

Spécialité : CHIMIE / Chimie-physique

[Laboratoire : /LIDYL/ATTO](#)

## Spectroscopie attoseconde de molécules en phase gazeuse et liquide

**Responsable de stage : MARROUX Hugo**

hugo.marroux@cea.fr

Tel : +33 1 69 08 17 55

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 6 mois

**Résumé:**

L'étudiant-e utilisera les techniques laser attoseconde pour étudier les dynamiques ultrarapides de molécules en phase liquide et gazeuse. La photoionisation en couche interne sera utilisée pour étudier en temps réel : les dynamiques de diffusion/réarrangement/transfert d'électrons, ainsi que les effets de solvatation.

**Sujet :**

Ces dernières années, la génération d'impulsions sub-femtosecondes, dites attosecondes ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ), a connu des progrès spectaculaires. Ces impulsions ultrabrèves ouvrent de nouvelles perspectives d'exploration de la matière à une échelle de temps jusqu'alors inaccessible. Leur génération repose sur la forte interaction non linéaire d'impulsions laser infrarouges (IR) brèves ( $\sim 20$  femtosecondes) et intenses avec des gaz atomiques ou moléculaires. On produit ainsi les harmoniques d'ordre élevé de la fréquence fondamentale, sur une large gamme spectrale (160-10 nm) couvrant l'extrême ultraviolet (UVX). Cette radiation de haute énergie est capable d'ioniser des électrons localisés dans les couches internes des molécules. Dans le domaine temporel, ce rayonnement cohérent se présente comme des impulsions d'une durée de  $\sim 100$  attosecondes [1].

Avec ces impulsions attosecondes, il devient possible d'étudier les dynamiques les plus rapides dans la matière, celles associées aux électrons, qui se déroulent naturellement à cette échelle de temps. La spectroscopie attoseconde permet ainsi l'étude de processus fondamentaux tels que la photo-ionisation et s'intéresse aux questions tels que : combien de temps faut-il pour arracher un électron à un atome ou une molécule ? Et comment le nuage électronique se réarrange-t-il ? Ces questions sont devenues des sujets « chauds » dans la communauté scientifique mais ont pour le moment été étudiées dans des systèmes isolés, en phase gazeuse [2,3]. Des technologies d'échantillonnage de pointe nous permettent maintenant d'étudier ces dynamiques électroniques dans un milieu solvaté où le comportement des électrons sur ces échelles de temps attoseconde est inconnu. Quels transferts d'énergies ou bien d'électrons s'opèrent en  $10^{-18}$  secondes ? Peut-on mesurer des effets de diffusion électronique dans un liquide ? Ces questions sont un nouveau challenge pour notre domaine sur le plan expérimental et théorique.

L'objectif de la thèse est tout d'abord de mettre en œuvre les techniques attosecondes établies en phase gazeuse en phase liquide. Deux détecteurs complémentaires seront utilisés, la détection de photoélectron et l'absorption transitoire. En combinant les informations obtenues par chaque technique, nous serons capables de mesurer la diffusion du photoélectron après sa création mais aussi le devenir de la molécule ionisée : réarrangements/transferts d'électrons, effets de solvatation.

Le travail expérimental comprendra le développement et la mise en œuvre d'un dispositif, installé sur le laser FAB100 de l'Équipement d'Excellence ATTOLab, permettant : i) la génération de rayonnement attoseconde ; ii) sa caractérisation par interférométrie quantique ; iii) son utilisation en spectroscopie de photoionisation et d'absorption. Les aspects théoriques seront également développés. L'étudiant-e sera formé-e en optique ultrarapide, physique atomique et moléculaire, chimie quantique, et acquerra une large maîtrise des techniques de spectroscopie UVX et de particules chargées. Des connaissances en optique, optique non linéaire, physique atomique et moléculaire, sont une base requise.

Le travail de thèse pourra donner lieu à des campagnes d'expériences dans des laboratoires français et européens associés (Hambourg-DESY).

Références :

[1] Y. Mairesse, et al., Science 302, 1540 (2003)

[2] V. Gruson, et al., Science 354, 734 (2016)

[3] A. Autuori, et al., Science Advances 8, eabl7594 (2022)

---

## Attosecond spectroscopy of molecules in gas and liquid phase

### Abstract:

The student will use attosecond laser techniques to study ultrafast dynamics of molecules in liquid and gas phase. Inner level photoionization will be used to study in real time: diffusion/rearrangement/electron transfer dynamics, as well as solvation effects.

### Subject :

In recent years, the generation of sub-femtosecond pulses, known as attoseconds ( $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$ ), has made spectacular progress. These ultrashort pulses open new perspectives for the exploration of matter on a timescale that was previously inaccessible. Their generation is based on the strong non-linear interaction of short ( $\sim 20$  femtoseconds) and intense infrared (IR) laser pulses with atomic or molecular gases. This produces high order harmonics of the fundamental frequency, over a wide spectral range (160-10 nm) covering the extreme ultraviolet (UVX). This high energy radiation is able to ionize electrons located in the inner layers of molecules. In the time domain, this coherent radiation appears as pulses of  $\sim 100$  attoseconds duration [1].

With these attosecond pulses, it becomes possible to study the fastest dynamics in matter, those associated with electrons, which naturally occur on this timescale. Attosecond spectroscopy thus allows the study of fundamental processes such as photoionization and addresses questions such as : how long does it take to pull an electron out of an atom or molecule? These questions have become hot topics in the scientific community but have so far been studied in isolated systems, in the gas phase [2,3]. Advanced sampling technologies now allow us to study these electronic dynamics in a solvated medium where the behavior of electrons on these attosecond timescales is unknown. What energy or electron transfers take place in  $10^{-18}$  seconds? Can we measure electron scattering effects in a liquid? These questions are a new challenge for our field on the experimental and theoretical level.

The objective of this thesis is first to implement attosecond techniques established in gas phase to the liquid phase. Two complementary detections will be used, photoelectron detection and transient absorption. By combining the information obtained by each technique, we will be able to measure the scattering of the photoelectron after its creation but also the fate of the ionized molecule: rearrangements/electron transfers, solvation effects.

The experimental work will include the development and the implementation of a beamline, installed on the FAB100 laser of the ATTOLab Excellence Equipment, allowing: i) the generation of attosecond radiation; ii) its characterization

by quantum interferometry; iii) its use in photoionization and absorption spectroscopy. Theoretical aspects will also be developed. The student will be trained in ultrafast optics, atomic and molecular physics, quantum chemistry, and will acquire a broad mastery of XUV and charged particle spectroscopy techniques. Knowledge in optics, nonlinear optics, atomic and molecular physics is a prerequisite.

The thesis work could lead to experimental campaigns in French and associated European laboratories (Hamburg-DESY).

References :

[1] Y. Mairesse, et al., *Science* 302, 1540 (2003)

[2] V. Gruson, et al., *Science* 354, 734 (2016)

[3] A. Autuori, et al., *Science Advances* 8, eabl7594 (2022)

