

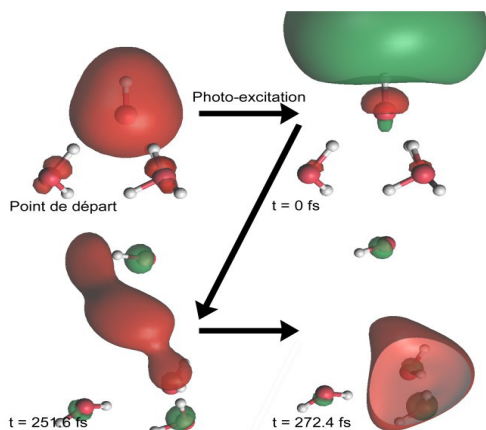
CiMap

Un pseudopotentiel 0-electron pour l'eau

Clément Dubosq : tél : 02.31.45.44.58, clement.dubosq@ganil.fr

L'interaction d'un soluté avec son environnement perturbe la structure électronique du soluté. Dans l'eau, liquide ou sous forme d'agrégat, l'effet de la perturbation est observable par spectroscopie UV visible. Dans le cas des anions solvatés, on observe la formation d'états excités particuliers, appelés états à transfert de charge (CTTS, en anglais charge-transfer-to-solvent), formés à partir du radical et d'un électron placé dans une orbitale supportée par le solvant. Cet état transitoire donne lieu à deux voies de relaxation distinctes : la séparation du radical et de l'électron ou la recombinaison géminée. Pour décrire correctement ces effets, il faut disposer d'une théorie adaptée aux états excités, permettant à la fois des calculs précis et la prise en compte d'un nombre suffisant de molécules d'eau. La DFT est peu adaptée à ce type de système du fait de la nature très différente de l'état fondamental et des états excités. Les calculs en fonction d'onde sont possibles pour quelques molécules, mais ils sont très lourds et ne permettent pas de faire des simulations de dynamique. L'équipe SIMUL du

CIMAP a développé un pseudopotentiel à 0-électron permettant de décrire l'interaction d'un soluté avec une molécule d'eau. Il est intégré à un calcul ab initio de type CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field), permettant une description fiable des états excités, et à un champ de force classique permettant de décrire l'interaction entre molécules d'eau. Il a été utilisé pour simuler la dynamique de relaxation des états CTTS du fluorure et de l'hydroxyde solvatés. Dans le cas de l'hydroxyde, le fort dipôle de la structure géométrique initiale permet de stabiliser l'état excité et le transfert se produit par rotation de la molécule OH (figure). Les développements numériques se poursuivent au CIMAP pour modéliser un nombre plus élevé de molécules d'eau.



Etapes clés de la dynamique d'évolution de OH-(H₂O)₃. Au départ l'électron est dans l'une des orbitales π de l'hydroxyle (en haut à gauche). Après excitation, l'électron est transféré dans une orbitale portée par l'hydrogène de l'hydroxyle (t=0 fs). La rotation de l'hydroxyle permet le transfert de l'électron dans une orbitale portée par les H de l'agrégat (t=250 fs). Après transfert complet, l'hydroxyle quitte l'agrégat (en bas à droite).

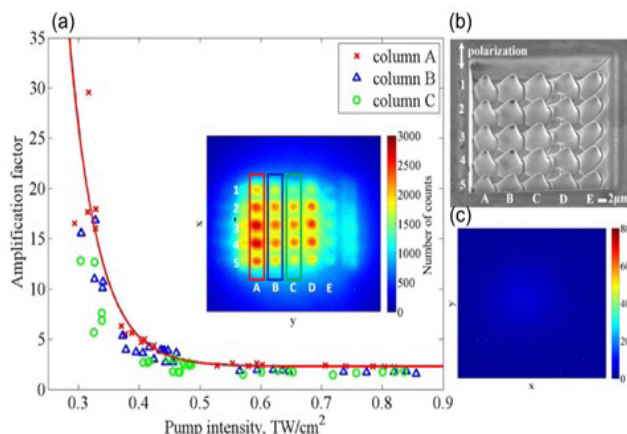


Des micro-guides d'ondes pour booster la génération d'harmoniques

Willem Boutu, Hamed Merdji : tél : 01.69.08/5163, willem.boutu@cea.fr, hamed.merdji@cea.fr

Amplifier localement les effets optiques non linéaires permettrait de développer de nombreuses applications dans de multiples domaines, tels que la nano-électronique ou la médecine de précision. Ainsi nous étudions la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les cristaux semiconducteurs. Ce phénomène récent, démontré en 2011, nécessite des éclairagements laser intenses (de l'ordre de 10¹² W/cm²), ce qui impose *a priori* l'utilisation de systèmes lasers amplifiés complexes et peu transportables. Afin de relaxer cette contrainte, nous avons gravé à la sortie d'un cristal de ZnO (là où l'émission harmonique se produit) un réseau de nanocônes (figure b) qui guident la lumière vers leurs pointes et exaltent localement le champ électrique par effet géométrique de propagation. Lors d'une première campagne expérimentale à l'ICFO (Institut Catalan des Sciences Photoniques, Barcelone), nous avons pu démontrer un facteur d'amplification de 30 sur l'efficacité de génération de l'harmonique 7 (λ=450 nm) dans un régime de faible éclaircement (figures a et c). Cette première expérience nous a permis d'améliorer le design des micro-guides

d'onde ainsi que notre maîtrise du procédé FIB (Focused Ion Beam, en français : Faisceau d'Ions Focalisé). Nous avons récemment mesuré des facteurs d'amplification de plus de deux ordres de grandeur sur l'harmonique 9 d'un système laser fibré très compact (λ=2.1 μm, 85 fs, 162 mW, 18.66 MHz). Outre le fait que ce type de structures permette d'observer des effets de physique des champs forts avec des systèmes laser « modestes », une structuration 3D plus complexe ouvre des perspectives très intéressantes quant à la mise en forme des propriétés spatiales et temporelles de l'émission harmonique.



(a) Facteur d'amplification de l'efficacité de génération de l'harmonique 7 du laser fondamental (λ=3.2 μm) en fonction de l'éclaircement incident (1 TW/cm² = 10¹² W/cm²). Les différentes couleurs correspondent à des différences de géométrie relatives au processus de fabrication par Faisceau d'Ions Focalisé (image (b)). En insert, image de l'émission harmonique (H7) sur une caméra CCD pour un éclaircement incident de 0.35 TW/cm². (b) Image en microscopie électronique à balayage du réseau de nanocônes. (c) Emission harmonique (H7) du cristal non structuré dans les mêmes conditions que (a).

