées à

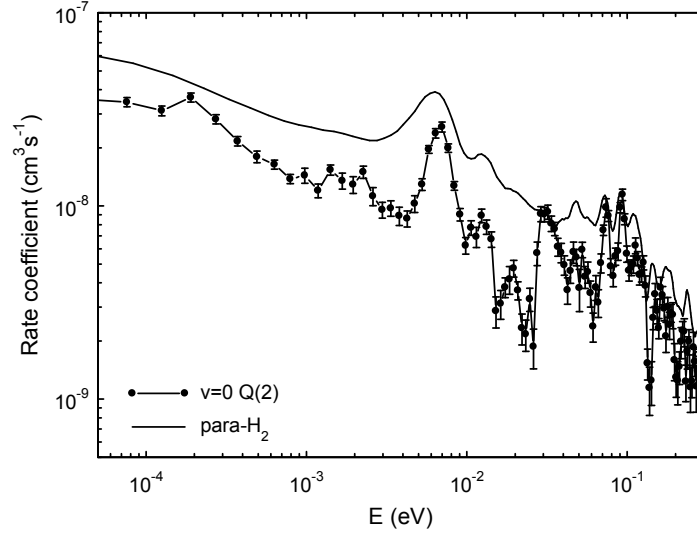


FIG. 8.11 – Comparaison des mesures du coefficient de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$ et $N^+ = 2$ effectuées au TSR et celles effectuées au CRYRING avec du para-hydrogène [129].

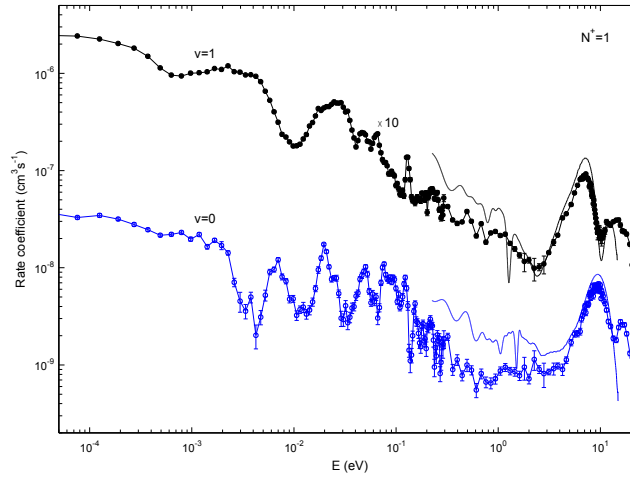


FIG. 8.12 – Coefficient de vitesse de recombinaison pour $N^+ = 1$ et $v^+ = 0$ et 1. Comparaison avec les calculs de H. Takagi [111] (en trait plein).

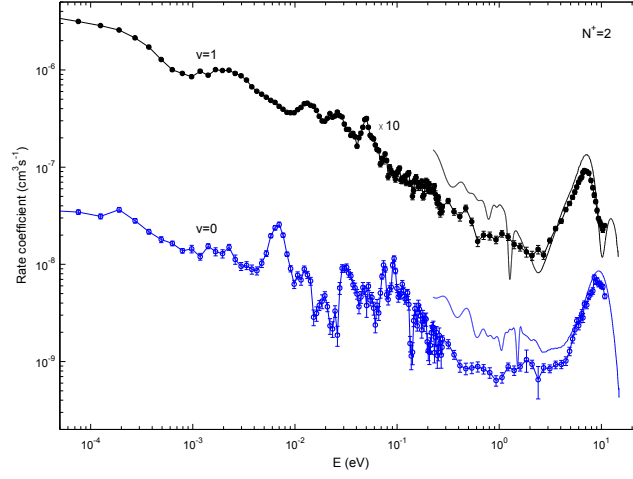


FIG. 8.13 – Coefficient de vitesse de recombinaison pour $N^+ = 2$ et $v^+ = 0$ et 1. Comparaison avec les calculs de H. Takagi [111] (en trait plein).

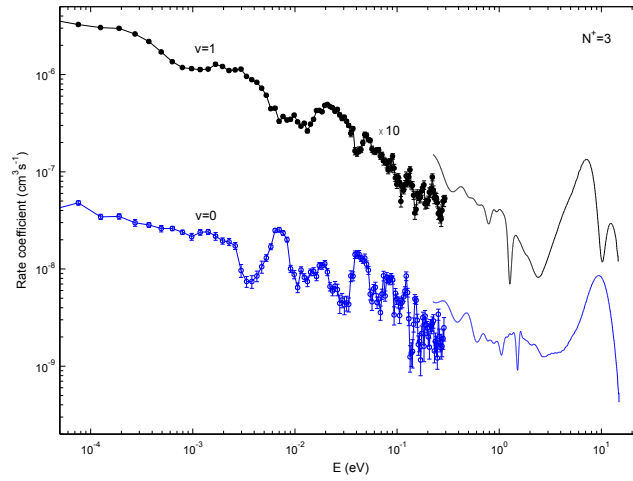


FIG. 8.14 – Coefficient de vitesse de recombinaison pour $N^+ = 3$ et $v^+ = 0$ et 1. Comparaison avec les calculs de H. Takagi [111] (en trait plein).

HD^+ . La différence d'amplitude entre les résultats est probablement due en partie à la normalisation arbitraire que nous avons choisie. Des calculs plus récents de H. Takagi [112] à plus basse énergie ainsi que des calculs de O. Motapon *et al.* [72] apportent d'autres points de comparaison. Ils sont présentés aux figures 8.16, 8.17 et 8.18 pour $N^+ = 1, 2$ et 3 respectivement. Les calculs de H. Takagi ont été convolués en utilisant les mêmes énergies thermiques $kT_{e,\perp} = 0,5$ meV et $kT_{e,\parallel} = 0,02$ meV que pour les mesures (voir sous-section 7.4.2). Ils sont assez proches de nos résultats. L'amplitude est similaire mais les différentes résonances ne se présentent pas à la même énergie et n'ont pas le même profil. V. Zhaunerchyk *et al.* [129] ont fait la même observation ce qui nous fait penser que les calculs théoriques doivent encore être améliorés. Il en est de même en ce qui concerne les calculs de O. Motapon. Les résultats sont convolués avec la résolution que nous avons utilisée pour les mesures. L'amplitude correspond mais les formes et positions des résonances sont différentes de celles mesurées. Dans les deux calculs, le rapport entre les coefficients de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$ et 1 semble être similaire aux mesures, ce qui signifie que la position des courbes de potentiel est bonne puisque c'est elle qui l'influence en modifiant le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles avec celle de l'état doublement excité. Les différences de position et de profil des résonances nous laissent à penser que le défaut quantique $\mu(R)$ n'est pas encore optimal. La position dépend en effet de la moyenne de μ et la forme, de sa variation avec la distance internucléaire $\frac{d\mu(R)}{dR}$ [46].

Anisotropie de la recombinaison dissociative

Seule une partie des données de l'imagerie 2D a pu être analysée. Nous n'en présenterons donc qu'une série mesurée à une énergie de 50 meV pour la transition via $v' = 1$ et les trois niveaux rotationnels sélectionnables (voir figure 8.19). Ces mesures nous permettent de voir l'anisotropie de la recombinaison dissociative à une énergie non nulle. Les distributions angulaires sont légèrement différentes pour chaque niveau rotationnel et sont ajustées par un développement en polynômes de Legendre du type $c[1 + a_2P_2(\cos\theta) + a_4P_4(\cos\theta)]$. Cet ajustement permet de comparer les mesures aux calculs théoriques. Les valeurs des coefficients a_2 et a_4 (voir tableau 8.1) renseignent sur la contribution des ondes partielles électroniques (s, d) et des résonances de Rydberg associées ($1s\sigma_g n l \sigma_g$) [52]. Le fait que a_4 soit non nul nous indique qu'il y a une contribution de l'onde d et pas seulement de l'onde s.

Pour conclure, nous avons pu mesurer les coefficients de vitesse de recombinaison pour un niveau vibrationnel ($v^+ = 0$ ou 1) et rotationnel

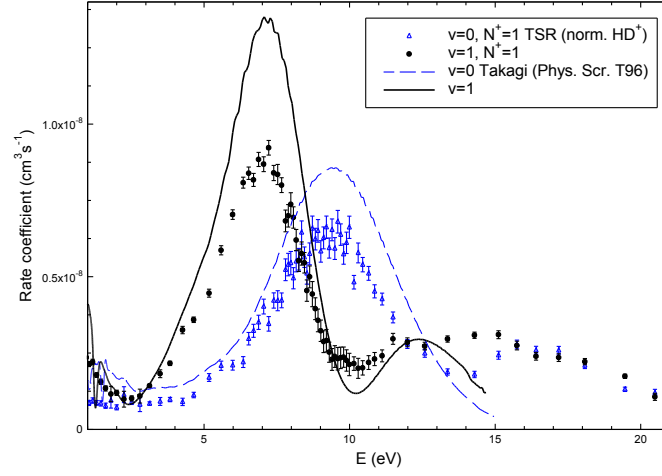


FIG. 8.15 – Comparaison des coefficients de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0$ et 1 , $N^+ = 1$, mesurés au TSR et calculés par H. Takagi [111]. Les mesures sont normalisées au signal de HD^+ .

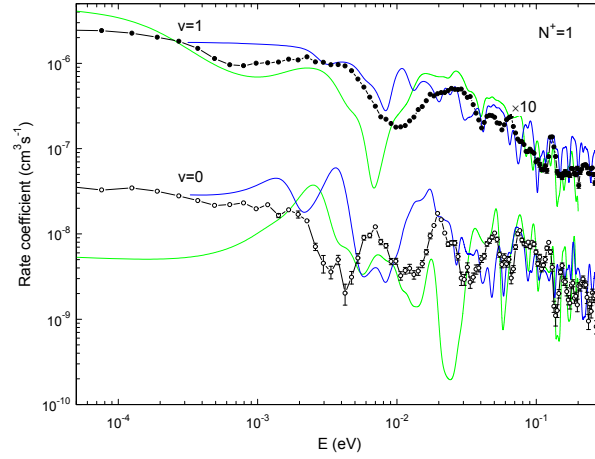


FIG. 8.16 – Comparaison des coefficients de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0, 1$ et $N^+ = 1$ mesurés (en noir) avec ceux calculés récemment par H. Takagi [112] (en bleu) et par O. Motapon *et al.* [72] (en vert).

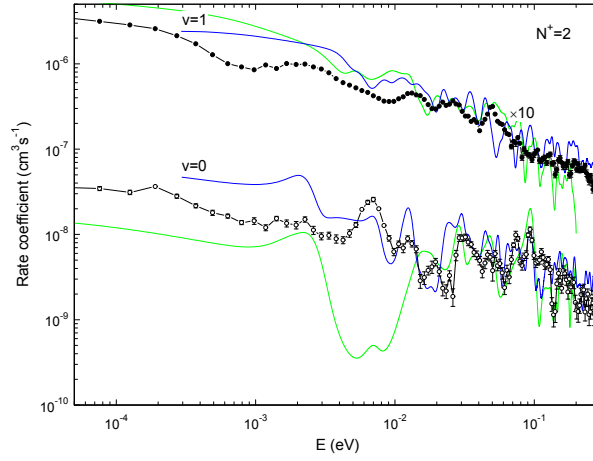


FIG. 8.17 – Comparaison des coefficients de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0, 1$ et $N^+ = 2$ mesurés (en noir) avec ceux calculés récemment par H. Takagi [112] (en bleu) et par O. Motapon *et al.* [72] (en vert).

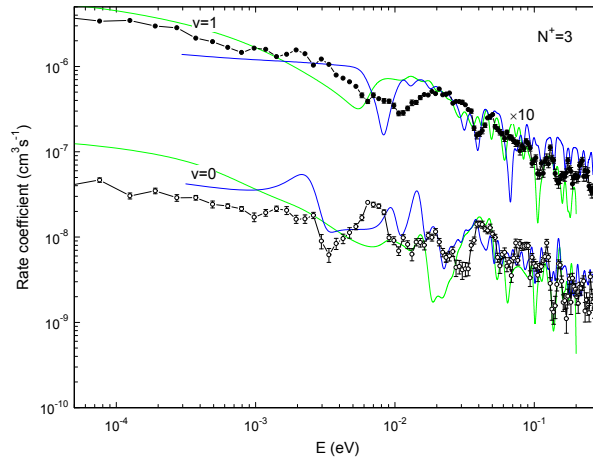


FIG. 8.18 – Comparaison des coefficients de vitesse de recombinaison pour $v^+ = 0, 1$ et $N^+ = 3$ mesurés (en noir) avec ceux calculés récemment par H. Takagi [112] (en bleu) et par O. Motapon *et al.* [72] (en vert).

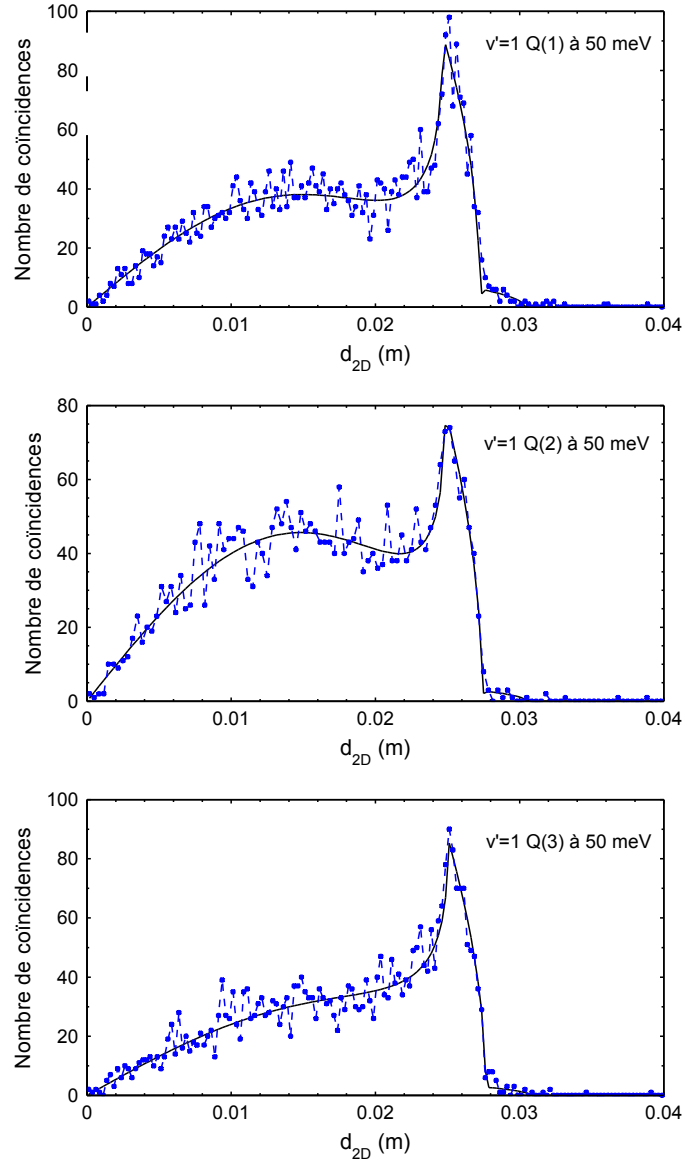


FIG. 8.19 – Distributions de distances d_{2D} projetées mesurées pour les transitions Q(1), Q(2) et Q(3) via $v' = 1$ à 50 meV.

Transitions	a_2	erreur sur a_2	a_4	erreur sur a_4
Q(1), $v' = 1$	1,28	0,04	0,71	0,06
Q(2), $v' = 1$	1,56	0,04	0,67	0,06
Q(3), $v' = 1$	1,04	0,04	0,38	0,06

TAB. 8.1 – Valeurs des coefficients a_2 et a_4 du développement en polynômes de Legendre pour les transitions Q(1), Q(2) et Q(3) via $v' = 1$ à 50 meV.

(compris entre $N^+ = 1$ et 3) bien précis de H_2^+ sans avoir recours à une moyenne thermodynamique. Ces résultats sont du plus grand intérêt tant pour les expérimentateurs que pour les théoriciens. Ces données peuvent en effet être directement comparées à la théorie sans faire intervenir de moyenne thermodynamique et répondent ainsi à l'attente de nombreux scientifiques. La connaissance quantitative de l'influence des niveaux de vibration et de rotation sur la recombinaison dissociative sert à la modélisation des plasmas utilisés dans la fusion thermonucléaire et en particulier des interactions avec les parois des réacteurs. Les coefficients de vitesse de recombinaison que nous avons mesurés peuvent aussi être utilisés pour les calculs d'abondance des éléments chimiques dans les milieux interstellaires. La recombinaison dissociative de H_2^+ dans son niveau vibrationnel fondamental est en effet un processus important dans les nuages interstellaires froids et des sections efficaces différentes pour l'ortho ou le para-hydrogène peuvent favoriser la présence de l'une ou l'autre des ces deux espèces et de là celle d'autres ions comme H_3^+ . De plus, ce processus se produit aussi à plus haute température dans certains plasmas d'hydrogène astrophysiques tels les ionosphères planétaires, les enveloppes de supernovae et même dans l'univers primitif [101]. C'est pourquoi la connaissance du rôle des états rovibrationnels excités de H_2^+ dans le processus est essentielle pour la compréhension de la chimie et des échanges thermiques au sein de ces milieux.

Nos mesures, en accord avec d'autres résultats expérimentaux, offrent en plus une résolution inégalée jusqu'à présent et seront, de ce fait, utiles pour améliorer la qualité des calculs théoriques. Cependant, beaucoup reste à faire. Toutes les données n'ont pas encore pu être analysées notamment les résultats de l'imagerie 2D et 3D. Ils nous donneront des résultats complémentaires puisqu'ils permettent de mesurer les contributions de chaque niveau pour une énergie donnée et à différents temps de stockage et de voir l'anisotropie de la recombinaison dissociative à une énergie de collision différente de zéro. Certaines analyses ne sont pas encore satisfaisantes (CEI). Nous aimerions avoir une meilleure normali-

sation pour obtenir les coefficients de vitesse de recombinaison absolus. Des résultats à propos des collisions super-élastiques devraient aussi pouvoir être extraits des données acquises. De plus, une nouvelle campagne de mesures devrait être effectuée afin d'avoir plus de statistique et d'augmenter encore la qualité des résultats.

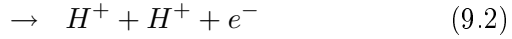
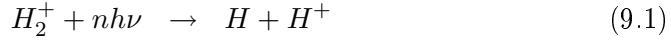
Quatrième partie

Perspectives

Chapitre 9

Photodissociation et explosion coulombienne de H_2^+ ($v^+ = 1$)

Une des deux expériences que nous souhaitons réaliser dans le cadre de cette thèse concerne la photodissociation et l'explosion coulombienne de H_2^+ en champ laser de haute intensité :



Exposé à un champ laser intense, l'ion moléculaire va se dissocier avec ou non ionisation des fragments. Ce processus a déjà été étudié pour des ions moléculaires présentant une distribution vibrationnelle de Franck-Condon [98, 86, 9]. Sans sélection du niveau vibrationnel de départ, seuls les effets dus aux niveaux élevés peuvent être observés. Nous voulons étudier la dissociation de H_2^+ en sélectionnant le niveau de vibration de départ entre $v^+ = 0$ et $v^+ = 3$ afin que l'observation de ces états ne soit pas masquée par les états vibrationnels fortement excités.

Le temps et le matériel nous ayant manqué pour mener à bien cette expérience, nous ne présenterons ici que le dispositif expérimental qui pourrait nous permettre d'étudier la photodissociation d'ions préparés dans un seul état vibrationnel. Quelques résultats préliminaires concernant la photodissociation à un photon d'ions dans une large distribution vibrationnelle seront aussi détaillés.

9.1 Dispositif expérimental

Avant d'envisager la réalisation de cette expérience, deux situations se présentent à nous : soit nous disposons de deux lasers, un pour préparer les ions (notre laser à colorant et son Nd :YAG) et l'autre pour les photodissocier (un femtoseconde par exemple), soit nous n'en avons qu'un. Le dispositif devra être adapté à chacune de ces situations.

Le premier cas est le plus simple. Les ions sont préparés dans la source d'ions LISE décrite au chapitre 2 au moyen du laser à colorant doublé en fréquence. Ils sont ensuite extraits et accélérés avant d'être photodissociés par le tir d'un second laser. Toute la difficulté de l'opération sera de synchroniser les deux lasers et la bouffée d'ions. Les détecteurs du système de mesure par échange de charge dissociatif seront utilisés pour recueillir les fragments issus de l'explosion coulombienne ou de la dissociation de H_2^+ . Dans cette expérience, ce ne seront plus des neutres mais des ions qui devront être détectés. L'analyse des résultats doit être modifiée car nous n'avons plus un mais trois centres de masse : $\text{H} + \text{H}$, $\text{H} + \text{H}^+$ et $\text{H}^+ + \text{H}^+$. Une légère déflexion électrostatique devra être appliquée pour distinguer ces différentes combinaisons.

Le laboratoire ne disposant pas d'un second laser tel un laser femtoseconde, il nous faudra profiter de l'hospitalité de centres de recherche possédant la technologie adéquate. Il est cependant difficilement envisageable de déménager notre chaîne laser pour chaque campagne de mesure.

Dans ce cas, ou si nous souhaitons réaliser l'expérience à Louvain-la-Neuve, nous pouvons n'utiliser qu'un laser pour les deux interactions. Une ligne à retard (1 ms pour un laser kHz ou 33 ms pour notre laser à 30 Hz) sera alors nécessaire afin de synchroniser le paquet d'ions créés par une première impulsion du laser avec le tir suivant. Si les ions ne sont pas retardés entre deux tirs du laser, ils sont perdus car ils voyagent beaucoup trop vite dans le dispositif.

9.1.1 Piège à ions

Les ions doivent donc être retardés. Ceci peut être fait au moyen d'un piège à ions. Ainsi, nous pourrions préparer les ions dans l'état souhaité grâce à un premier tir de laser, les stocker dans le piège et donc les retarder et enfin les soumettre à un deuxième tir afin de les dissocier. De cette manière, un seul laser, éventuellement à deux longueurs d'onde différentes, suffit à réaliser l'expérience.

Un schéma de l'expérience telle qu'elle devrait se présenter se trouve à la figure 9.1. Nous ne pourrions réaliser cette expérience qu'en respectant certaines conditions. L'une d'elles est de garder les ions groupés dans

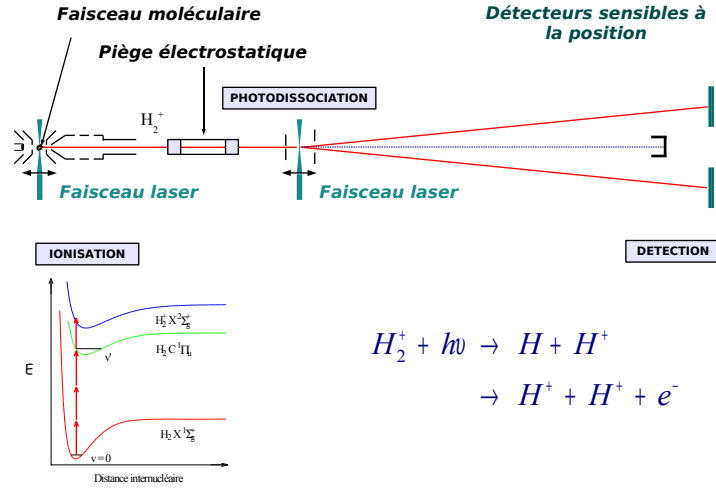


FIG. 9.1 – Schéma de l'expérience de photodissociation impliquant une ligne à retard : le piège à ions.

le temps et dans l'espace et une autre de synchroniser et garantir le recouvrement des paquets d'ions avec les impulsions laser.

Le piège à ions mis au point à Louvain-la-Neuve est de conception beaucoup plus simple que celui du Weizmann Institute of Science en Israël [128, 121, 34] qui comporte un grand nombre d'électrodes dont les tensions doivent être basculées. Nous nous sommes penchés sur le fonctionnement du piège que nous avons essayé de caractériser le plus précisément possible.

Description

Le piège dont nous disposons à Louvain-la-Neuve se compose d'un cylindre fermé par deux électrodes au design bien particulier, auxquelles une tension est appliquée. Les ions sont donc piégés par des champs électrostatiques. Par analogie avec une cavité laser, les électrodes ou miroirs forment une cavité de géométrie confocale de type Fabry-Pérot. Chacune des deux électrodes a la forme d'une coupe et fait face à un disque mis à la masse. Elles sont maintenues au moyen d'isolants aux deux extrémités du cylindre mis lui aussi à la masse. Ainsi la région interne aux miroirs est libre de champ électrique.

Voyons maintenant schématiquement comment piéger les ions. Trois

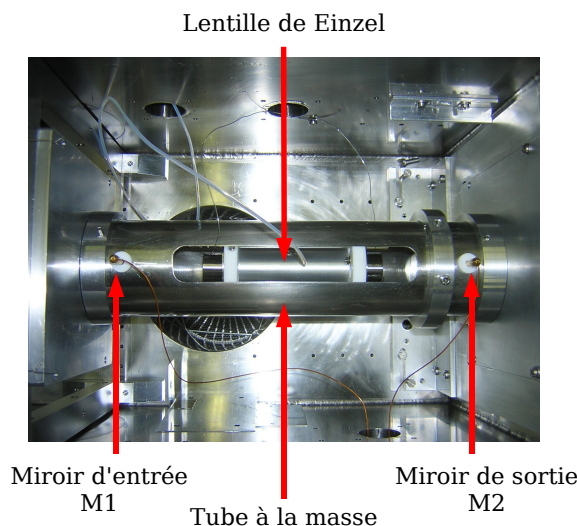


FIG. 9.2 – Photo du piège à ions.

phases sont nécessaires : l'injection, le stockage et l'éjection des ions (voir le schéma 9.3). Dans un premier temps, la tension sur l'électrode d'entrée appelée M_1 est mise à zéro. Les ions vont ainsi pouvoir entrer dans la cavité et se diriger vers le miroir de sortie M_2 qui est mis sous tension. Cette tension est déterminée par l'énergie des ions. Ceux-ci sont alors réfléchis en direction de M_1 . Pour réaliser la seconde étape (le stockage) et empêcher que les ions ne s'échappent du piège, une tension doit être appliquée sur M_1 avant qu'ils n'aient eu le temps de faire l'aller-retour dans la cavité. Pour cela, nous utilisons un interrupteur rapide qui nous permet de remonter la tension de l'électrode en un court laps de temps (moins de 100 ns). Les ions vont ensuite osciller dans la cavité aussi longtemps que la qualité du vide le permet ou jusqu'à ce qu'on ait décidé de les relâcher. Enfin la troisième phase (l'éjection) s'effectue comme la première, en coupant la tension sur M_2 au moyen d'un second interrupteur rapide.

Ce piège a plusieurs avantages. Le premier est sa compacité (30 cm hors tout). Le second, sa simplicité car le nombre d'électrodes dont la tension doit basculer est réduit (une seule électrode par miroir) et l'alignement des miroirs se fait très facilement grâce au cylindre extérieur.

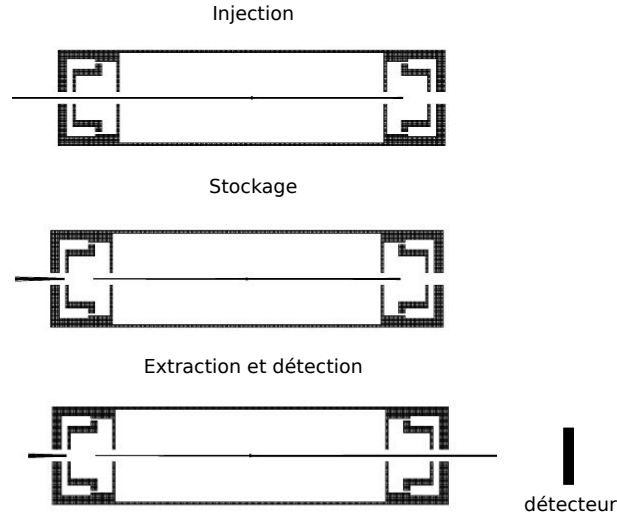


FIG. 9.3 – Phases de fonctionnement du piège à ions.

Caractérisation

Certaines observations et mesures quant à son fonctionnement ont été réalisées en 2001 [33]. Le nombre d'ions piégés a été estimé à $4,3 \cdot 10^6$ par impulsion en les récoltant au moyen d'une électrode en sortie directe du piège pour en mesurer le courant à un taux de répétition croissant du cycle de piégeage (10-100 kHz). Le temps de vie des ions a été mesuré en fonction de la pression. Dans le cas du Ne^+ à une énergie de 2 keV, il est de 109 ms, 46 ms et 23 ms à respectivement $4 \cdot 10^{-8}$ torr, $8,5 \cdot 10^{-8}$ torr et $1,5 \cdot 10^{-7}$ torr et est donc inversement proportionnel à la pression. Les pertes sont en effet principalement causées par les collisions avec le gaz résiduel. La zone de stabilité du piège a aussi été étudiée. Il s'agit de la gamme de tensions appliquées sur le miroir d'entrée M1 et sur le miroir de sortie M2 pour lesquelles le faisceau d'ions est piégé (voir figure 9.4). La mesure a été effectuée en détectant les ions à l'aide d'un multiplicateur après l'ouverture du piège et en variant la tension sur l'un des miroirs pendant que l'autre est gardée fixe à la valeur optimale.

Les observations et mesures réalisées dans le cadre de ce travail ont été faites sur un faisceau d' Ar^+ à 1650 eV, à l'aide d'un détecteur analogique des paquets d'ions. C'est un détecteur à dynodes très robuste dont la résolution temporelle est de 20 ns et dont la linéarité est bonne sur une large gamme de hauteur d'impulsion.

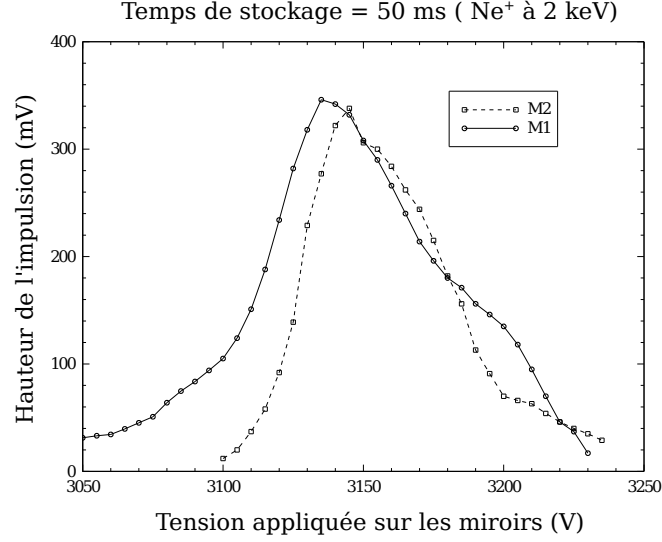


FIG. 9.4 – Zone de stabilité du piège pour un faisceau de Ne⁺ à 2 keV [33].

Nous avons observé la propagation libre du paquet d'ions lorsque le piège fonctionne en mode normal (voir figure 9.5). Nous avons pu constater qu'il se disperse assez rapidement (~ 1 ms). Or pour l'expérience que nous souhaitons réaliser dans le futur, les ions doivent rester groupés dans le temps. En modulant le potentiel dans le piège au moyen d'une tension sinusoïdale de l'ordre d'un volt, il nous est possible de conserver le paquet d'ions (nous appelons cela "bunching"). Cette modulation peut être réalisée par une lentille de Einzel introduite à l'intérieur du piège (voir photo 9.2). Pour pouvoir déterminer la géométrie exacte de la lentille ainsi que l'amplitude, la fréquence et le déphasage de la modulation à appliquer, nous avons simulé la trajectoire des ions sur l'axe du piège. Celle-ci est calculée en fonction du potentiel sur l'axe. Ensuite une modulation sinusoïdale dont on peut faire varier différents paramètres est introduite. Ces simulations nous ont permis de mettre au point la lentille adéquate et de déterminer les paramètres de fonctionnement du bunching : la tension est appliquée sur le cylindre central de la lentille, l'amplitude est inférieure à 1V et la fréquence vaut v_{ion}/L où v_{ion} est la vitesse des ions et L la longueur du piège. Lorsque le piège fonctionne dans ce mode de bunching actif, on observe pour la propagation du paquet d'ions, un battement en fonction du temps de stockage (voir figure

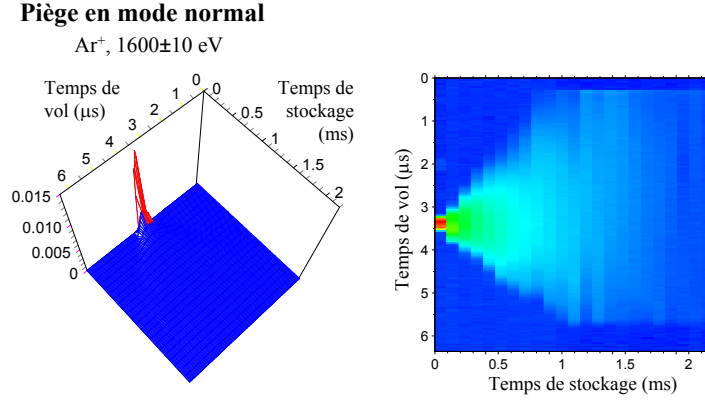


FIG. 9.5 – Temps de vol des ions en fonction du temps de stockage pour la propagation libre du paquet d'ions.

9.6). Ce battement est reproduit par la simulation (voir figure 9.7) pour des ions Ar⁺ à différentes énergies de faisceau (1625 eV, 1650 eV et 1675 eV). Chaque énergie donne une trajectoire différente. Elles se déphasent et se remettent en phase périodiquement (le graphe ne montre qu'une période).

Un phénomène intéressant est celui qui se produit lorsque la tension appliquée aux miroirs est à la limite supérieure de la région de stabilité du piège (voir figure 9.8). On voit apparaître une compression spontanée du paquet d'ions, nous parlons alors d'auto-bunching. Ce phénomène a aussi été observé avec le piège de D. Zajfman [82]. On peut dire à ce sujet qu'il s'agit d'une vraie compression et non pas d'une évaporation des ions. Une autre caractéristique de ce bunching spontané est que la synchronisation des ions se produit à un temps aléatoire à l'intérieur de l'enveloppe d'origine (voir figure 9.9). Cependant, le temps de vie du paquet d'ions est beaucoup plus court dans ce mode-ci que dans le mode de fonctionnement normal ou de bunching actif du piège. Ce phénomène apparaît dès que du signal peut être détecté, c'est-à-dire avec très peu d'ions ($10^2 - 10^3$).

Pour pouvoir réaliser l'expérience décrite au début de ce chapitre, il nous faut garder les ions groupés dans le temps. Le fonctionnement en mode d'auto-bunching nous offre la meilleure focalisation temporelle avec en contrepartie un temps de vie nettement plus court. De plus, les temps aléatoires auxquels le paquet d'ions apparaît posent problème.

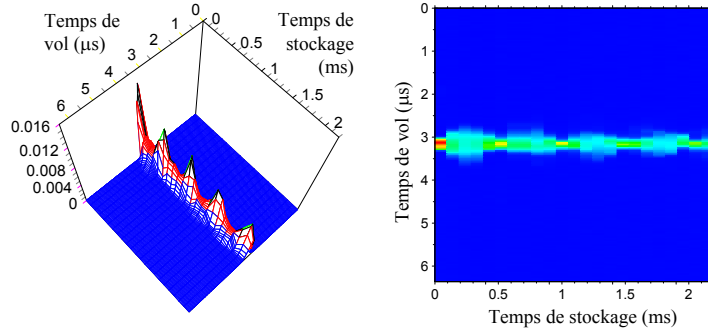
Piège en mode de bunching actif

FIG. 9.6 – Temps de vol des ions en fonction du temps de stockage pour la compression du paquet d'ions au moyen d'une tension sinusoïdale de 1 V appliquée sur la lentille de Einzel au milieu du piège, à une fréquence de v_{ion}/L .

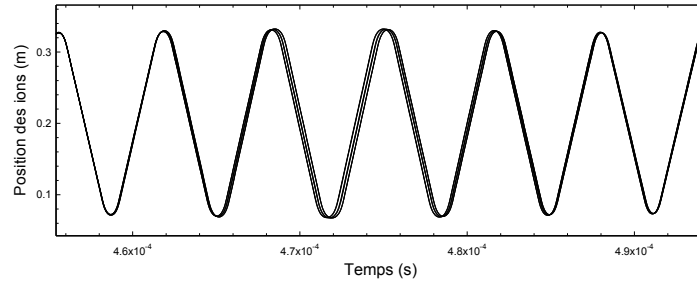


FIG. 9.7 – Position des ions Ar^+ sur l'axe du piège en fonction du temps. Chaque courbe correspond à une énergie différente (1625 eV, 1650 eV et 1675 eV).

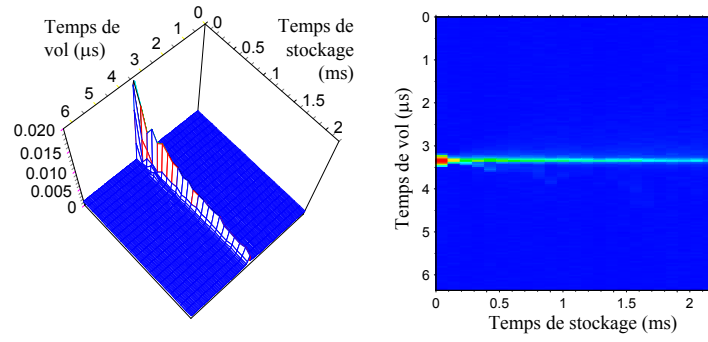
Piège en mode d'auto-bunching

FIG. 9.8 – Temps de vol des ions en fonction du temps de stockage pour la propagation libre du paquet d'ions à la limite de la région de stabilité des miroirs.

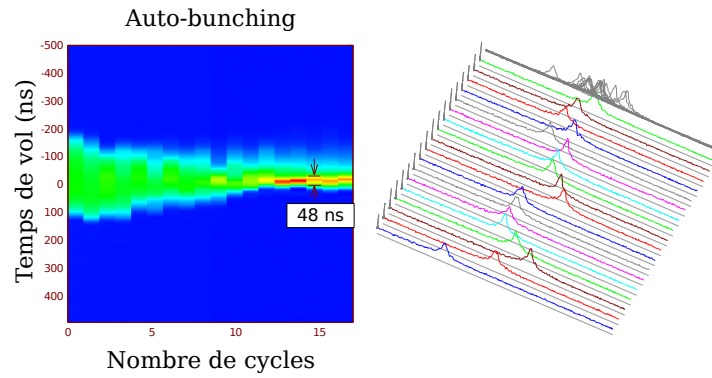


FIG. 9.9 – Temps de vol en fonction du nombre de cycles des ions dans le piège pour l'auto-compression du paquet d'ions.

Piège en mode de bunching actif et d'auto-bunching

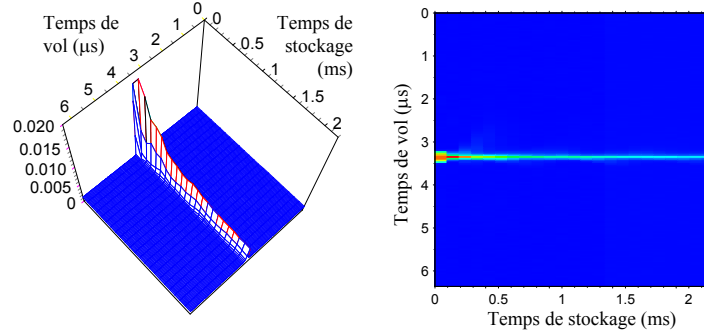


FIG. 9.10 – Temps de vol des ions en fonction du temps de stockage pour la compression du paquet d'ions au moyen d'une tension sinusoïdale de 1 V appliquée sur la lentille de Einzel et un fonctionnement à la limite de stabilité des miroirs.

Nous avons essayé de bloquer la phase du paquet d'ions en ajoutant le mode de bunching actif au mode d'auto-bunching (voir figure 9.10). Ceci est réalisé en appliquant une tension sinusoïdale à l'électrode de bunching, dont on varie l'amplitude, la fréquence et la phase jusqu'à retrouver l'efficacité de piégeage initiale. Et cela fonctionne ! De plus nous observons une focalisation temporelle supérieure et un temps de vie plus long.

Les temps de vie du paquet d'ions dans les différents modes d'opération sont présentés à la figure 9.11. Pour un fonctionnement normal, le temps de vie atteint 52 ms, il est de 48 ms dans le cas du bunching actif, de 9 ms dans le cas de l'auto-bunching et enfin de 32 ms dans le cas de l'autobunching actif. Dans ces deux dernières configurations, l'intensité du paquet d'ions (amplitude du signal du détecteur en mV) en fonction du temps de stockage affiche une décroissance qui n'est pas exponentielle contrairement au cas de fonctionnement normal et du bunching actif. Le creux observé dans la courbe du bunching actif pour des temps de stockage faibles est dû au fait que nous mesurons la hauteur du pic et non pas son aire, et que celui-ci a tendance à s'étaler rapidement avant de se stabiliser puisque la charge d'espace diminue.

Nous avons comparé le mode normal de fonctionnement et le mode d'auto-bunching auxquels on a appliqué du bunching actif. Pour chacun

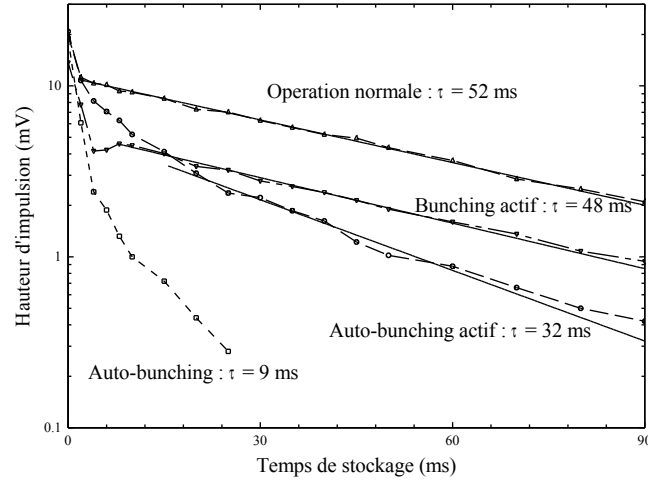


FIG. 9.11 – Temps de vie du paquet d'ions pour les différents modes de fonctionnement du piège obtenus en mesurant la hauteur du pic d'ions en fonction du temps de stockage.

des deux modes, la figure 9.12 nous montre le signal du détecteur analogique situé en aval du piège, (courbe supérieure sur les deux graphes) où l'on peut voir les moments de fermeture du miroir d'entrée (IN) et d'ouverture du miroir de sortie (OUT) par la perturbation qu'engendrent ces commutations brutales, ainsi que le paquet d'ions reçu sur le détecteur après l'ouverture du piège. La courbe inférieure (sur le graphe du dessus et du dessous) est la tension sinusoïdale appliquée sur la lentille de Einzel. Lorsque les ions se trouvent au milieu du piège (au temps intermédiaire entre le IN et le OUT), la tension décroît dans le mode normal et croît dans le mode d'auto-bunching. Ceci veut dire que dans le cas du bunching normal, les ions présents à l'avant du paquet sont ralentis tandis que ceux qui se trouvent à l'arrière sont accélérés. Le paquet d'ions est comprimé. L'inverse se produit pour l'auto-bunching. Le paquet d'ions est étiré spatialement ce qui semble en contradiction avec le désir de conserver les ions groupés. Mais il faut garder à l'esprit que la charge d'espace provoquée par la compression spontanée du paquet d'ions est alors moins importante ce qui permet d'éviter que celui-ci ne se disperse et ne s'effondre. Le phénomène d'auto-bunching se produit lorsque les ions les plus rapides empruntent une trajectoire plus longue et se retrouvent à l'arrière du paquet poussant les ions plus lents devant eux. Il s'agit donc bien d'accélérer les premiers ions et de retarder les

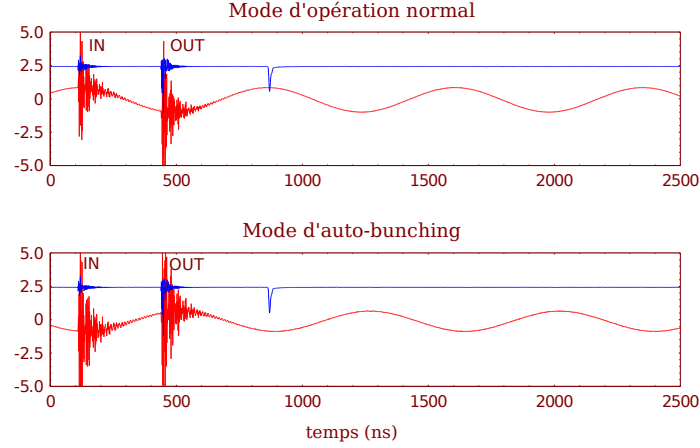


FIG. 9.12 – Comparaison de la phase de la tension sinusoïdale appliquée sur la lentille de Einzel pour un piège en mode de propagation libre (au-dessus) et en mode d'auto-bunching (au-dessous). Dans les deux graphes, la courbe supérieure représente l'amplitude du signal sur le détecteur (en V) en fonction du temps et la courbe inférieure, la tension appliquée sur la lentille en fonction du temps.

derniers pour stabiliser cette configuration de l'espace de phase.

Une analyse dans l'espace des phases a débuté par une première simulation présentée à la figure de gauche 9.13. Celle-ci représente l'angle maximum d'ouverture du paquet d'ions en fonction de la tension de stockage et de l'écart des ions à l'axe du piège. Deux zones distinctes sont visibles, la première pour des tensions plutôt faibles et la seconde pour des tensions plus élevées où l'auto-bunching apparaît. Dans cette seconde partie, l'angle maximum d'ouverture du paquet d'ions est moins grand que dans la première. Ceci nous indique que le phénomène d'auto-bunching se produit lorsque le mouvement des ions est forcé le long de l'axe du piège. Ainsi, le confinement transverse est atteint en même temps que le confinement temporel (voir figure de droite 9.13).

Pour conclure, si le piège fonctionne en mode d'auto-bunching auquel on ajoute du bunching actif, les ions sont confinés aussi bien dans le temps que dans l'espace comme nous le souhaitions, avec un bon temps de vie si des conditions d'ultra haut vide sont atteintes. Le dernier point

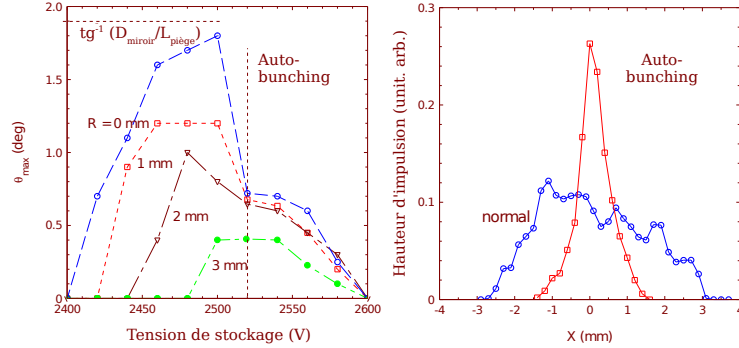


FIG. 9.13 – À gauche : angle d’ouverture maximum du paquet d’ions en fonction de la tension de stockage et de l’écart des ions à l’axe du piège. À droite : étalement spatial transverse du paquet d’ions au niveau du multiplicateur (200 mm en aval).

sur lequel il faudra se pencher pour mettre en œuvre cette expérience concerne la synchronisation du piège et du laser.

9.2 Photodissociation en vol : résultats préliminaires

9.2.1 Le dispositif

Le temps nous ayant manqué, le dispositif tel que décrit ci-dessus n’a pu être mis en place. Nous avons néanmoins obtenu des résultats préliminaires qui nous ont permis de tester le système de détection, sa résolution, la séquence d’acquisition des données.

L’expérience a été réalisée sur un autre dispositif expérimental, avec des ions préparés dans une source duoplasmatron qui fournit, ainsi que nous l’avons vu au chapitre 3.1, une large distribution vibrationnelle. Un schéma de ce dispositif est présenté à la figure 9.14. Les ions sont extraits de la source et accélérés à 4 keV. Un aimant d’analyse permet de sélectionner les ions H_2^+ . Cette expérience devant servir de test pour celle qui doit être réalisée avec un laser, nous avons voulu reproduire un comportement similaire. Or, le laser pulsé produit des bouffées d’ions et non un faisceau continu. Un déflecteur nommé “hacheur” nous a permis de créer ces paquets d’ions. Une tension est appliquée au moyen d’un interrupteur rapide sur l’une des électrodes, repoussant les ions hors d’axe. Lorsque

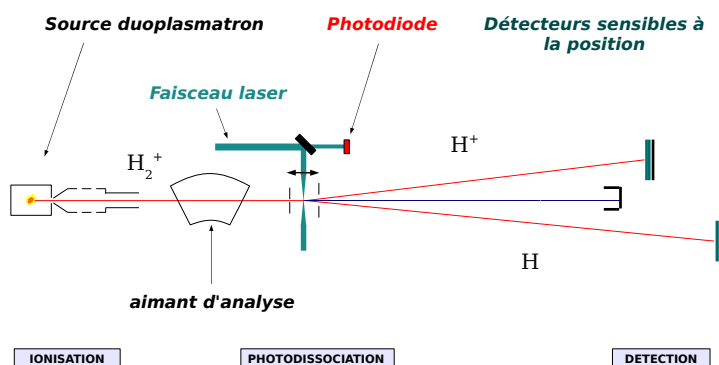


FIG. 9.14 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude préliminaire de la photodissociation.

celle-ci est coupée, les ions voyagent librement sur l'axe. Le faisceau est ainsi haché, chaque bouffée ayant une longueur de 100 ns. Le signal des lampes flash retardé de $130\ \mu\text{s}$ environ commande l'interrupteur afin que les ions soient synchronisés avec le tir du laser qu'ils croisent 50 cm en aval, soit 800 ns après le franchissement du déflecteur. C'est la stabilité de l'horloge interne du laser, qui contrôle le délai entre les lampes flash et le Q-switch, qui limite ici la précision de la synchronisation. Cette difficulté peut être contournée en déclenchant le laser à l'aide d'un générateur externe.

Les ions traversent ensuite une fente et entrent dans la région d'interaction. Le laser utilisé pour photodissocier les ions est le laser à colorant doublé en fréquence et pompé par un laser Nd:YAG présenté à la sous-section 2.1.2. Nous avons choisi une longueur d'onde de 302,35 nm. Une lentille convergente de 200 mm de focale concentre le faisceau au centre de la région d'interaction. Une photodiode donne un signal de départ au système d'acquisition. Les fragments de la photodissociation sont ensuite recueillis par les détecteurs sensibles à la position présentés à la section 2.3.

Comme nous détectons aussi bien des ions que des neutres, nous avons dû installer un blindage magnétique depuis la zone d'interaction jus-

qu'aux détecteurs. Sans ce dernier, les protons sont déviés par la champ magnétique terrestre ce qui fausse leur trajectoire et donc bien évidemment la reconstruction de l'énergie cinétique libérée dans la dissociation. De plus, rappelons que l'un des deux détecteurs est en retrait par rapport à l'autre. Or, ils ne sont pas isolés électriquement et la tension appliquée sur le premier dévie les protons qui se dirigent vers le second. Deux centres de masse sont alors bien visibles. L'un correspond aux protons arrivés sur le premier détecteur corrélés aux neutres recueillis par le second et l'autre, à la situation inverse. Dans ce deuxième cas, les énergies reconstruites sont altérées. Seule une moitié des événements sera donc conservée lors de l'analyse des données. Cette façon de faire n'est pas très efficace mais offre l'avantage de pouvoir parfaitement déterminer si l'impact reçu sur le détecteur provient d'un proton ou d'un neutre. On peut cependant s'affranchir de cette déviation en mettant les deux détecteurs dans un même plan ce qui demande un autre montage. L'inconvénient sera alors que la zone morte entre les zones actives des deux détecteurs sera plus importante. L'acceptance du système est alors modifiée et les ions moléculaires se dissociant avec un petit angle d'ouverture seront perdus. Cette configuration sera très désavantageuse si on travaille avec un laser polarisé parallèlement à l'axe du dispositif. Les ions moléculaires ont en effet tendance à s'aligner avec le champ [87, 88] et vont donc se dissocier préférentiellement le long de l'axe. Les angles d'ouverture seront donc petits, beaucoup de fragments arriveront dans la zone morte des détecteurs. Nous avons préféré les garder en retrait l'un par rapport à l'autre. Cette configuration devra être abandonnée lorsqu'on examinera la photoionisation dissociative ou explosion coulombienne en régime femtoseconde, puisque deux protons devront être détectés en coïncidence. Une autre possibilité serait d'utiliser le détecteur développé par I.M. Ismail *et al.* [55] qui a apporté des solutions aux problèmes de zone morte et de temps mort. Il s'agit d'un détecteur sensible à la position et au temps basé sur des galettes de microcanaux. Ce système de détection combine une numérisation du signal temporel des galettes de microcanaux, des lignes à retard et un écran de phosphore qui permet à une caméra CCD d'enregistrer les positions d'impact des particules.

9.2.2 Les résultats

La figure 9.15 nous montre le spectre d'énergie cinétique libérée dans la photodissociation, à une longueur d'onde de 302,35 nm, de H_2^+ créés dans la source duoplasmatron avec un courant de décharge de 1,4 A. Chaque pic correspond à un niveau rovibrationnel différent compris entre $v^+ = 1$ et 12. Nous n'observons ici que la dissociation à un photon

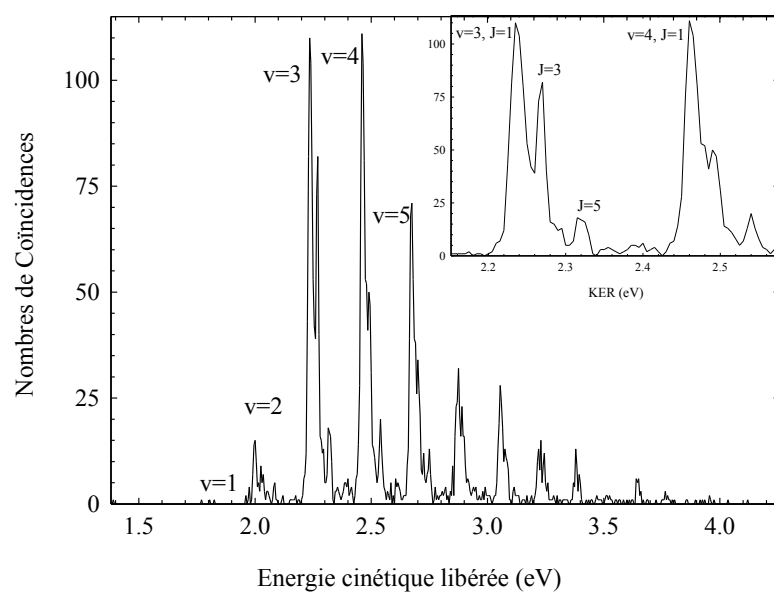


FIG. 9.15 – Spectre d'énergie cinétique libérée dans la photodissociation de H_2^+ à un photon et à 302 nm.

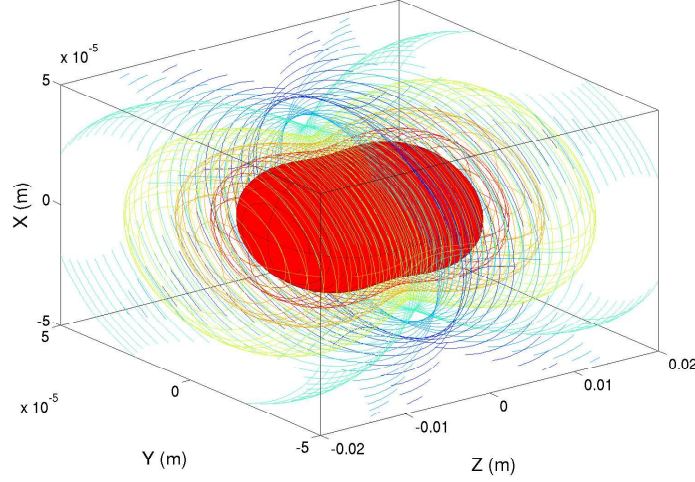


FIG. 9.16 – Volume de focalisation pour une longueur d’onde de 800 nm et un waist de 40 μm . Copie de la figure 5.4 de la référence [40].

bien qu’en théorie, la dissociation à trois photons soit observable [49]. L’éclairement moyen du laser n’est en fait pas suffisant et ne l’est donc certainement pas si l’on veut voir l’explosion coulombienne des ions moléculaires. Suivant la position des ions dans le paquet (au centre ou sur le pourtour), tous ne vont pas ressentir le même éclairement. Ceci peut se comprendre aisément si l’on regarde le volume de focalisation qui dépend des paramètres du laser et de la focale de la lentille convergente. Il se présente comme un oignon allongé formé de différentes couches ou surfaces d’iso-intensité. Un exemple calculé par B. Fabre [40] pour une longueur d’onde de 800 nm et un waist de 40 μm est présenté à la figure 9.16.

Le volume de l’enveloppe dont l’éclairement est plus grand qu’une valeur I_i de seuil peut être déterminé pour un faisceau parfait [89] :

$$V(I > I_i) = \pi\omega_0^2 z_0 \left(\frac{4}{3}\beta + \frac{2}{9}\beta^3 - \frac{4}{3}\arctan\beta \right) \quad (9.3)$$

où $\beta = \sqrt{\frac{I_0 - I_i}{I_i}}$ et I_0 est l’éclairement maximal au centre du volume de focalisation. Si nous sommes loin de cette limite, seule la région de plus fort éclairement participe à la photodissociation. Mais si nous en sommes proche, nous nous trouvons en régime saturé. La contribution des éclairements plus faibles devient non négligeable. Dans sa thèse, B.

Fabre donne l'exemple de deux processus, l'un P_1 se produit pour des éclairagements supérieurs à $0,5 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ et l'autre P_2 pour au moins $1 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$. Pour un éclairage maximal $I_0 = 2 \cdot 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$, le volume dans lequel P_1 va se produire est trois fois plus grand que celui de P_2 . Le processus P_1 va alors complètement masquer le second. C'est exactement ce qui se produit dans notre cas. La dissociation à un photon qui demande des éclairagements plus faibles que la dissociation à 3 photons ou l'explosion coulombienne masque complètement les deux autres processus. Nous pourrions sortir de ce régime de saturation en réduisant la taille de la région d'interaction. Toutes nos tentatives se sont avérées infructueuses. Pourtant nous avons été jusqu'à mettre une fente de $10 \mu\text{m} \times 84 \mu\text{m}$ à l'entrée du faisceau d'ions pour n'en sélectionner que le coeur et obtenir une taille du même ordre de grandeur que le waist ($< 50 \mu\text{m}$) sur une longueur inférieure à la distance de Rayleigh. L'explication est que dans ce cas, les ions traversent beaucoup trop vite le waist du faisceau laser et n'ont alors pas le temps d'interagir. Il nous faudrait donc travailler avec un laser plus puissant pour pouvoir utiliser des faisceaux d'extension spatiale raisonnable.

On peut cependant voir dans ce résultat préliminaire que la photodissociation offre un bon diagnostic de la population vibrationnelle de l'ion de départ en prenant en compte la section efficace de dissociation à un photon (voir section 3.4.1). Chaque pic peut en effet être attribué à un niveau vibrationnel en se référant aux énergies théoriques libérées. Nous avons pour cela repris les énergies des premiers états vibrationnels du niveau fondamental de H_2^+ calculées grâce à la technique de Numerov [40] (voir tableau 9.1). Sachant qu'un photon de 302,35 nm a une énergie de 4,10068 eV et que la limite de dissociation est à -0,5 ua, nous obtenons l'énergie cinétique libérée de chaque niveau. Ces valeurs sont reprises dans le tableau 9.1. Nous y avons aussi repris les valeurs de l'énergie cinétique libérée auxquelles apparaissent les différents pics dans le spectre de la figure 9.15. Les niveaux $v^+ = 0 - 1$ ne sont pas ou à peine visibles. La section efficace de photodissociation est en effet négligeable à 302,35 nm pour ces deux niveaux. À partir de $v^+ = 4$, elle devient pratiquement constante mais par contre les états sont moins peuplés (voir la distribution mesurée par G.H. Dunn et F. von Busch [117]).

Si on observe en détail chaque pic, on peut y voir une structure (voir le zoom dans le cadre en haut de la figure 9.15). Il s'agit des niveaux rotationnels N^+ de H_2^+ . La source duoplasmatron utilisée avec un courant de décharge assez élevé fournit des ions rotationnellement chauds. La résolution exceptionnelle de 9 meV environ offerte par ce système de mesure est donc suffisante pour observer la rotation de l'ion moléculaire. Seul les N^+ impairs sont bien visibles puisque l'ortho-hydrogène

Niveaux vibrationnels	$E_{Numerov}$ (ua)	Énergie théorique (eV)	Énergie mesurée (eV)
0	-0,59713	1,458	-
1	-0,58716	1,729	-
2	-0,57776	1,975	1,997
3	-0,56892	2,223	2,236
4	-0,56061	2,452	2,461
5	-0,55283	2,663	2,673
6	-0,54559	2,860	2,873
7	-0,53886	3,043	3,056
8	-0,53264	3,213	3,226
9	-0,52693	3,368	3,386
10	-0,52174	3,509	-
11	-0,51706	3,637	3,64
12	-0,51290	3,750	-

TAB. 9.1 – Énergies des premiers niveaux vibrationnels calculées grâce à la technique de Numerov [40] et positions théoriques et expérimentales des pics obtenus lors de la mesure du spectre d'énergie cinétique libérée dans la dissociation à un photon de 4,10068 eV de H_2^+ .

est naturellement plus abondant que le para-hydrogène (de N^+ pairs). La population rotationnelle relative de l'ion H_2^+ est supposée identique à celle de la molécule H_2 en équilibre thermodynamique car l'ionisation conserve le moment angulaire ($N^+ = J$) et parce qu'il n'y a pas de collisions entre les ions et donc de thermalisation. La population $p(J)$ est donnée par la formule suivante :

$$p(J) = g e^{-\frac{E_J}{k_B T}} \quad (9.4)$$

où g est la multiplicité, E_J l'énergie de rotation, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Or

$$\begin{aligned} g &= f_J(2J + 1) \\ f_J &= \frac{2I + 1}{2} \\ E_J &= B_J(J + 1)J \end{aligned} \quad (9.5)$$

avec f_J égal à $1/2$ pour les molécules para ($I = 0$) et $3/2$ pour l'ortho-hydrogène ($I = 1$) et B_J la constante de rotation de H_2 qui vaut $60,8530 \text{ cm}^{-1}$ [27] ou $7,545 \text{ meV}$. La figure 9.17 nous donne les populations calculées pour une température de 500 K . On peut voir que les états $J = 1$ et 3 dominent largement en accord avec nos mesures. Les proportions de $N^+ = 1, 3$ et 5 mesurées permettent de déterminer la température rotationnelle du gaz.

Ce résultat nous montre que le système de détection sera tout à fait performant pour ce genre de mesure. Par contre, si nous voulons observer la photodissociation du niveau $v^+ = 0$ ou 1 de H_2^+ , il nous faudra choisir une autre longueur d'onde où la section efficace est plus importante. Une longueur d'onde davantage dans l'ultra-violet serait adéquate et pourrait être obtenue en quadruplant en fréquence le faisceau du laser Nd :YAG (soit 266 nm). Ceci demande juste le cristal non linéaire adéquat. Une autre réalisation possible d'une telle expérience consisterait à doubler en fréquence le rayonnement servant à produire l'ionisation sélective via l'état E,F (soit de 380 à 400 nm). Une autre conclusion que l'on peut tirer de ce résultat est qu'en prenant en compte la section efficace de photodissociation, celle-ci pourrait être utilisée comme diagnostic de la population vibrationnelle des ions avec une meilleure résolution (9 meV) que ce que n'offre l'échange de charge dissociatif sur du potassium (50 meV).

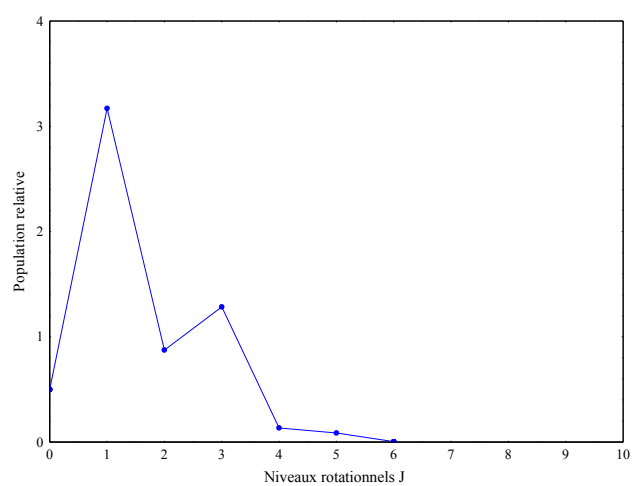


FIG. 9.17 – Population rotationnelle calculée pour une température de 500 K.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de parvenir à produire des ions moléculaires H_2^+ dans un état rovibrationnel contrôlé et sélectionné en les manipulant au moyen d'un champ laser intense, et ce, afin de refaire certaines expériences dont les résultats étaient difficiles à interpréter en raison de la large distribution rovibrationnelle initiale des ions. Ces études concernent les dissociations d'ions moléculaires induites d'une part par électrons et d'autre part, par photons. Dans une première étape, il nous fallait identifier les états vibrationnels des ions créés en champ laser ce qui a pu être fait grâce à notre dispositif expérimental basé sur l'échange de charge dissociatif et la mesure en coïncidence des fragments neutres issus de la dissociation. Cette technique initiée par D.P. de Bruijn *et al.* [28, 31, 103] puis améliorée dans notre laboratoire [6, 40] offre un excellent diagnostic de la population vibrationnelle.

Sélectivité rovibrationnelle

Notre dispositif portable nous a permis de voir que l'ionisation de H_2 au moyen d'une transition résonante via un état intermédiaire de Rydberg (transition REMPI) offre un bon moyen pour sélectionner les niveaux de vibration de l'ion moléculaire. Plusieurs états intermédiaires ont été testés à l'aide de différentes longueurs d'onde (267, 400 et 300 nm). L'ionisation autour de 300 nm s'est avérée la plus commode car un seul état de Rydberg, l'état $\text{C } ^1\Pi_u$, entre en jeu et la population obtenue ne dépend pas de l'éclairement du laser. A 267 nm, deux courbes de potentiel entrent en jeu : l'état $\text{B}' ^1\Sigma_u^+$ et l'état $\text{C } ^1\Pi_u$, ce qui donne des spectres compliqués. Même si pour certains éclaircissements du laser un seul niveau vibrationnel domine, la proportion d'ions dans d'autres états est trop importante pour pouvoir exploiter cette transition. La transition REMPI via l'état $\text{E,F } ^1\Sigma_g^+$ semblait la meilleure car elle permet de préparer H_2^+ à 90 % dans le niveau $v^+ = 0$. Malheureusement, la population vibrationnelle s'est avérée être extrêmement sensible à l'éclairement du laser. A la longueur d'onde de 400 nm obtenue avec un laser femto-

seconde, une augmentation de l'éclairement fait passer l'ionisation d'un régime multiphotonique à une transition par effet tunnel qui n'est pas sélective. Un laser nanoseconde permettrait d'éviter ces variations de population mais demande en contrepartie une puissance plus importante. De plus aucun niveau au dessus de $v^+ = 2$ ne pourra être atteint en raison de la très grande section efficace de photodissociation de ces niveaux pour une longueur d'onde autour de 380 - 400 nm. C'est finalement la sélectivité tant vibrationnelle que rotationnelle de la transition REMPI via l'état $C^1\Pi_u$ qui nous a permis de préparer des ions H_2^+ dans les niveaux $v^+ = 0$ ou $v^+ = 1$ et dans $N^+ = 1, 2$ ou 3 suivant la longueur d'onde utilisée. En ionisant la molécule à 295,5 nm, nous avons obtenu 87,6 % de $v^+ = 1$, 7,7 % de $v^+ = 0$ et 3,8 % de $v^+ = 2$ et en l'ionisant à 302,35 nm, il y a 91 % de $v^+ = 0$ et 8,4 % de $v^+ = 1$. Nous avons pu vérifier que la population n'est pas sensible à l'éclairement laser. L'excellente sélectivité est favorisée par la photodissociation, très efficace pour les niveaux $v^+ \geq 2$ dans cette gamme de longueur d'onde. Elle permet en quelque sorte de nettoyer le spectre. En contrepartie, il ne nous sera pas possible de préparer des ions dans des niveaux supérieurs à $v^+ = 1$ avec cette gamme de longueur d'onde. Pour atteindre $v^+ = 2$, la transition via l'état $E, F^1\Sigma_g^+$ sera incontournable, la photodissociation n'étant efficace que pour $v^+ \geq 3$. Une autre méthode devra être adoptée pour atteindre des niveaux plus élevés.

Dissociation par impact d'électrons

Grâce à notre source LISE capable de créer en grand nombre des ions dans des états rovibrationnels contrôlés et sélectionnés, et à l'anneau de stockage TSR auquel nous avons eu accès, nous avons pu réaliser une expérience unique qui allie grand accélérateur et technologie laser. Nous avons ainsi pu étudier la recombinaison dissociative d'ions moléculaires dans un état sélectionné avec des électrons lents. Les coefficients de vitesse de recombinaison ont été obtenus pour H_2^+ dans l'état $v^+ = 0$ ou $v^+ = 1$ et $N^+ = 1, 2$ ou 3 sans avoir recours à une moyenne thermodynamique. Nos mesures sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux et offrent en plus une résolution inégalée jusqu'à présent. Elles seront donc utiles pour améliorer la qualité des calculs théoriques. Un certain désaccord sur la position et le profil des résonances est en effet observé lorsque nous comparons nos résultats aux calculs théoriques tant de H. Takagi [111, 112] qu'à ceux de O. Motapon *et al* [72]. Par ailleurs, les coefficients de vitesse de recombinaison sont différents d'un calcul à l'autre. Des progrès doivent donc être faits dans le domaine théorique.

Les résultats de l'imagerie 2D nous donnent plus d'informations sur les contributions de chaque niveau au signal de DR pour une énergie donnée et permettent de voir l'anisotropie de ce processus à une énergie de collision différente de zéro. Des résultats très prometteurs ont été obtenus mais il reste encore un grand travail d'analyse de données à effectuer. Les simulations pour l'imagerie par explosion de Coulomb ne sont, par exemple, pas satisfaisantes. Toutes les données de l'imagerie 2D n'ont pas encore pu être analysées, et encore moins celles de l'imagerie 3D qui nous fourniront certainement des renseignements supplémentaires. De plus, la normalisation des coefficients de vitesse de recombinaison doit être réévaluée. Des résultats à propos des collisions super-élastiques ou de la désexcitation vibrationnelle devraient aussi pouvoir être extraits des données acquises.

Expériences futures

Dans le futur, nous aimerions pouvoir mener une nouvelle campagne de mesures au TSR, d'une part pour améliorer les résultats en réduisant l'incertitude statistique et d'autre part pour étudier D_2^+ rovibrationnellement sélectionné. La transition via l'état $C\ ^1\Pi_u$ devrait en effet nous permettre de sélectionner $v^+ = 2$ car la section efficace de photodissociation à cette longueur d'onde n'est pas trop importante dans le cas de D_2 . La première étape sera bien entendu de le vérifier.

L'autre expérience que nous souhaitons réaliser concerne la photodissociation et l'explosion coulombienne en champ laser intense des ions moléculaires rovibrationnellement sélectionnés. Elle n'a pu être réalisée faute de temps mais plusieurs éléments ont été examinés afin de pouvoir la mettre en oeuvre. Un piège à ions a notamment été mis au point pour pouvoir retarder les ions photopréparés et les soumettre à un deuxième tir de laser. Nous avons pu voir qu'en travaillant avec des tensions à limite de la région de stabilité du piège et en modulant le potentiel par une tension sinusoïdale de 1 V environ, nous pouvons bloquer la phase du paquet d'ions et les conserver groupés temporellement et transversalement. En y ajoutant des conditions d'ultra haut vide, le temps de vie excédera aisément la période de répétition du laser. Nous avons aussi obtenu des résultats préliminaires à propos de la photodissociation d'ions dans une large distribution vibrationnelle. Ils nous ont permis de tester le système de détection. La résolution de 9 meV offerte par le système de mesure nous a même permis d'observer la population rotationnelle des ions. Ces résultats nous ont aussi rappelé que pour photodissocier les niveaux $v^+ = 0$ et $v^+ = 1$, une longueur d'onde plus loin dans l'ultraviolet

que 302 nm sera nécessaire. Nous devons pour cela nous équiper d'un cristal non-linéaire pour quadrupler la fréquence du laser Nd :YAG ou doubler en fréquence le rayonnement utilisé pour l'ionisation proprement dite.

Bibliographie

- [1] M.O. Abdellahi El Ghazaly, J. Jureta, X. Urbain and P. Defrance. Total cross sections and kinetic energy release for the electron impact dissociation of H_2^+ and D_2^+ . *J. Phys. B*, 37 : 2467-2483, 2004.
- [2] Z. Amitay, A. Baer, M. Dahan, L. Knoll, M. Lange, J. Levin, I.F. Schneider, D. Schwalm, A. Suzor-Weiner, Z. Vager, R. Wester, A. Wolf, and D. Zajfman. Dissociative Recombination of HD^+ in Selected Vibrational Quantum States, *Science* 281 : 75-78, 1998.
- [3] M.V. Ammosov, N.B. Delone and V.P. Krainov. Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP*, 64 : 1191-1194, 1986.
- [4] S.L. Anderson, G.D. Kubiak, and R.N. Zare. Resonance-enhanced multiphoton ionization of molecular hydrogen via the E,F $^1\Sigma_g^+$ state : Photoelectron energy and angular distributions. *Chem. Phys. Lett.* 105(1) : 22-27, 1984.
- [5] L.H. Andersen, P.J. Johnson, D. Kella, H.B. Pedersen, and L. Vejby-Christensen. Dissociative-recombination and excitation measurements with H_2^+ and HD^+ . *Phys. Rev. A*, 55 : 2799-2808, 1997.
- [6] V.M. Andrianarijaona. *Mesure de l'énergie interne d'ions moléculaires par imagerie à trois dimensions*. Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, Faculté des Sciences, 2002.
- [7] P. Antoine, N.-E. Essarroukh, J. Jureta, X. Urbain, and F. Brouillard. A measurement of the two-photon ionization of atomic hydrogen $\text{H}(2s)$ near the resonance with the $3p$ state. *J. Phys. B*, 29 : 5367-5376, 1996.
- [8] P. Baumann, M. Blum, A. Friedrich, C. Geyer, M. Grieser, B. Holzer, E. Jaeschke, D. Krömer, C. Martin, K. Matl, R. Mayer, W. Ott, B. Poth, R. Repnow, M. Steck, E. Steffens and W. Arnold. The Heidelberg ion test storage ring TSR. *Nucl. Instr. Meth. A*, 268 : 531-537, 1988.

- [9] I. Ben-Itzhak, P.Q. Wang, J.F. Xia, A.M. Sayler, M.A. Smith, K.D. Carnes, and B.D. Esry. Dissociation and ionization of H_2^+ by ultrashort intense laser pulses probed by coincidence 3D momentum imaging. *Phys. Rev. Lett.*, 95 : 073002, 2005.
- [10] M. Beutelspacher, M. Grieser, D. Schwalm, and A. Wolf. Longitudinal and transverse electron cooling experiments at the Heidelberg heavy ion storage ring TSR. *Nucl. Instr. Meth. A* 441 : 110-115, 2000.
- [11] K. Boyer, T.S. Luk, J.C. Solem, and C.K. Rhodes. Kinetic energy distributions of ionic fragments produced by subpicosecond multiphoton ionization of N_2 . *Phys. Rev. A* 39 : 1186-1192, 1989.
- [12] B.H. Bransden, and C.J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*. second edition, Pearson Education Limited, 2003.
- [13] J.N. Bardsley. Configuration interaction in the continuum states of molecules. *J. Phys. B*, 1 : 349-364, 1968.
- [14] J.N. Bardsley. The theory of dissociative recombination. *J. Phys. B*, 1 : 365-380, 1968.
- [15] P.H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H.G. Müller, and D.W. Schumacher. Softening of the H_2^+ molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64(16) : 1883-1886, 1990.
- [16] H. Buhr. *Electron collisions and internal excitation in stored molecular ion beams*. Thèse de doctorat, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 2006.
- [17] E. Charron, A. Giusti-Suzor and F.H. Mies. Fragment angular distribution in one- and two-color photodissociation by strong laser fields. *Phys. Rev. A*, 49 : R641-R644, 1994.
- [18] W.A. Chupka. Photoionization of molecular Rydberg states : H_2 , $\text{C } ^1\Pi_u$ and its doubly excited states. *J. Chem. Phys.*, 87(3) : 1488-1498, 1987.
- [19] G. Comtet, and D.P. de Bruijn. Calculation of the lifetimes of predissociative levels of the $\text{c}^3\Pi_u$ state in H_2 , HD and D_2 . *Chem. Phys.*, 94 : 365-370, 1985.
- [20] Continuum[®]. *Operation and Maintenance Manual NY80*, 81 & 82.
- [21] Continuum[®]. *PowerliteTM Precision II Scientific Laser System*.
- [22] Continuum[®]. *Operation and Maintenance Manual for the ND6000 Series Dye Laser*.
- [23] Continuum[®]. *UVX & UVT Generation Operation Manual*.

- [24] P.B. Corkum, N.H. Burnett, and F. Brunel. Above-threshold ionization in the long-wavelength limit. *Phys. Rev. Lett.*, 62(11) : 1259-1262, 1989.
- [25] C. Cornaggia, J. Morellec, and D. Normand. Resonant multiphoton ionisation-dissociation of H_2 . *J. Phys. B* 18 : L501-L506, 1985.
- [26] C. Cornaggia, D. Normand, J. Morellec, G. Mainfray, and C. Manus. Resonant multiphoton ionization of H_2 via the EF, $^1\Sigma_g^+$ state : Absorption of photons in the ionization continuum. *Phys. Rev. A* 34(1) : 207-215, 1986.
- [27] I. Dabrowski, and G. Herzberg. The absorption and emission spectra of HD in the vacuum ultraviolet. *Can. J. Phys.*, 54 : 525, 1976.
- [28] D.P. de Bruijn and J. Los. Time and position-sensitive detector for dissociative processes in fast beams. *Rev. Sci. Instrum.*, 53(7) : 1020-1026, 1982.
- [29] D.P. de Bruijn. *Dissociative charge exchange of H_2^+* . Thèse de doctorat, 1983.
- [30] D.P. de Bruijn, J. Neuteboom, and J. Los. Predissociation of the c $^3\Pi_u$ state of H_2 , populated after charge exchange of H_2^+ with several targets at keV energies. *Chem. Phys.*, 85(2) : 233-251, 1984.
- [31] D.P. de Bruijn, J. Neuteboom, V. Sidis, and J. Los. A detailed experimental study of the dissociative charge exchange of H_2^+ with Ar, Mg, Na and Cs targets at keV energies. *Chem. Phys.*, 85(2) : 215-231, 1984.
- [32] D.P. de Bruijn and H. Helm. Dissociative decay of $n = 3$ levels in H_2 excited by laser from the metastable c $^3\Pi_u^-$ state of H_2 . *Phys. Rev. A*, 34(5) : 3855-3864, 1986.
- [33] S. De Grève. *Conception et réalisation d'une bouteille électrostatique pour le stockage longue durée de particules chargées*. Rapport de mémoire, Université catholique de Louvain, Faculté des Sciences, 2001.
- [34] A. Diner, Y. Toker, D. Strasser, O. Heber, I. Ben-Itzhak, P.D. Witte, A. Wolf, D. Schwalm, M.L. Rappaport, K.G. Bhushan, and D. Zajfman. Size-Dependent Electron-Impact Detachment of Internally Cold C_n^- and Al_n^- Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 93(6) : 063402, 2004.
- [35] S.N. Dixit, D.L. Lynch, and V. McKoy. Three-photon resonant four-photon ionization of H_2 via the C $^1\Pi_u$ state. *Phys. Rev. A*, 30(6) : 3332-3335, 1984.
- [36] G.H. Dunn. Franck-Condon factors for the ionization of H_2 and D_2 . *J. Chem. Phys.*, 44 : 2592-2594, 1966.

- [37] G.H. Dunn. Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : Theory. *Phys. Rev.*, 172 : 1-7, 1968.
- [38] G.H. Dunn. Anisotropies in angular distributions of molecular dissociation products. *Phys. Rev. Lett.*, 8 : 63, 1962.
- [39] B.D. Esry, A.M. Sayler, P.Q. Wang, K.D. Carnes, and I. Ben-Itzhak. Above threshold Coulomb explosion of molecules in intense laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 97 : 013003, 2006.
- [40] B. Fabre. *Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H_2 en champ laser intense*. Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain, Faculté des Sciences, 2005.
- [41] U. Fano. Quantum Defect Theory of ℓ uncoupling in H_2 as an example of channel-interaction treatment. *Phys. Rev. A*, 2 : 353-365, 1970.
- [42] U. Fano. Connection between configuration-mixing and quantum-defect treatments. *Phys. Rev. A*, 17 : 93-99, 1978.
- [43] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124(6) : 1866-1878, 1961.
- [44] P. Forck, M. Grieser, D. Habs, A. Lampert, R. Repnow, D. Schwalm, A. Wolf, and D. Zajfman. Dissociative recombination of cold HD^+ at the Test Storage Ring. *Phys. Rev. Lett.*, 70 : 426, 1993.
- [45] L.J. Frasinski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I.N. Ross, and W.T. Toner. Femtosecond dynamics of multielectron dissociative ionization by use of a picosecond laser. *Phys. Rev. Lett.*, 58 : 2424-2427, 1987.
- [46] A. Giusti. A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination. *J. Phys. B*, 13 : 3867-3894, 1980.
- [47] A. Giusti-Suzor. *Processus d'association radiative et de recombinaison dissociative. Application au radical interstellaire CH^+* . Thèse de doctorat, Université Paris-Nord, 1979.
- [48] A. Giusti-Suzor and F.H. Mies. Vibrational trapping and suppression of dissociation in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 68(26) : 3869-3872, 1992.
- [49] A. Giusti-Suzor, X. He, O. Atabek, and F.H. Mies. Above-threshold dissociation of H_2^+ in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 64(5) : 515-518, 1990.
- [50] C.H. Greene, U. Fano, and G. Strinati. General form of the quantum-defect theory. *Phys. Rev. A*, 19 : 1485-1509, 1979.

- [51] S.L. Guberman. The doubly excited autoionizing states of H_2 . *J. Chem. Phys.*, 78 : 1404-1413, 1983.
- [52] S.L. Guberman. Product angular distributions in dissociative recombination. *J. Chem. Phys.*, 120(20) : 9509-9513, 2004.
- [53] H. Helm and P.C. Cosby. Photodissociation measurement of rovibrational energies and populations of molecules in fast beams. *J. Chem. Phys.*, 86(12) : 6813-6822, 1987.
- [54] G. Herzberg. *Spectra of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, 1950.
- [55] I.M. Ismail, M. Barat, J.-C. Brenot, J.A. Fayeton, V. Lepère, and Y.J. Picard. A zero dead-time, multihit, time and position sensitive detector based on micro-channel plates. *Rev. Sci. Instrum.*, 76 : 043304, 2005.
- [56] T.K. Kjeldsen and L.B. Madsen. Strong-field ionization of N_2 : length and velocity gauge strong-field approximation and tunneling theory. *J. Phys. B*, 37(10) : 2033-2044, 2004.
- [57] T.K. Kjeldsen and L.B. Madsen. Strong-field ionization of diatomic molecules and companion atoms : strong-field approximation and tunneling theory including nuclear motion. *Phys. Rev. A*, 71 : 023411, 2005.
- [58] T.K. Kjeldsen and L.B. Madsen. Vibrational excitation of diatomic molecular ions in strong-field ionization of diatomic molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 95 : 037004, 2005.
- [59] L.V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP*, 20(5) : 1307-1314, 1965.
- [60] H. Kreckel. *Internal excitations of stored triatomic hydrogen molecular ions*. Thèse de doctorat, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 2003.
- [61] S. Krohn. *Inelastic collisions and recombination between electrons and molecular ions*. PhD Thesis, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 2002.
- [62] S. Krohn, Z. Amitay, A. Baer, D. Zajfman, M. Lange, L. Knoll, J. Levin, D. Schwalm, R. Wester, and A. Wolf. Electron-induced vibrational deexcitation of H_2^+ . *Phys. Rev. A*, 62 : 032713, 2000.
- [63] R. de L. Kronig. Zur beutung der bandenspektren II. *Z. Physik*, 50 : 347, 1928.
- [64] R.E. Kutina, A.K. Edwards, R.S. Pandolfi, and J. Berkowitz. UV laser photodissociation of molecular ions. *J. Chem. Phys.* 80(9) : 4112, 1984.

- [65] L. Lammich, H. Buhr, H. Kreckel, S. Krohn, M. Lange, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf, D. Strasser, D. Zajfman, Z. Vager, I. Abril, S. Heredia-Avalos and R. Garcia-Molina. Coulomb-explosion imaging of CH_2^+ : target-polarization effects and bond-angle distribution. *Phys. Rev. A*, 69 : 062904, 2004.
- [66] A. Lampert, A. Wolf, D. Habs, J. Kenntner, G. Kilgus, D. Schwalm, M.S. Pindzola, and N.R. Badnell. High resolution measurement of the dielectronic recombination of fluorine-like selenium ions. *Phys. Rev. A*, 53 : 1413, 1996.
- [67] M. Larsson, M. Carlson, H. Danared, L. Broström, S. Mannervik and G. Sundström. Vibrational cooling of D_2^+ in an ion storage ring as revealed by dissociative recombination measurements. *J. Phys. B*, 27(7) : 1397-1406, 1994.
- [68] C.M. Lee. Multichannel dissociative recombination theory. *Phys. Rev. A*, 16 : 109-122, 1977.
- [69] Y. Liang, S. Augst, S.L. Chin, Y. Beaudoin, and M. Chaker. High harmonic generation in atomic and diatomic molecular gases using intense picosecond laser pulses : a comparison. *J. Phys. B*, 27 : 5119-5130, 1994.
- [70] D.A. McQuarrie, J.D. Simon. *Physical chemistry : a molecular approach*. University Science Books, Sausalito, Californie, 1997.
- [71] M. Madert, R. Cee, M. Grieser, R. von Hahn, C.M. Kleffner, S. Papureanu, H. Podlech, R. Repnow, D. Schwalm. The RFQ accelerator for the Heidelberg High Current Injector. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 139 : 437-440, 1998.
- [72] O. Motapon, X. Urbain, A. Suzor-Weiner, and I.F. Schneider. Communication privée.
- [73] F. Mezdari. *Fragmentation d'agrégats de carbone (multi) chargés formés par ionisation et excitation en collision de haute vitesse*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie, France, 2005.
- [74] C.-Y. Ng. State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 106(25) : 5953-5966, 2002.
- [75] V. Ngassam, O. Motapon, A. Florescu, L. Pichl, I.F. Schneider, and A. Suzor-Weiner. Vibrational relaxation and dissociative recombination of H_2^+ induced by slow electrons. *Phys. Rev. A* 68 : 032704, 2003.
- [76] NP Photonics. *Scorpion Seed Laser Operating Instructions and User Manual*.

- [77] D. Normand, C. Cornaggia, and J. Morellec. Six-photon ionisation of H_2 via the $\text{E,F } ^1\Sigma_g^+$, $v_E = 0$ level. Absorption of photons in the ionisation continuum. *J. Phys. B*, 19 : 2881-2889, 1986.
- [78] S. Novotny. *Fast-beam molecular fragmentation imaging using a high-speed gated camera system*. Rapport de mémoire, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne,, 2004.
- [79] M.A. O'Halloran, S.T. Pratt, P.M. Dehmer et J.L. Dehmer. Photoionization dynamics of $\text{H}_2 \text{ C } ^1\Pi_u$: vibrational and rotational branching ratios. *J. Chem. Phys.* 87(6) : 3288-3298, 1987.
- [80] D.A. Orlov, U. Weigel, D. Schwalm, A.S. Terekhov, and A. Wolf. Ultra-cold electron source with a GaAs-photocathode. *Nucl. Inst. and Meth. A*, 532 : 418-421, 2004.
- [81] D.A. Orlov, F. Sprenger, M. Lestinsky, U. Weigel, A.S. Terekhov, D. Schwalm and A. Wolf. Photocathodes as electron sources for high resolution merged beam experiments. *J. Phys. : Conference Series* 4 : 290-295, 2005.
- [82] H. B. Pedersen, D. Strasser, S. Ring, O. Heber, M. L. Rappaport, Y. Rudich, I. Sagi, and D. Zajfman. Ion Motion Synchronization in an Ion-Trap Resonator. *Phys. Rev. Lett.*, 87(5) : 055001, 2001.
- [83] J.M. Peek. Use of approximate functions in evaluating the Born matrix element for H_2^+ . *Phys. Rev.*, 139 (5A) : A1429-A1431, 1965.
- [84] A. Petrigiani. *Dissociative recombination of atmospheric ions*. Thèse de doctorat, Radboud Universiteit Nijmegen, Pays-Bas, 2005.
- [85] J.H. Posthumus, L.J. Frasinski and K. Codling. Tunnelling ionisation and the Franck-Condon principle. *Super-Intense Laser-Atom Physics IV*, Ed. by B. Piraux and K.Rzazewski (Kluwer Academic, Dordrecht), 2001, 171.
- [86] J.H. Posthumus. The dynamics of small molecules in intense laser fields. *Rep. Prog. Phys.*, 67 : 623-665, 2004.
- [87] J.H. Posthumus, J. Plumridge, M.K. Thomas , K. Codling, L.J. Frasinski, A.J. Langley, and P.F. Taday. Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields. *J. Phys. B*, 31 : L553-L562, 1998.
- [88] J.H. Posthumus, J. Plumridge, L.J. Frasinski, K. Codling, A.J. Langley, and P.F. Taday. Double-pulse measurements of laser-induced alignment of molecules. *J. Phys. B*, 31 : L985-L993, 1998.
- [89] J.H. Posthumus and J.F. McCann. *Molecules and clusters in intense laser fields*. Cambridge University Press, 2001.

- [90] S.T. Pratt, P.M. Dehmer and J.L. Dehmer. Photoionization of excited molecular states. $\text{H}_2 \text{ C } ^1\Pi_u$. *Chem. Phys. Lett.*, 105(1) : 28-33, 1984.
- [91] S.T. Pratt, P.M. Dehmer and J.L. Dehmer. Photoionization of excited molecular states. Photoelectron angular distributions and rotational and vibrational branching ratios for $\text{H}_2 \text{ C } ^1\Pi_u$, $v = 0 - 4$. *J. Chem. Phys.*, 85(6) : 3379-3385, 1986.
- [92] S.T. Pratt, P.M. Dehmer, and J.L. Dehmer. Photoionization dynamics of excited molecular states : $\text{D}_2 \text{ C } ^1\Pi_u$. *J. Chem. Phys.*, 87(8) : 4423-4428, 1987.
- [93] X.-M. Qian, T. Zhang, Y.-H. Chiu, D. J. Levandier, J.S. Miller, R. A. Dressler, and C. Y. Ng. Rovibrational state-selected study of H_2^+ ($X, v^+ = 0 - 17$, $N^+ = 1$) + Ar using the pulsed field ionization-photoelectron-secondary ion coincidence scheme. *J. Chem. Phys.*, 118(6) : 2455-2458, 2003.
- [94] H. Rudolph and X. Urbain. Vibrational branching ratios for single-photon ionization of Na_2 . *Phys. Rev. A*, 53(6) : 4111-4119, 1996.
- [95] A. Saenz. Enhanced ionization of molecular hydrogen in very strong fields. *Phys. Rev. A*, 61 : 051402, 2000.
- [96] A. Saenz. Behavior of molecular hydrogen exposed to strong dc, ac, or low-frequency laser fields. I. Bond softening and enhanced ionization. *Phys. Rev. A*, 66 : 063407, 2002.
- [97] M. Saito, Y. Haruyama, T. Tanabe, I. Katayama, K. Chida, T. Watanabe, Y. Arakaki, I. Nomura, T. Honma, K. Noda, and K. Hosono. Vibrational cooling of H_2^+ and D_2^+ in a storage ring studied by means of two-dimensional fragment imaging. *Phys. Rev. A*, 61 : 062707, 2000.
- [98] K. Sändig, H. Figger, and T.W. Hänsch. Dissociation dynamics of H_2^+ in intense laser fields : investigation of photofragments from single vibrational levels. *Phys. Rev. Lett.*, 85 : 4876-4879, 2000.
- [99] C. Schellhammer, V. Dchyja, A. Hielscher, and H. Helm. Photopreparation of molecular hydrogen ions in intense laser fields. *Laser and Particle Beams*, 18 : 443-448, 2000.
- [100] H.T. Schmidt, L. Vejby-Christensen, H.B. Pedersen, D. Kella, N. Bjerre and L.H. Andersen. Dissociative recombination for vibrationally excited H_2^+ ions : the effect of laser photodissociation on the initial vibrational distribution. *J. Phys. B*, 29(12) : 2485-2496, 1996.
- [101] I.F. Schneider, O. Dulieu, A. Giusti-Suzor, and E. Roueff. Dissociative recombination of H_2^+ molecular ions in hydrogen plasmas

- between 20 K and 4000 K. *The Astrophysical Journal*, 424 : 983-987, 1994.
- [102] M.J. Seaton. Quantum defect theory. *Rep. Prog. Phys.*, 46 : 167-257, 1983.
- [103] V. Sidis, and D.P. de Bruijn. Theory of near-resonant charge exchange in atom-molecule collisions. Dissociative NRCE in the $\text{H}_2^+ + \text{Mg}$ collision. *Chem. Phys.*, 85(2) : 201-214, 1984.
- [104] F. Sprenger. *Production of cold electron beams for collision experiments with stored ions*. Thèse de doctorat, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 2003.
- [105] F. Sprenger, M. Lestinsky, D.A. Orlov, D. Schwalm, A. Wolf. The high-resolution electron-ion collision facility at TSR. *Nucl. Inst. and Meth. A*, 532 : 298-302, 2004.
- [106] M. Steck, G. Bisoffi, M. Blum, A. Friedrich, C. Geyer, M. Grieser, B. Holzer, E. Jaeschke, M. Jung, D. Krämer, K. Matl, W. Ott and R. Repnow. Electron cooling of heavy ions. *Nucl. Instrum. Methods A*, 287 : 324-327, 1990.
- [107] D. Strasser, X. Urbain, H.B. Pedersen, N. Altstein, O. Heber, R. Wester, K.G. Bhushan and D. Zajfman. An innovative approach to multiparticle three-dimensional imaging. *Rev. Sci. Inst.*, 71 : 3092-3098, 2000.
- [108] D.T. Strickland, Y. Beaudoin, P. Dietrich, and P.B. Corkum. Optical studies of inertially confined molecular iodine ions. *Phys. Rev. Lett.*, 68(18) : 2755-2758, 1992.
- [109] C. Strömholm, I.F. Schneider, G. Sundström, L. Carata, H. Danared, S. Datz, O. Dulieu, A. Källberg, M. af Ugglas, X. Urbain, V. Zengin, A. Suzor-Weiner, and M. Larsson. Absolute cross sections for dissociative recombination of HD^+ : Comparison of experiment and theory. *Phys. Rev. A*, 52 : R4320-R4323, 1995.
- [110] T. Tanabe, H. Takagi, I. Katayama, K. Chida, T. Watanabe, Y. Arakaki, Y. Haruyama, M. Saito, I. Nomura, T. Honma, K. Noda, and K. Hosono. Evidence of Superelastic Electron Collisions from H_2^+ Studied by Dissociative Recombination Using an Ultracold Electron Beam from a Cooler Ring. *Phys. Rev. Lett.*, 83 : 2163-2166, 1999.
- [111] H. Takagi. Dissociative Recombination and Excitation of H_2^+ , HD^+ , and D_2^+ with Electrons for Various Vibrational States. *Phys. Scripta*, T96 : 52-60, 2002.
- [112] H. Takagi. Communication privée.

- [113] T. Tanabe, I. Katayama, H. Kamegaya, K. Chida, Y. Arakaki, T. Watanabe, M. Yoshizawa, M. Saito, Y. Haruyama, K. Hosono, K. Hatanaka, T. Honma, K. Noda, S. Ohtani, and H. Takagi. Dissociative Recombination of HD^+ with an Ultracold Electron Beam in a Cooler Ring. *Phys. Rev. Lett.*, 75 : 1066-1069, 1995.
- [114] X.M. Tong, Z.X. Zhao, and C.D. Lin. Correlation dynamics between electrons and ions in the fragmentation of D_2 molecules by short laser pulses. *Phys. Rev. A*, 68 : 043412, 2003.
- [115] X. Urbain, B. Fabre, E.M. Staicu-Casagrande, N. de Ruelle, V.M. Andrianarijaona, J. Jureta, J.H. Posthumus, A. Saenz, E. Baldit, and C. Cornaggia. Intense-laser-field ionization of molecular hydrogen in the tunneling regime and its effect on the vibrational excitation of H_2^+ . *Phys. Rev. Lett.*, 92(16) : 163004, 2004.
- [116] W.J. van der Zande, J. Semaniak, V. Zengin, G. Sundström, S. Rosén, C. Strömholm, S. Datz, H. Danared, and M. Larsson. Dissociative recombination of H_2^+ : Product state information and very large cross sections of vibrationally excited H_2^+ . *Phys. Rev. A*, 54 : 5010-5018, 1996.
- [117] F. von Busch and G.H. Dunn. Photodissociation of H_2^+ and D_2^+ : Experiment. *Phys. Rev. A*, 5(4) : 1726-1743, 1972.
- [118] R. von Hahn, M. Grieser, D. Habs, E. Jaeschke, C.M. Kleffner, J. Liebmann, S. Papureanu, R. Repnow, D. Schwalm and M. Stampfer. Development of 7-gap resonators for the Heidelberg high current injector. *Nucl. Inst. and Meth. A*, 328 : 270-274, 1993.
- [119] U. Weigel. *Cold intense electron beams from Gallium Arsenide photocathodes*. Thèse de doctorat, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 2003.
- [120] J. Weiner, F. Masnou-Seeuws, and A. Giusti-Suzor. Associative Ionization. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics* 26 : 277-288, Edited by D. Bates, and B. Benderson, 1990.
- [121] R. Wester, K.G. Bhushan, N. Altstein, D. Zajfman, O. Heber, and M.L. Rappaport. Radiative lifetime measurement of the $a^3\Sigma^+$ metastable state of NO^+ using a new type of electrostatic ion trap. *J. Chem. Phys.*, 110(24) : 11830-11834, 1999.
- [122] R. Wester, F. Albrecht, M. Grieser, L. Knoll, R. Repnow, D. Schwalm, A. Wolf, A. Baer, J. Levin, Z. Vager, and D. Zajfman. Coulomb explosion imaging at the heavy ion storage ring TSR. *Nucl. Instrum. Methods A*, 413 : 379-396, 1998.

- [123] R. Wester. *Spatial structure of stored molecular ions by Coulomb explosion imaging*. Thèse de doctorat, Ruperto-Carola University of Heidelberg, Allemagne, 1999.
- [124] H. Wollnik. *Optics of charged particles*. Academic Press Inc. (London), 1987.
- [125] L. Wolniewicz, and K. Dressler. The B $^1\Sigma_u^+$, B' $^1\Sigma_u^+$, C $^1\Pi_u$ and D $^1\Pi_u$ states of the H₂ molecule. Matrix elements of angular and radial non adiabatic coupling and improved ab initio potential energy curves. *J. Chem. Phys.*, 88(6) : 3861-3870, 1988.
- [126] E. Xu, A.P. Hickman, R. Kachru, T. Tsuboi, and H. Helm. Photoelectron spectroscopy of vibrationally excited H₂ (E,F $^1\Sigma_g^+$). *Phys. Rev. A* 40(12) : 7031-7038, 1989.
- [127] B. Yang, M. Saeed, L.F. DiMauro, Z. Zavriyev and P.B. Bucksbaum. High-resolution multiphoton ionization and dissociation of H₂ and D₂ molecules in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 44(3) : R1458-R1461, 1991.
- [128] D. Zajfman, O. Heber, L. Vejby-Christensen, I. Ben-Itzhak, M. Rappaport, R. Fishman, and M. Dahan. Electrostatic bottle for long-time storage of fast ion beams. *Phys. Rev. A*, 55(3) : R1577-R1580, 1997.
- [129] V. Zhaunerchyk, A. Al-Khalili, R.D. Thomas, W.D. Geppert, V. Bednarska, A. Petrignani, A. Ehlerding, M. Hamberg, M. Larsson, S. Rosén, and W.J. van der Zande. Rotational State Effects in the Dissociative Recombination of H₂⁺. *Phys. Rev. Lett.*, 99 : 013201, 2007.