

Relaxation de Na₃F photoexcité

J.M. L’Hermite, V. Blanchet, A. Le Padellec et P. Labastie

LCAR/IRSAMC, Bât. IIIIR1b4, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 04, France

e-mail: J-M.Lhermite@irsamc.ups-tlse.fr

Abstract. La relaxation vibrationnelle d’agrégats Na₃F de configuration C_{2v} a été étudiée par photoionisation résolue en temps. Nous observons des oscillations amorties, de période 390±10 fs, et mesurons une durée de vie de l’état excité 1¹B₁ de 1280±50 fs.)

1. INTRODUCTION

Les caractéristiques structurales et électroniques dans les agrégats de fluorure de sodium tel que Na₃F sont très intriquées [1] : deux isomères peuvent donc présenter des P.I. très différents ce qui permet une grande sélectivité dans des expériences résolues en temps. En ce qui concerne les 2 isomères de Na₃F, le plus bas en énergie est de symétrie C_{2v}, présente une structure quasi-planaire et a un P.I. vertical de 4,9 eV, tandis que l’autre structure 3D est de symétrie C_{3v} et a un P.I. vertical de 4,4 eV [2].

2. PHOTOPHYSIQUE DE L’AGRÉGAT Na₃F

Les agrégats sont produits par vaporisation laser. Le sodium provient du barreau vaporisé, tandis que le fluor provient du SF₆ présent dans le gaz porteur (He) [1]. Dans nos conditions expérimentales, nous évaluons les populations d’isomères Na₃F C_{2v} et C_{3v}, respectivement à 85 et 15 %. Les faisceaux laser sont focalisés sur les agrégats, entre les 2 premières plaques d’un spectromètre de masse par temps de vol. La Fig.1 présente les courbes de photoionisation (1b) et de photoabsorption (1c). Sur la Fig.1b, le seuil d’ionisation est 4,3 eV, proche des 4,4 eV calculés pour l’isomère C_{3v}, et plus faible que les 4,9 eV de l’isomère C_{2v}. Ces données, ajoutées à celles en photodépopulation (Fig.1c), nous suggèrent l’interprétation suivante : les spectres observés sont ceux de la structure C_{2v}, et le pic observé en photoionisation à 4,65 eV correspondrait à une résonance de pré-ionisation de cet isomère.

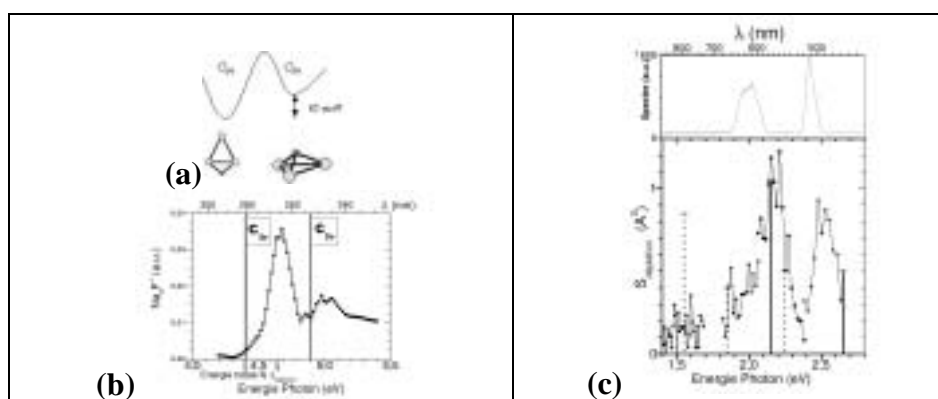


Figure 1. (a) Les 2 isomères de Na₃F. (b) Efficacité de photoionisation de Na₃F. Traits verticaux pour les valeurs *ab-initio* des ionisations verticales. Flèches descendantes : énergie du photon sonde dans l’expérience en photodépopulation, et énergie totale pompe+sonde dans l’expérience femtoseconde. (c) Spectre de photoabsorption de Na₃F obtenu en photodépopulation. Forces d’oscillateurs pour des excitations verticales pour les isomères C_{2v} et C_{3v}, respectivement en traits pleins et traits pointillés [3]. Au dessus, forme des pulses femtosecondes.

3. PHOTOIONISATION RÉVOLUE EN TEMPS

Le facteur expérimental discriminant du schéma d’excitation pompe-sonde est la détection des ions Na₃F⁺. L’énergie totale des photons pompe+sonde doit être juste au dessus du potentiel d’ionisation de la structure C_{3v},

de manière à être le plus sensible possible à tout changement structurel. En outre, de manière à ne pas trop exciter vibrationnellement l'état électronique sondé, l'énergie de la pompe est choisie juste sur le bord inférieur de la bande d'absorption (état 1^1B_1 à $\sim 2,4$ eV). Les pulses laser sont générés par deux NOPA : l'un à 510 nm (de largeur spectrale 15 nm), l'autre à 620 nm (40 nm) [4]. Les profils spectraux de ces pulses sont présentés en haut de la Fig.1c. Le signal de cross-corrélation a une FWHM de 180 ± 10 fs (voir Fig.2). Soulignons que des « chirps » linéaires, même de faible amplitude (évalués ici à 800 fs^2), provoquent des pertes de résolution temporelle dans des expériences pompe-sonde [5]. Afin de corriger les effets liés à l'instabilité de la source d'agrégats, nous avons normalisé le signal ionique pompe-sonde sur celui, non nul, obtenu avec la pompe seule (proportionnel au nombre d'agrégats).

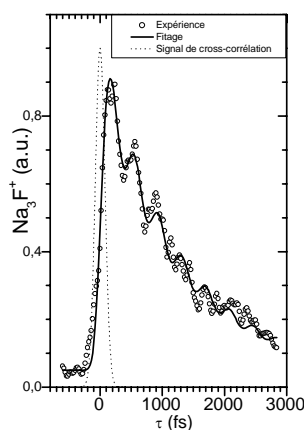


Figure 2. Cercles : expériences. Traits pleins : ajustement d'un signal pompe-sonde théorique simplifié. Trait pointillé : signal de cross-corrélation (FWHM 180 fs).

4. RÉSULTAT ET DISCUSSION

Le signal pompe-sonde obtenu pour Na_3F est présenté ci dessus sur la Fig.2. Nous observons des oscillations amorties de période τ_0 superposées à une décroissance exponentielle, caractéristique de la durée de vie τ_e de l'état électronique 1^1B_1 sondé. Il est aisé de se reporter à [6] pour une discussion plus approfondie du modèle, mais le dépouillement des données conduit aux caractéristiques suivantes pour la dynamique : $\tau_e = 1280 \pm 50$ fs, $\tau_0 = 390 \pm 10$ fs, $\varphi = 3.47 \pm 0.50$ rad (déphasage par rapport à l'origine des temps).

Nous associons les oscillations à une excitation vibrationnelle de l'agrégat photoexcité ; une autre façon de voir les choses consiste à les interpréter comme une variation du potentiel d'ionisation induite par le mouvement internucléaire. Ce mouvement provient vraisemblablement du pliage de la sous-structure Na_2F perturbé par le troisième atome de sodium. Ceci est corroboré par le fait que la période d'oscillation mesurée pour Na_3F est sensiblement le double de celle pour Na_2F [7], la dégénérescence de rotation étant levée par la présence du troisième atome de sodium.

En ce qui concerne la décroissance exponentielle τ_e observée, il existe 2 alternatives possibles ; elle provient soit d'une fragmentation, soit d'une évolution vers des structures de Na_3F qui ne sont plus ionisables par la sonde. Il n'est pas possible dans notre configuration expérimentale de tester la première hypothèse en raison de la présence pléthorique de petits fragments dans les spectres de masse.

Un fait surprenant concerne l'absence de dépendance temporelle manifeste pour des délais pompe-sonde « négatifs ». En effet, il devrait être possible d'ioniser avec des photons de 510 nm après avoir excité Na_3F avec des photons à 620 nm (la bande d'états dégénérés $1^1B_2 + 2^1A_1$). Cette absence pourrait être liée aux strictes conditions imposées par l'énergie totale (proche du seuil).

Références

- [1] P. Labastie *et al*, J. Chem. Phys., **103**, 6362, (1995).
- [2] V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner et J. Koutecky, Chem. Phys., **210**, 313, (1996).
- [3] V. Bonacic-Koutecky et J. Pittner, Chem. Phys., **225**, 173, (1997).
- [4] G. Cerullo, M. Nisoli et S. de Silvestri, App. Phys. Lett., **71(25)**, 3616, (1997).
- [5] C.J. Bardeen, Q. Wang et C.V. Shank, Phys. Rev. Lett., **75(19)**, 3410, (1995).
- [6] J.M. L'Hermite *et al*, soumis à Eur. Phys. D (2003)
- [7] S. Vajda *et al*, Phys. Rev. Lett., **89(21)**, 213404, (2002).