



Études structurales et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Julien Higuët

► To cite this version:

Julien Higuët. Études structurales et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT: . tel-00555111

HAL Id: tel-00555111

<https://theses.hal.science/tel-00555111>

Submitted on 12 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Études structurelles et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d'harmoniques d'ordre élevé

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 15 Octobre 2010

pour l'obtention du

Doctorat de l'université de Bordeaux

spécialité Laser, Matière et Nanoscience

par

Julien Higuët

Composition du jury

<i>Président :</i>	M. Bertrand Audoin	Professeur des universités, Université Bordeaux 1
<i>Rapporteurs :</i>	M. Fabien Quéré M. Alfred Maquet	Chargé de recherche, CEA Saclay Professeur des universités, Université Lyon 2
<i>Examineurs :</i>	M. Alain Huetz M. Pascal Salières	Directeur de recherche, Université Paris-Sud 11 Chargé de recherche, CEA Saclay
<i>Directeur de thèse :</i>	M. Éric Mével	Professeur des universités, Université Bordeaux 1

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au cours de mes trois années de thèse au CELIA (C'Entre Lasers Intenses et Applications), au cours desquelles j'ai pu bénéficier de l'apport, scientifique ou non, de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

Commençons, pour une fois, par la fin. Je remercie Fabien Quéré et Alfred Maquet d'avoir examiné de façon attentive ce manuscrit, ainsi que Pascal Salières, Alain Huetz et Bertrand Audoin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Au cours de ces trois ans, j'ai travaillé au sein du groupe Harmoniques et Applications, sous la direction d'Eric Mével. Je tiens à le remercier, ainsi qu'Eric Constant, pour toutes les connaissances qu'ils ont su me transmettre. La grande richesse et diversité de leurs savoirs m'ont souvent permis de prendre du recul et pouvoir analyser de façon critique nos résultats. En plus de ces compétences scientifiques, les côtoyer a toujours été très agréable. Merci à vous d'avoir fait de moi un docteur ! Un grand merci également à Ghita Geoffroy, Patrick Martin et Henri Bachau pour tous leurs conseils et leur gentillesse.

Je tiens à remercier particulièrement Yann Mairesse, avec qui j'ai passé le plus de temps en salle de manip. J'ai énormément appris à ses côtés, que ce soit pour générer des harmoniques, analyser les données, mais surtout pour comprendre la physique qu'il y a derrière un spectre brut et toutes les subtilités qui auraient pu m'échapper. Son dynamisme, ses connaissances et sa pédagogie en font un encadrant de premier choix. Ce fut également un plaisir de le côtoyer en dehors du travail, autour d'une macaronade notamment !

Un grand merci à Baptiste Fabre, le meilleur tuteur pédagogique qu'on puisse imaginer, qui m'a appris, en plus du coup de la pièce jointe, que dans la vie, le plus important, c'était la cohérence et les frottements. Merci à lui de partager avec moi ce sens de l'humour qui désespère nos compagnes et pour tout ces moments mémorables en conférence ou en manips, surtout en dehors des heures ouvrables. En plus du travail au laboratoire, j'ai particulièrement aimé travailler avec lui à la fac pour son enthousiasme, son respect et son dévouement pour ses élèves. Quoi qu'il arrive, j'essaierai de ne pas trahir la cause...

Etre thésard, c'est d'abord partager un bureau de thésard. Je dois dire que celui que j'ai occupé au cours de ces trois ans, s'il sentait parfois le renfermé et manquait cruellement de délicatesse féminine, était particulièrement sympathique et animé. Je remercie tous ceux avec qui je l'ai partagé et qui ont contribué, chacun à leur façon, à lui donner un je ne sais quoi qui pourrait bien me manquer. En particulier, Morten, qui arrivait à se réjouir de la météo bordelaise un 15 décembre ; Antoine, pour ses anecdotes de courses du weekend et son enthousiasme à aller générer des harmoniques qui déchirent tout ; Hartmut, pour avoir débouché sa précieuse bouteille de Canadian Club le jour de ma soutenance ; Charles, pour ne pas envoyer tout le monde se faire voir après un 234ème changement de fond d'écran ; Nicolas, le transfuge toulousain, pour sa bonne humeur communicative.

A la base de tout le travail réalisé au cours de ces trois ans, il y a la source laser. Je remercie Dominique Descamps, Stéphane Petit et Capucine Médina pour toujours avoir

tout fait pour nous fournir des conditions de travail les plus optimales possibles, et pour avoir été très souvent conciliants devant nos demandes de rab de temps de faisceau. La qualité des impulsions laser et leur stabilité sont indirectement présentes dans tous les résultats expérimentaux que je présenterai.

Je remercie les membres de l'atelier mécanique, Alain, Laurent et Anne pour la qualité des pièces qu'ils nous ont fournies et leur disponibilité pour les petits dépannages urgents. Merci à Rodrigue pour la conception des plans de la chambre expérimentale et sa détermination à satisfaire nos besoins, même si parfois on exagère...

Merci à Anatoly pour ses programmes Labview incroyables, qui peuvent presque faire cuire un gâteau !

Un grand merci à Didier, Loïc et Elodie du service informatique, pour leur soutien et leur disponibilité à régler les différents problèmes possibles, du plus bête au plus compliqué. Un merci supplémentaire à Didier, capitaine de l'équipe de foot du CELIA : rester digne dans la défaite, c'est ça la classe !!

Je remercie chaleureusement les secrétaires du CELIA que j'ai cotoyées au cours de ces trois ans, Sophie, Catherine, Maryline, Fabienne et Céline. Merci à vous toutes pour votre aide précieuse et votre indulgence, et un remerciement spécial à Maryline pour ses petits gateaux qui permettent de tenir toute la nuit en manip.

Merci à Bernard pour son aide précieuse pour les calculs du minimum de Cooper, et pour ne pas (trop) s'être marré lorsque je venais le voir avec des questions « élémentaires » et « triviales ».

Un grand merci à tous les autres membres du CELIA, en particulier Fabien, Joao, Claude, Sébastien, Marion, Pierre, Eric Cormier, Hervé pour la bonne ambiance qui règne au laboratoire. C'est quand même agréable de partir au boulot sachant que, même si les manips ne marchent pas comme on le souhaite, on pourra toujours discuter et rigoler autour d'un café.

J'ai eu la chance, au cours de ces trois ans, de collaborer avec de nombreux groupes extérieurs, ce qui fut particulièrement bénéfique sur le plan scientifique mais aussi humain.

Merci à Valérie Blanchet, Raluca Cireasa et Nicolas Thiré, nos amis toulousains qui amènent un peu de l'ambiance du Capitole en salle de manip.

Merci à nos collègues du CEA Saclay, Stefan Haessler, Thierry Ruchon, Pascal Salières et Bertrand Carré pour nous avoir accueillis dans leur locaux pour les manips de Molecular Rabbitt¹ ainsi qu'à Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet pour leur éclairage théorique.

Merci à Dror Shafir et Nirit Dudovich pour la collaboration sur la polarimétrie de l'argon, et pour leur agréable compagnie.

Je remercie nos collègues canadiens pour nous avoir si bien accueillis et avec qui nous avons beaucoup appris. Merci à Dave Villeneuve, pour savoir si bien mettre à l'aise en réunion. Un grand merci à Hans Jakob Wörner et Julien « Jibibi » Bertrand pour nous avoir accompagnés lors des longues nuits d'acquisition et pour nous avoir fait découvrir un peu du Canada, entre les matchs de hockey, le ski nautique sur un lac glacial en novembre, les débats sur Céline Dion et les burgers de Chez Lucien...

1. dont l'acronyme officieux fait toujours son petit effet en conférence auprès du public francophone

Merci à Olga Smirnova et Misha Ivanov, pour nous avoir appris (un peu) comment marchait une molécule, pour leur enthousiasme et pour nous avoir fait découvrir le meilleur restaurant thaï de Londres.

Merci à toutes les personnes qui m'ont accompagné pendant ces trois ans en dehors du boulot, sans vraiment savoir ce que je faisais, mais dont le soutien a été plus qu'important.

Merci mes amis, éparpillés dans toute la France : Hervé et Chloé, Fred, Mounir, Julien, les anciens mps-hideux envers qui je m'excuse de ne pas donner plus souvent de nouvelles, et tous ceux que j'oublie, ingrat que je suis. Un grand merci à mes frères David et Vincent, pour tout ce qu'ils sont et ce qu'ils m'apportent, sans forcément le savoir, à ma maman pour sa chaleur, son amour débordant et pour nous avoir reçu, Laetitia et moi, comme des rois en Guadeloupe, à mon papa que je sais fier malgré sa pudeur, à mes beaux-parents pour leur soutien et leur gentillesse.

Il me reste encore quelques personnes à remercier, mais ce sont sûrement les plus importantes...

Merci à mon fils, Charlie, pour tout ce qu'il m'a déjà apporté. Tu as changé ma vie, p'tit bonhomme, et tu grandis beaucoup trop vite. Je finis ces quelques lignes et je suis à toi... Je t'aime mon crapaud.

Enfin, un énorme merci à Laetitia, que je ne remercierai sans doute jamais assez, ou en tout cas pas assez bien. Merci d'avoir accepté mes rentrées nocturnes du labo, mes heures passées à rédiger sur l'ordinateur, tout les moments où je suis juste chiant, les moments où je n'étais pas là alors que tu en aurais eu besoin. Merci d'être là quand je doute, d'avoir toujours autant donné, jusqu'au jour de la soutenance. Merci de m'avoir donné un fils aussi merveilleux. Merci d'être juste toi et de me rendre heureux. Je t'aime.

*La souris est un animal qui, tué en quantité suffisante
et dans des conditions contrôlées, produit une thèse de doctorat.*
Woody Allen

Les atomes et les molécules aussi. La preuve...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Génération d’harmoniques d’ordre élevé : modélisation et expériences	7
1.1 Éléments de théorie sur la génération d’harmoniques d’ordre élevé	8
1.1.1 Modélisation semi-classique : le modèle à trois étapes	8
1.1.2 Modélisation quantique de la génération d’harmoniques d’ordre élevé	14
1.1.3 Réponse macroscopique du milieu	18
1.2 Spectroscopie par génération d’harmoniques d’ordre élevé	24
1.2.1 Source secondaire de rayonnement	24
1.2.2 <i>Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy</i> (ENLOS)	27
1.2.3 Projet Harmodyn	28
1.3 Dispositif expérimental de génération d’harmoniques d’ordre élevé	28
1.3.1 Montage expérimental conventionnel	29
1.3.2 Séparation des trajectoires sur le détecteur	32
1.3.3 Source d’impulsions à grande longueur d’onde	34
Chapitre 2 Minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l’argon	41
2.1 Minimum de Cooper en photoionisation	42
2.1.1 Modélisation quantique	42
2.1.2 Section efficace de photoionisation	45
2.2 Mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique	51
2.2.1 État de l’art	51
2.2.2 Montage expérimental	52
2.2.3 Minimum de l’efficacité de génération	54
2.2.4 Dépendance de la position du minimum en fonction des paramètres expérimentaux	58

2.2.5	Photoionisation et génération d'harmoniques	65
2.3	Influence de l'ellipticité sur le minimum de Cooper harmonique	68
2.3.1	Trajectoires électroniques classiques dans un champ elliptique	69
2.3.2	Calcul du dipôle de recombinaison en fonction de l'ellipticité	70
2.3.3	Minimum de Cooper en champ elliptique	71
2.4	Conclusion	75
Chapitre 3 Etude en polarisation des harmoniques générées dans l'argon		77
3.1	Mesure de la polarisation des harmoniques d'ordre élevé	78
3.1.1	Loi de Malus	78
3.1.2	Polariseur XUV	80
3.1.3	Traitement des données	83
3.2	Etat de polarisation des harmoniques générées dans l'argon par un champ elliptique	85
3.2.1	Montage expérimental	87
3.2.2	Mesures	89
3.3	Simulations numériques	92
3.3.1	Calcul de l'angle de polarisation	93
3.3.2	Calcul de l'ellipticité	96
3.4	Conclusion	98
Chapitre 4 Etude du champ harmonique généré dans des molécules alignées		101
4.1	Eléments de théorie sur l'alignement moléculaire en champ fort	102
4.1.1	Interaction champ laser/molécule	102
4.1.2	Formalisation quantique	102
4.1.3	Observation de l'alignement, récurrence rotationnelle	104
4.2	Observation de l'alignement dans le spectre harmonique	107
4.2.1	Alignement dans N ₂	108
4.2.2	Alignement dans CO ₂	110
4.2.3	Influence des orbitales moléculaires sur la génération d'harmoniques	111
4.2.4	Différentes configurations expérimentales	115
4.3	Mesure de l'état de polarisation d'harmoniques générées dans des molécules alignées	117
4.3.1	Montage expérimental	117

4.3.2	Etat de polarisation des harmoniques générées dans les molécules alignées	117
4.3.3	Excursion théorique	127
4.3.4	Discussion	132
4.4	Application : spectroscopie pompe-sonde résolue en polarisation	134
4.4.1	Principe	134
4.4.2	Mesure de la dynamique rotationnelle dans N_2	134
4.4.3	Extraction de la dynamique rotationnelle d'un mélange Ar- N_2 . . .	137
Chapitre 5 Photoexcitation du NO_2 sondé par spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé		139
5.1	Réseau transitoire d'excitation	140
5.1.1	Principe	141
5.1.2	Mise en oeuvre expérimentale	142
5.1.3	Profil du champ harmonique en champ lointain	146
5.2	Photoexcitation sondée par génération d'harmoniques	147
5.2.1	Dynamique à l'échelle picoseconde	147
5.2.2	Dynamique à l'échelle femtoseconde	153
5.3	Conclusions et perspectives	155
Chapitre 6 Photoionisation de N_2 par un train d'impulsions attosecondes		157
6.1	Reconstruction du profil temporel des impulsions attosecondes	157
6.1.1	Profil temporel des impulsions attosecondes	157
6.1.2	<i>Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions</i>	160
6.2	Mesure de la phase moléculaire de photoionisation à deux couleurs dans N_2	162
6.2.1	Montage expérimental	163
6.2.2	Mesure de la différence de phase moléculaire $\Delta\theta^{mol.}$	164
6.2.3	Effet d'une résonance sur une mesure RABBITT	165
6.2.4	Interprétation des mesures dans N_2	167
6.2.5	Perspectives	172
Conclusions et perspectives		175
Bibliographie		179

Annexe A Unités atomiques	193
Annexe B Fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique TO-PAS	195
Annexe C Propriétés des harmoniques sphériques	199
Annexe D Orbitales moléculaires de Dyson	201

Introduction

Les expériences et simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées entre septembre 2007 et août 2010 au laboratoire CELIA (Centre Lasers Intenses et Applications), dont les thèmes de recherche couvrent, entre autres, le développement de sources lasers brèves et intenses, la physique des collisions ioniques, l'étude du rayonnement X de plasmas produits par laser, la physique de la fusion nucléaire, l'interaction laser-plasma, et également l'étude de la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les gaz. Cette étude est conduite par l'équipe *Harmoniques et applications*, au sein de laquelle s'est déroulée cette thèse.

Plusieurs propriétés du rayonnement d'harmoniques d'ordre élevé sont analysées et mises à profit par cette équipe, et notamment la possibilité de sonder la structure électronique de systèmes atomiques ou moléculaires en phase gazeuse.

Sonder la matière

Sonder la structure électronique d'un système peut être réalisé en utilisant l'interaction entre un rayonnement lumineux et le système à étudier. Dans de telles expériences, la mesure est par exemple effectuée sur le faisceau d'interaction lui même (spectroscopie d'absorption), sur un rayonnement réémis par le milieu sondé (spectroscopie de fluorescence ou de diffusion), ou bien encore sur les produits résultant de cette interaction (spectroscopie de photoélectrons éjectés lors d'une ionisation, spectroscopie de masse des fragments lors d'une dissociation,...). Ces expériences, généralement basées sur l'utilisation de lasers (continus ou impulsions), présentent l'avantage de pouvoir bénéficier des avancées technologiques majeures intervenues sur ces sources au cours des cinquante dernières années.

Ces différentes mesures peuvent s'effectuer sur un système statique, dans son état fondamental, mais peuvent également s'appliquer à des systèmes dynamiques grâce à des expériences de type pompe-sonde : une excitation (pompe) induit une modification du système, qui va être mesurée par une impulsion sonde à différents délais après l'excitation. Dans ces expériences, la résolution temporelle est limitée par la durée des impulsions utilisées. Les développements technologiques sur les sources lasers permettent actuellement d'obtenir des impulsions, dans le visible ou l'infrarouge proche, dont la durée est au minimum de quelques femtosecondes ($1\text{ fs}=10^{-15}\text{s}$), atteignant ainsi la limite fondamentale du cycle optique (période de 2.66 fs pour une longueur d'onde de 800 nm). Ces impulsions ont permis de résoudre la dynamique des noyaux au sein de systèmes moléculaires, dont les échelles de temps sont essentiellement comprises entre une dizaine de femtosecondes et quelques dizaine de picosecondes, et ont ainsi contribué à l'essor de la femtochimie

([Zewail 00]).

Avec des impulsions femtosecondes, il est généralement difficile de résoudre la déformation du nuage électronique au cours de la transformation d'un système, car l'échelle temporelle correspondante est celle de l'attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) : dans le modèle de Bohr, la révolution de l'électron autour du proton dans l'atome d'hydrogène s'effectue en 151 as. Pour produire des impulsions sub-femtosecondes, il est nécessaire d'obtenir un rayonnement dont le spectre est large (la relation entre la largeur de spectre $\Delta\omega$ et la durée minimale des impulsions τ étant donnée par $\Delta\omega \times \tau \approx 1$). Étendre le spectre d'une impulsion du visible vers les grandes longueurs d'onde (infrarouge) permet d'obtenir une largeur de spectre limitée à environ 3 eV, ce qui est insuffisant pour la génération d'impulsions attosecondes. De telles impulsions nécessitent donc des sources larges bandes dans l'ultraviolet.

Génération d'harmoniques d'ordre élevé

Une source de spectre large dans l'ultraviolet peut être obtenue par la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

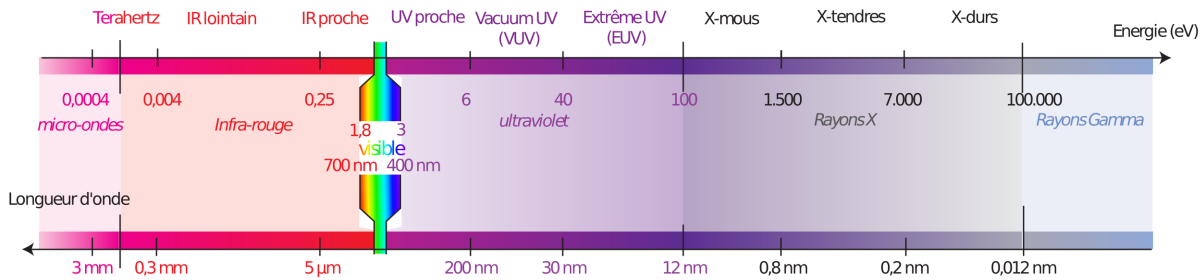


FIGURE 1 – Spectre électromagnétique (image extraite de <http://www.synchrotron-soleil.fr/>)

La génération d'harmoniques d'ordre élevé se produit lors de la focalisation d'une impulsion brève (quelques dizaines de femtosecondes) à des éclaircissements de l'ordre de 10^{14} W/cm^2 dans un jet de gaz atomique ou moléculaire. Le rayonnement émis lors de cette interaction est constitué d'harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du champ laser de génération. Ce peigne de fréquences peut s'étendre sur plusieurs centaines d'eV (région de l'ultraviolet extrême XUV, voir figure 1), et peut même atteindre des énergies de photons dépassant le keV ([Seres 05]). Différentes études ont montré que ce rayonnement, faiblement divergent et se propageant dans la direction du faisceau de génération ([Balcou 97]), était cohérent ([Salières 99]) et qu'il se présentait sous la forme de trains d'impulsions attosecondes ([Paul 01]), séparées d'une demi période optique.

Depuis le début des années 1990, la communauté scientifique a su développer des outils théoriques et expérimentaux permettant de comprendre, caractériser et contrôler ce rayonnement (en obtenant notamment des impulsions attosecondes uniques, voir par exemple [Kienberger 04, Goulielmakis 08]). Dans le but de réaliser des expériences pompe-sonde, un des intérêts de cette source, en plus de la durée des impulsions, est qu'elle est naturellement synchronisée avec l'impulsion laser de génération (contrairement à d'autres sources de radiations dans l'XUV dont la synchronisation peut présenter des difficultés

expérimentales).

Des développements sont actuellement en cours dans différentes équipes internationales (y compris dans l'équipe *Harmoniques et applications* du CELIA) afin d'obtenir des sources d'harmoniques d'ordre élevé de seconde génération, dont l'énergie par impulsion proche du microjoule (contre nanojoule pour les sources classiques) permettrait de réaliser des transitions multiphotoniques dans la région VUV-XUV du spectre électromagnétique. Parallèlement à cela, la génération d'harmoniques d'ordre élevé a été réalisée sur cible solide. Bien que le processus de génération soit différent, le rayonnement produit présente des caractéristiques temporelles similaires (émission sous forme de train d'impulsions sub-femtosecondes, [Hörlein 10]).

Le rayonnement harmonique provient de l'interaction extrêmement non-linéaire entre une impulsion brève et intense et le milieu de génération. A priori, le rayonnement issu de cette interaction dépend aussi bien des paramètres de l'impulsion que de ceux du milieu : de façon similaire à la spectroscopie optique conventionnelle (linéaire ou non linéaire), l'étude du spectre harmonique devrait nous renseigner quant à la structure du milieu de génération. L'expérience de référence concernant cette spectroscopie optique extrêmement non linéaire est sans doute l'expérience de reconstruction tomographique de l'orbitale de valence du diazote N_2 à partir du spectre harmonique, réalisée en 2004 ([Itatani 04]). Démontrant une résolution spatiale de l'ordre de l'angström, ces travaux ont suscité un formidable enthousiasme, laissant entrevoir la possibilité de visualiser la déformation d'orbitales électroniques lors de transformations physico-chimiques avec une résolution attoseconde.

Cependant, des complications expérimentales et théoriques ont rapidement montré la difficulté d'étendre cette analyse à d'autres systèmes moléculaires. C'est dans ce contexte scientifique que ce travail de thèse a débuté au CELIA en septembre 2007, au sein du groupe *Harmoniques et applications* qui possède une expertise forte dans la réalisation d'expériences de générations d'harmoniques d'ordre élevé. Au cours de la plupart des expériences présentées dans ce manuscrit et de leurs analyses, nous nous sommes attachés à montrer la sensibilité du rayonnement harmonique à la structure du milieu générateur (atomique ou moléculaire) à partir de la mesure, en amplitude, phase ou polarisation, des spectres. Cette sensibilité, si elle se confirme, ferait de la génération d'harmoniques d'ordre élevé un candidat naturel pour l'étude de dynamiques moléculaires. Ces mesures ont été comparées à différentes modélisations du processus de génération, dans le but d'infirmier ou de confirmer les hypothèses sous-jacentes. Ces thèmes de recherche sont actuellement très dynamiques, et nous avons pu bénéficier au cours de ces trois années de nombreuses collaborations expérimentales ou théoriques.

Progression du manuscrit

Dans le premier chapitre, nous détaillerons la modélisation semi classique admise du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé : le modèle à trois étapes. Le fait d'utiliser un modèle semi classique peut sembler surprenant pour un processus d'interaction laser-matière en champ fort. Néanmoins, ce modèle permet de mettre en évidence les mécanismes intervenant dans le processus de génération et décrit correctement l'influence des différents paramètres expérimentaux. Un modèle purement quantique existe, et permet de donner un cadre plus rigoureux à la modélisation du processus. Ce chapitre

sera également l'occasion de présenter le dispositif expérimental du CELIA utilisé pour la génération et l'analyse du rayonnement harmonique.

Dans le chapitre 2, nous étudierons la sensibilité du spectre harmonique à la structure électronique du milieu de génération sur un système simple, l'argon. Ces mesures sont comparées à des mesures de photoionisation de l'argon, qui montrent un minimum dans la section efficace de photoionisation. Ce minimum est dû à la forme des orbitales atomiques, et se retrouve dans le spectre harmonique. L'argon est un milieu de génération relativement simple, et nous sert de système « test » sur lequel nous allons pouvoir étudier la précision de différentes modélisations du processus de génération. Nos simulations numériques montrent la nécessité de dépasser certaines hypothèses généralement admises et d'affiner notre description du milieu de génération.

Dans le chapitre 3, nous utiliserons à nouveau l'argon comme système de référence, mais nous étudierons l'état de polarisation du champ harmonique. Si l'amplitude et la phase du rayonnement harmonique ont été étudiées de façon intensive, relativement peu d'études concernant la polarisation de ce rayonnement ont été publiées. Cette mesure, dont nous détaillerons le principe et la réalisation, constitue une nouvelle observable à laquelle nous pourrions comparer notre modélisation. Ces expériences ont fait l'objet d'une collaboration avec Dror Shafir et Nirit Dudovich, du Weizmann Institute of Science (Rehovot, Israël).

Dans le chapitre 4, nous étudierons le rayonnement harmonique généré dans des molécules linéaires (N_2 , CO_2 , O_2), préalablement alignées. Cet alignement moléculaire est réalisé à partir d'impulsions lasers femtosecondes, et nous préciserons son mécanisme théorique et sa mise en œuvre expérimentale. L'interprétation théorique de nos mesures en amplitude et en polarisation met en évidence la contribution de multiples orbitales électroniques au processus de génération ainsi que la dynamique du milieu de génération à l'échelle du demi cycle optique ($T_0/2 = 1.33$ fs pour une longueur d'onde de génération de 800 nm). Les simulations numériques présentées dans ce chapitre ont été réalisées par Olga Smirnova (Max-Born Institute, Berlin) et Misha Y. Ivanov (Imperial College, Londres).

La sensibilité du spectre harmonique à la structure électronique du milieu de génération sera utilisée, dans le chapitre 5, afin d'étudier la photoexcitation du dioxyde d'azote NO_2 . Cette molécule est étudiée de manière intensive par différentes techniques, en raison de sa richesse spectroscopique et des processus chimiques dans lesquels elle intervient (photochimie des couches supérieures de l'atmosphère notamment). Nos résultats confirment des mesures de dynamiques à l'échelle picosecondes obtenues par des expériences de femtochimie traditionnelle, et parviennent à déceler des dynamiques du paquet d'onde électronique sur une échelle femtoseconde, jamais reportées expérimentalement à notre connaissance. Cette expérience, ainsi que son analyse, ont été réalisées conjointement avec Hans Jakob Wörner, Julien B. Bertrand, David Villeneuve et Paul B. Corkum du Steacie Institute of Molecular Science à Ottawa.

Dans le sixième et dernier chapitre, nous quitterons le domaine de la spectroscopie extrêmement non linéaire et utiliserons un train d'impulsions attosecondes pour ioniser le diazote N_2 . Ces mesures, réalisées au CEA Saclay avec Stefan Haessler, Thierry Ruchon, Bertrand Carré et Pascal Salières du Service Photons, Atomes et Molécules, ont permis de mesurer, lors de l'ionisation par une harmonique proche du seuil, un déphasage entre les

paquets d'onde électroniques empruntant différents chemin d'ionisation. L'interprétation théorique de cette différence de phase, développée par Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet du Laboratoire Chimie Physique Matière et Rayonnement (Université Paris VI), met en évidence l'influence d'états résonnants intermédiaires sur ce déphasage lors de l'ionisation du diazote à deux photons deux couleurs.

Chapitre 1

Génération d'harmoniques d'ordre élevé : modèles théoriques et mise en oeuvre expérimentale

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est un phénomène qui a été découvert à la fin des années 1980 ([McPherson 87, Ferray 88]). Elle s'obtient en focalisant un laser intense (avec un éclairement de l'ordre de $I \approx 10^{14}$ W/cm²) dans un milieu gazeux. Le spectre émis se présente alors sous la forme d'un peigne de fréquences impaires de la fréquence du laser générateur, et comprend 3 parties (voir figure 1.1) : une première décroissance rapide en amplitude sur les toutes premières harmoniques, suivie d'un plateau où l'efficacité de génération est à peu près constante. Enfin, à nouveau une forte décroissance dans la région de la coupure (*cut-off*). La position de cette coupure se situe, dans les expériences classiques de génération d'harmoniques, dans l'extrême ultraviolet (abréviation XUV ou EUV) et peut atteindre des énergies de photon de plusieurs centaines d'eV ([L'Huillier 93, Macklin 93, Chang 97, Vozzi 09, Popmintchev 09]), voire quelques keV ([Seres 05]).

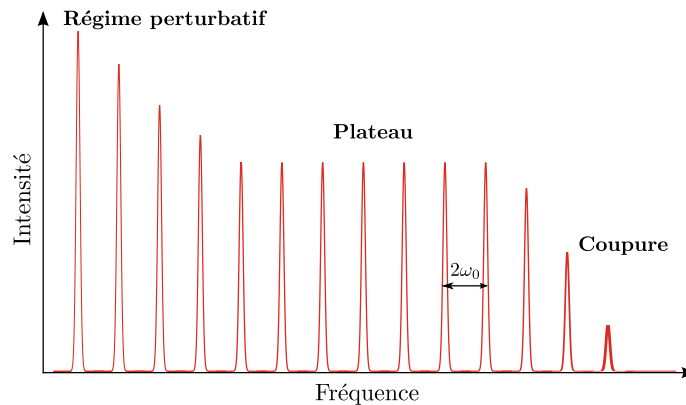


FIGURE 1.1 – Allure caractéristique d'un spectre d'harmoniques d'ordre élevé : décroissance rapide sur les premières harmoniques, suivi du plateau où l'efficacité reste constante. Cette efficacité s'effondre au niveau de la coupure.

Par ses propriétés de cohérence spatiale et temporelle et sa large bande spectrale accessible, cette source de rayonnement secondaire a motivé beaucoup de travaux expérimentaux et théoriques. Un des premiers défis théoriques fut de comprendre et modéliser ce processus hautement non linéaire et non-perturbatif.

Dans ce chapitre, nous verrons d'abord une modélisation semi-classique de la génération d'harmoniques d'ordre élevé par un atome ou une molécule isolée, le modèle à trois étapes. Nous verrons que cette modélisation, si elle peut paraître relativement simpliste pour décrire une expérience d'interaction laser-matière en champ fort, permet néanmoins de comprendre le processus de génération et d'obtenir des ordres de grandeurs corrects moyennant des calculs simples. Nous présenterons ensuite dans ses grandes lignes une modélisation complètement quantique avant de nous intéresser aux effets collectifs dans le milieu de génération conduisant à la génération d'un champ macroscopique.

La seconde partie sera l'occasion de démontrer l'intérêt de la génération d'harmoniques d'ordre élevé pour la mise en place d'expériences de spectroscopie, permettant de remonter aux structures électroniques dans des milieux atomiques/moléculaires et à leurs dynamiques. Dans une troisième partie, nous présenterons le montage expérimental de génération d'harmoniques d'ordre élevé utilisé au CELIA.

1.1 Éléments de théorie sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé

1.1.1 Modélisation semi-classique : le modèle à trois étapes

Le modèle à trois étapes ([Corkum 93], [Schafer 93]) est un modèle semi-classique introduit au début des années 1990 pour expliquer les expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé, mais aussi d'ionisation au dessus du seuil (ATI, “*Above Threshold Ionization*”). La grande force de ce modèle semi-classique est d'expliquer ces phénomènes de façon relativement simple tout en obtenant des résultats comparables aux modèles complètement quantiques et un bon accord quantitatif avec les expériences.

1.1.1.1 Description du modèle

Dans ce modèle, la génération d'harmoniques est décomposée en trois étapes (voir Figure 1.2) :

1. ionisation tunnel sous l'influence d'un champ laser intense
2. accélération de l'électron libéré dans le champ laser
3. recombinaison de l'électron sur l'ion et émission d'un photon

Ionisation Considérons un électron dans l'état fondamental d'un atome, avec un potentiel d'ionisation I_p . Sans excitation extérieure, il est piégé dans le puit du potentiel coulombien attracteur V_0 ². Si on soumet cet électron au champ électrique intense $\mathbf{E} = E\mathbf{u}_x$

2. On considère que le noyau, de charge $+Z$, possède pour l'électron que nous considérons une charge effective de $+1$, ce dernier étant écranté par les $Z-1$ autres électrons.

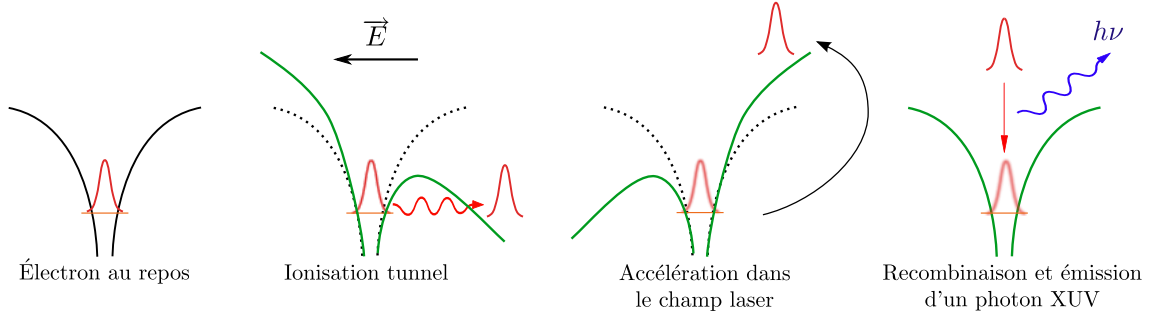


FIGURE 1.2 – Le modèle à trois étapes

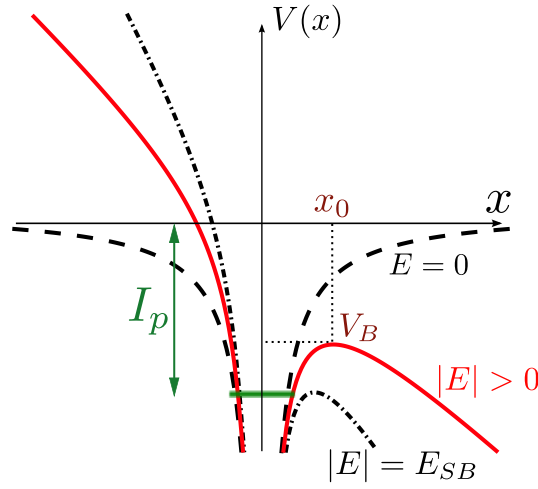


FIGURE 1.3 – Potentiel Coulombien sans champ (tiret), puis soumis à un champ électrique qui abaisse la barrière de potentiel (trait plein rouge) ou la supprime ($|E| = E_{SB}$, trait mixte)

d'une impulsion laser focalisée, le potentiel devient (en unité atomique) :

$$V(x) = V_0 + E \cdot x = -\frac{1}{|x|} + E \cdot x \quad (1.1)$$

Si le champ appliqué est assez intense, la barrière de potentiel va être suffisamment abaissée pour permettre l'ionisation de l'atome par effet tunnel (voir Figure 1.3). Pour quantifier l'abaissement de la barrière de potentiel, on introduit le concept d'éclairement de suppression de barrière ([Augst 89]), qui correspond à l'éclairement I_{SB} nécessaire pour abaisser le sommet de la barrière au niveau de l'état fondamental. Pour déterminer cet éclairement, on calcule la valeur x_0 pour laquelle le potentiel passe par un maximum, et la valeur du potentiel en ce point :

$$V'(x_0) = 0 \implies x_0 = \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (1.2)$$

$$V(x_0) = -2\sqrt{E} = V_B \quad (1.3)$$

Gaz	I_p (eV)	I_{SB} (10^{14} W/cm ²)
He	24,58	14,62
Ne	21,56	8,65
Ar	15,76	2,47
Kr	14,00	1,54
Xe	12,13	0,87
H ₂	15,42	2,26
N ₂	15,58	2,36
CO ₂	13,77	1,44
O ₂	12,07	0,85

TABLE 1.1 – Potentiel d'ionisation et éclaircissement de suppression de barrière pour différentes espèces en phase gazeuse.

La barrière de potentiel sera complètement abaissée lorsque :

$$V_B = -I_p \implies E_{SB} = \frac{I_p^2}{4} \quad (1.4)$$

$$I_{SB} = \frac{c}{8\pi} E_{SB}^2 \implies I_{SB} [\text{W/cm}^2] = 4 \cdot 10^9 \times I_p^4 [\text{eV}] \quad (1.5)$$

Le tableau 1.1 présente le potentiel d'ionisation et l'éclaircissement de suppression de barrière pour différentes espèces atomiques ou moléculaires en phase gazeuse.

On définit également l'éclaircissement de saturation I_{sat} comme l'intensité pour laquelle le milieu devient totalement ionisé par le champ fondamental. Cet éclaircissement dépend de la longueur d'onde de l'impulsion de génération ainsi que de sa durée (I_{sat} augmente lorsque la durée d'impulsion diminue), et est supérieur à l'éclaircissement de suppression de barrière (qui ne dépend que du potentiel d'ionisation, voir équation 1.5). A partir de cet éclaircissement, le milieu est complètement dépeuplé d'atome ou de molécules pouvant participer à la génération d'harmoniques.

Pour ioniser un atome par effet tunnel, il faut donc appliquer un champ électrique assez intense pour abaisser la barrière de potentiel. Il faut ajouter à cette vision statique une considération dynamique : la barrière de potentiel doit être abaissée suffisamment longtemps pour que l'électron ait le temps de s'échapper par effet tunnel. Pour cela, on peut utiliser le paramètre de Keldysh γ ([Keldysh 65]) qui prend en compte le rapport entre τ , le temps que mettrait l'électron à traverser la barrière de potentiel, et $T_0 = 2\pi/\omega_0$ la période optique du laser. En estimant la largeur de la barrière à I_p/E (valeur de x telle que $V(x) = -I_p$) et la vitesse moyenne « classique » de l'électron à $\sqrt{2I_p}$ (obtenue en posant l'énergie cinétique de l'électron égale à I_p), on obtient :

$$\tau = \frac{I_p}{E\sqrt{2I_p}} \implies \gamma = 4\pi \cdot \frac{\tau}{T_0} = 4\pi \cdot \frac{\omega_0}{2\pi} \frac{I_p}{E\sqrt{2I_p}} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.6)$$

U_p étant le potentiel pondéromoteur. Ce potentiel correspond à l'énergie cinétique moyenne

acquise par un électron initialement au repos et oscillant dans un champ électromagnétique. Ce potentiel vaut

$$U_p = \frac{E^2}{4\omega_0^2} \quad \text{en unités atomiques} \quad \left(U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0^2} \quad \text{en unité S.I.} \right) \quad (1.7)$$

$$U_p[\text{eV}] = 9.33 \times I [10^{14} \text{ W/cm}^2] \times \lambda^2 [\mu\text{m}^2] \quad (1.8)$$

m_e étant la masse de l'électron, e sa charge. Pour des valeurs de γ petites devant 1 (faible fréquence d'oscillation du potentiel et champ électrique fort), la barrière de potentiel est abaissée de manière significative et pendant un temps assez long pour que l'ionisation tunnel soit efficace (ionisation adiabatique). Dans le cas contraire, on parle d'ionisation multiphotonique (ou non-adiabatique). Des mesures de spectres de photoélectrons ont permis de mettre en évidence la transition de l'ionisation multiphotonique à l'ionisation tunnel pour des valeurs de γ passant de $\gamma > 1$ à $\gamma \lesssim 1$ ([Mével 93, Sheehy 98]). Dans les expériences classiques de génération d'harmoniques d'ordre élevé (génération dans l'argon à 800 nm, avec un éclairage de 10^{14} W/cm^2), on trouve $\gamma \lesssim 1$, et on se trouve donc plutôt dans le régime d'ionisation tunnel.

Accélération dans le champ laser Une fois libéré du potentiel atomique, l'électron va se déplacer sous l'influence du champ laser oscillant, que l'on considère ici polarisé linéairement : $\mathbf{E}(t) = E_0 \cos \omega t \mathbf{u}_x$. On étudie alors la trajectoire de l'électron de manière classique, en négligeant le potentiel d'attraction atomique par rapport au potentiel accélérateur du champ laser. L'équation du mouvement s'écrit :

$$m\ddot{x} = -e.E_0 \cos \omega t \quad (1.9)$$

Pour intégrer cette équation, on peut raisonner en terme de phase du champ laser $\varphi = \omega t$ plutôt qu'en temps, ce qui permet de trouver des expressions pour la vitesse et la position de l'électron factorisables en un terme qui dépend des paramètres du laser et un terme générique. En posant φ_i la phase à laquelle l'électron est ionisé, et en prenant comme condition initiale $x(\varphi_i) = 0$ (ionisation de l'électron à partir du noyau, ce qui revient à négliger l'épaisseur de la barrière) et $\dot{x}(\varphi_i) = 0$ (vitesse initiale nulle à l'ionisation), on trouve (en posant $\alpha = -eE_0/m$) :

$$\dot{x}(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega} [\sin(\varphi) - \sin(\varphi_i)] \quad (1.10)$$

$$x(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega^2} [\cos(\varphi_i) - \cos(\varphi) + (\varphi_i - \varphi) \sin(\varphi_i)] \quad (1.11)$$

La figure 1.4 montre quelques trajectoires électroniques pour des phases d'ionisation φ_i comprises entre 0 et $\pi/2$. Pour toutes ces phases, l'électron suit une trajectoire fermée et repasse par $x = 0$, c'est à dire par la position de son ion parent. Pour des phases d'ionisation comprises entre $\pi/2$ et π , la norme du champ croît, les électrons sont accélérés sans repasser par la position $x = 0$ et ne participent donc pas à la génération d'harmoniques (trajectoires non représentées). Le processus se répète dans l'autre sens pour les phases comprises entre π et 2π : entre π et $3\pi/2$, les trajectoires électroniques repassent par 0, les électrons sont indéfiniment accélérés pour φ_i entre $3\pi/2$ et 2π .

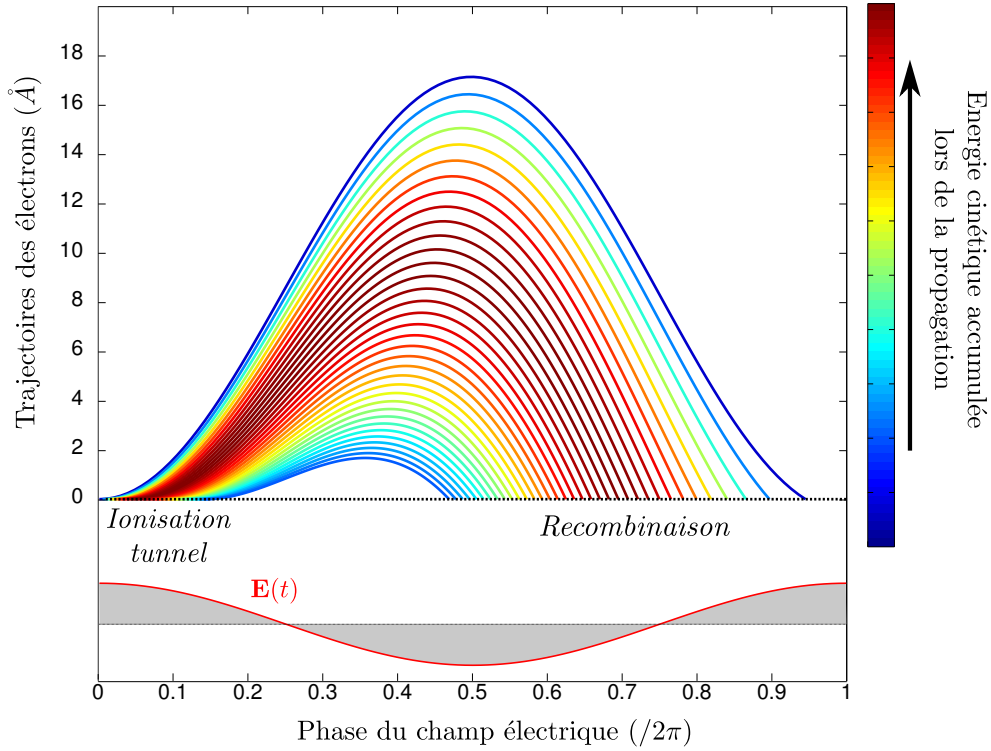


FIGURE 1.4 – Trajectoires électroniques des électrons pour un éclairement $I=1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à 800 nm. La couleur des trajectoires représente l'énergie cinétique acquise par l'électron au moment de la recombinaison sur l'ion parent. Le champ électrique est représenté en grisé.

Recombinaison radiative En repassant par leur ion parent, les électrons peuvent se recombinaison sur leur état électronique de départ, en émettant un photon d'énergie $h\nu$ avec :

$$h\nu = I_p + E_k \quad (1.12)$$

où E_k est l'énergie cinétique accumulée lors de la propagation dans le continuum. Sur la figure 1.4, l'énergie cinétique à la recombinaison pour chaque trajectoire est indiquée par la couleur des trajectoires. On remarque que cette énergie augmente avec la phase d'ionisation, passe par un maximum³ pour $\varphi_i \approx 0.05$ puis décroît pour des valeurs de $\varphi_i > 0.05$. Ce calcul classique donne une énergie cinétique maximale de 3,17 U_p , ce qui donne une énergie maximale de photon dans la coupure :

$$(h\nu)_{max} = I_p + 3,17 U_p \quad (1.13)$$

Cette loi, obtenue uniquement à partir de calculs complètement classiques, est en bon accord avec les expériences, et est souvent utilisée pour estimer l'éclairement de génération à partir de la position de la coupure.

3. Cette valeur ne dépend pas des paramètres du laser (fréquence et éclairement), car elle s'obtient en cherchant φ_r racine de l'équation 1.11, où les paramètres du laser (α, ω) n'interviennent que comme une constante multiplicative

Le processus complet (ionisation tunnel, propagation dans le continuum et recombinaison radiative) se répète de façon antisymétrique (changement de signe de $\mathbf{E}$) tous les demi-cycles optiques, ce qui conduit à un spectre de raies, contenant uniquement les harmoniques impaires de la fréquence fondamentale (périodicité temporelle de $T_0/2 \Rightarrow$ périodicité fréquentielle de $2\omega_0$).

1.1.1.2 Trajectoires courtes et trajectoires longues

La figure 1.4 montre l'énergie cinétique accumulée au cours de la propagation pour chacune des trajectoires représentées. Nous voyons qu'au début, cette énergie augmente avec la phase d'ionisation jusqu'à atteindre un maximum (à la coupure), puis rediminue par la suite. Pour chaque énergie de recombinaison, il existe donc deux trajectoires possibles :

- une **trajectoire longue**, pour laquelle l'électron est ionisé près du maximum du champ électrique et pour laquelle le temps de propagation dans le continuum diminue avec l'ordre harmonique.
- une **trajectoire courte**, avec un temps de propagation dans le continuum plus faible que pour les trajectoires longues et qui augmente avec l'ordre harmonique.

Comme le montre la figure 1.4, l'étape de propagation de l'électron dans le champ laser va être très différente pour ces deux classes de trajectoires.

D'une part, l'extension spatiale transverse du paquet d'onde électronique est beaucoup plus grande pour les trajectoires longues que pour les courtes. Dans les conditions expérimentales correspondant à la figure 1.4 et pour une énergie cinétique accumulée d'environ 8 eV (en jaune sur la figure), les trajectoires longues ont une excursion d'environ 15 Å, alors qu'elle est inférieure à 5 Å pour les courtes. Les deux familles de trajectoires convergent l'une vers l'autre à la coupure.

D'autre part, le temps passé dans le continuum sera très différent pour ces deux familles de trajectoires. La figure 1.5 représente les instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'énergie acquise par l'électron dans le champ laser. Si l'ionisation pour les deux familles se déroule sur un intervalle de 500 as (pour une longueur d'onde fondamentale de 800 nm), la recombinaison s'étale sur plus de 1.5 fs : recombinaison entre environ 900 et 1900 as pour les trajectoires courtes, entre 1900 et 2600 as pour les trajectoires longues. A nouveau, cette différence de temps de propagation dans la continuum tend vers 0 dans la coupure où les deux familles convergent l'une vers l'autre.

La modélisation semi-classique de la génération d'harmonique (ionisation et recombinaison d'un système quantique, propagation d'une particule classique) est un premier outil puissant pour étudier la génération d'harmoniques, car il permet d'en comprendre les mécanismes en identifiant les paramètres importants et en dégagant les ordres de grandeurs intervenant dans le processus. Malgré la nature quantique profonde des phénomènes intervenant à ces échelles, il permet d'avoir un bon accord quantitatif avec les expériences. Il existe cependant une modélisation purement quantique du processus de génération.

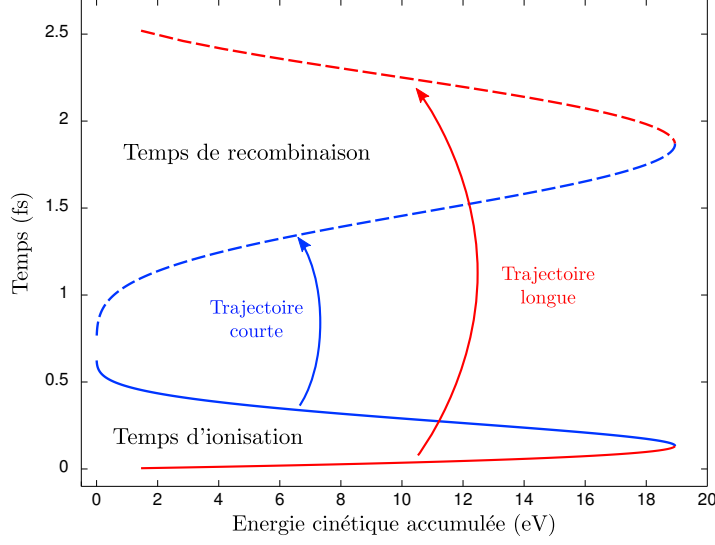


FIGURE 1.5 – Temps d’ionisation (trait plein) et de recombinaison (trait pointillé) en fonction de l’énergie cinétique accumulée par l’électron dans le champ laser d’éclairement $I=1 \times 10^{14}$ W/cm² à 800 nm ($T_0=2.66$ fs). Pour une énergie donnée, il existe deux couples temps d’ionisation/temps de recombinaison, correspondant aux trajectoires courtes (bleues) et aux trajectoires longues (rouges).

1.1.2 Modélisation quantique de la génération d’harmoniques d’ordre élevé

1.1.2.1 Description du modèle

Maciej Lewenstein a développé une théorie complètement quantique de la génération d’harmoniques d’ordre élevé ([Lewenstein 94]), prenant en compte les effets de diffusion du paquet d’onde électronique lors de la propagation dans le champ et les effets quantiques associés à l’ionisation tunnel.

Lewenstein se place dans l’approximation du *Single Active Electron* (S.A.E) ou électron actif unique : seul un électron est ionisé, les autres électrons sont “gelés” autour du noyau dans leur état fondamental. Les effets d’interaction multi-électroniques sont négligés.

Il se place également dans le cadre du *Strong Field Approximation* (S.F.A ou approximation du champ fort [Keldysh 65]). On considère alors que :

- le seul état électronique lié pris en compte est l’état fondamental
- la déplétion de l’état fondamental est négligée
- l’électron éjecté est considéré comme un électron libre, l’influence du potentiel coulombien est négligée ($U_p \gg I_p$)

Dans le cadre de ces approximations, le moment dipolaire $\mathbf{x}(t) = \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{x}} | \psi(t) \rangle$ s’écrit :

$$\mathbf{x}(t) = -i \int_0^t dt_i \int d^3\mathbf{p} \underbrace{(\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t)})^*}_{\text{recombinaison}} \cdot \underbrace{e^{iS(\mathbf{p},t,t_i)}}_{\text{propagation}} \cdot \underbrace{\mathbf{E}(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}}_{\text{ionisation}} \quad (1.14)$$

avec $\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ ($\mathbf{A}$ potentiel vecteur). Cette intégrale peut être directement reliée au modèle à trois étapes :

- **Ionisation** : à l'instant t_i , transition dipolaire d'une partie de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ vers un état du continuum de moment canonique $\mathbf{p}(t_i)$ (ou d'impulsion $\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)$). La probabilité de cette transition est donnée par $\mathbf{E}(t_i)\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)}$, avec $\mathbf{d}_{\mathbf{p}+\mathbf{A}(t_i)} = \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i) | \hat{\mathbf{x}} | \psi_0 \rangle$.
- **Propagation dans le champ** : l'électron se propage librement dans le champ, accumulant une phase

$$S(\mathbf{p}, t, t_i) = - \int_{t_i}^t \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.15)$$

correspondant à l'intégrale d'action sur la trajectoire considérée.

- **Recombinaison** : après avoir été accéléré, l'électron se recombine à l'instant $t = t_r$ avec une impulsion $(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t))$

Le spectre harmonique s'obtient en effectuant la transformée de Fourier du moment dipolaire (pour l'harmonique q) :

$$\mathbf{x}(\omega_q) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r \mathbf{x}(t_r) e^{i\omega_q t_r} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d^3\mathbf{p} \mathbf{B}(t_r, t_i, \mathbf{p}) \cdot e^{i\varphi(t_r, t_i, \mathbf{p})} \quad (1.16)$$

avec $\mathbf{B}$ l'amplitude de l'intégrand dans l'intégrale (1.14) et φ définie par :

$$\varphi(t_r, t_i, \mathbf{p}) = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.17)$$

1.1.2.2 Équations du point selle

On peut interpréter l'expression 1.16 dans le cadre de la théorie des intégrales de chemin de Feynman ([Salières 01]). Cette équation montre que la contribution au spectre harmonique pour une harmonique q donnée provient de la somme cohérente d'une infinité de chemins quantiques caractérisés par leurs moments canoniques, leur temps d'ionisation et de recombinaison. Cependant, la contribution de la plupart de ces trajectoires va être minime car leurs phases vont varier très rapidement et finalement conduire à une intégrale négligeable. Les seules trajectoires quantiques qui vont contribuer de façon significative sont celles pour laquelle la phase sera stationnaire⁴. Pour exprimer cette condition de stationnarité, on différencie l'équation (1.17) par rapport à $\mathbf{p}$, t_i et t_r . Les équations qui en résultent sont appelées « équations du point selle » (*saddle point*) :

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i))^2}{2} + I_p = 0 \quad (1.18)$$

$$\int_{t_i}^{t_r} dt (\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r))^2}{2} + I_p = \omega_q \quad (1.20)$$

4. On peut aussi faire une analogie avec la propagation des rayons lumineux, qui peut s'écrire comme une somme infinie sur les différents rayons lumineux possibles. D'après le principe de Fermat, la seule contribution efficace sera celle pour laquelle la phase accumulée le long du chemin optique est stationnaire.

L'équation 1.18 stipule qu'à l'instant d'ionisation, la somme de l'énergie cinétique et du potentiel d'ionisation est nulle. L'énergie cinétique est donc négative, ce qui est interdit classiquement mais résulte de l'ionisation tunnel, elle aussi interdite classiquement. Cette égalité mathématique est réalisée en prenant en compte des temps d'ionisation complexes, dont la valeur de la partie imaginaire sera une signature du processus tunnel.

L'équation 1.19 montre que la propagation de l'électron doit suivre une trajectoire fermée, il doit revenir sur son noyau pour se recombiner : $\int_{t_i}^{t_r} dt (\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) = \int_{t_i}^{t_r} dt \mathbf{v} = 0$, avec $\mathbf{v}$ le vecteur vitesse de l'électron.

L'équation 1.20 traduit la conservation de l'énergie : l'énergie du photon émis est égale à la somme de l'énergie cinétique accumulée par l'électron lors de la propagation et du potentiel d'ionisation.

1.1.2.3 Temps d'ionisation et temps de recombinaison

Cette modélisation quantique permet de recalculer les instants d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'ordre harmonique pour un éclaircissement de génération donné. La figure 1.6 compare les temps d'ionisation et de recombinaison calculés classiquement et avec le modèle de Lewenstein. On retrouve, avec ce modèle quantique, les deux familles de trajectoires (courtes et longues), et l'accord avec les calculs classiques de t_i et t_r est très bon. On peut cependant remarquer que la position de la coupure est plus élevée pour le calcul quantique que pour le calcul classique, la loi de la coupure devient ([Lewenstein 94]) :

$$(h\nu)_{max} = F(I_p/U_p) \cdot I_p + 3,17 U_p \quad (1.21)$$

avec F un facteur variant entre 1.32 et 1.2 pour I_p/U_p entre 0 et 4. Mis à part ce terme correctif, la variation de la coupure en fonction de l'énergie pondéromotrice reste identique dans les deux cas.

1.1.2.4 Variation de la phase du dipôle harmonique avec l'éclaircissement

Katalin Varjú a calculé, à partir des équations du point selle, la phase 1.17 pour les trajectoires courtes et longues en fonction de l'éclaircissement ([Varju 05]). La figure 1.7 montre le résultat de ces calculs pour l'harmonique 19 générée dans l'argon. On voit que pour un éclaircissement supérieur à 10^{14} W.cm⁻², la relation entre la phase harmonique et l'éclaircissement de génération est linéaire, et on peut écrire :

$$\varphi_{at,q}^{[k]} = -\alpha_{at,q}^{[k]} \cdot I + \varphi_0(q, [k]) \quad (1.22)$$

avec $[k]$ indiquant les trajectoires courtes ($[c]$) ou longues ($[l]$), et $\varphi_0(q, [k])$ une constante qui n'intervient pas dans l'interprétation physique des résultats et qu'on omettra par la suite. Ici, nous avons considéré la phase du rayonnement d'un atome (indice at), mais le raisonnement est également valable pour des milieux de génération moléculaires.

Comme nous pouvons le constater sur le figure 1.7, la valeur de $\alpha_{19}^{[l]}$ est supérieure à celle de $\alpha_{19}^{[c]}$ de plus d'un voire deux ordres de grandeurs, ce qui est généralisable aux autres harmoniques et aux autres gaz ([Gaarde 02]). En diminuant l'éclaircissement en dessous de 5×10^{13} W.cm⁻², l'harmonique 19 passe du plateau à la coupure : les deux trajectoires

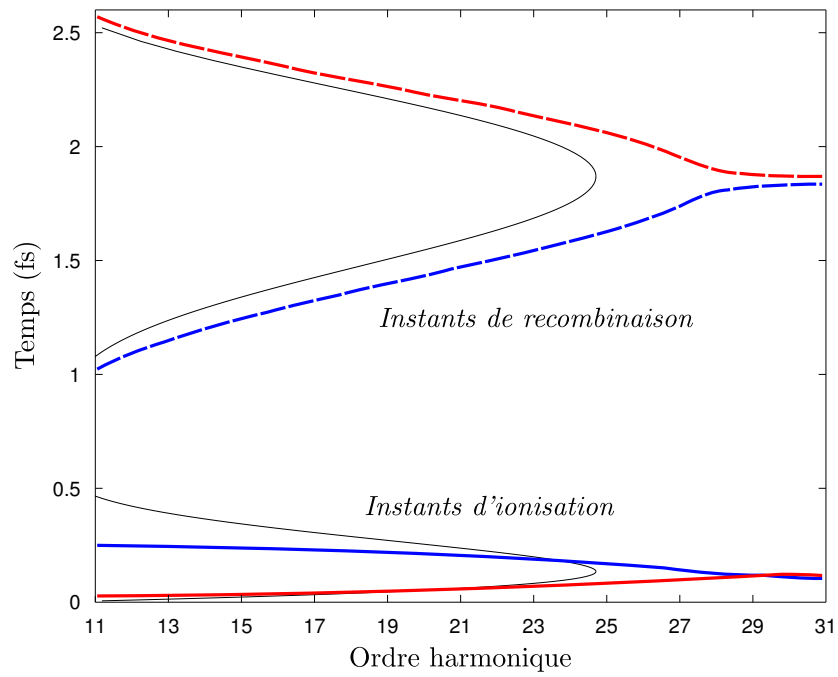


FIGURE 1.6 – Partie réelle des instants d'ionisation (trait plein) et de recombinaison (trait discontinu), pour une génération dans l'argon avec un éclairement de $1.2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, obtenus par résolution des équations du point selle (extraits de [Mairesse 05b]). On retrouve la présence de deux familles de trajectoires : trajectoires courtes en bleu, trajectoires longues en rouge. La courbe fine noire représente le résultat des calculs classiques.

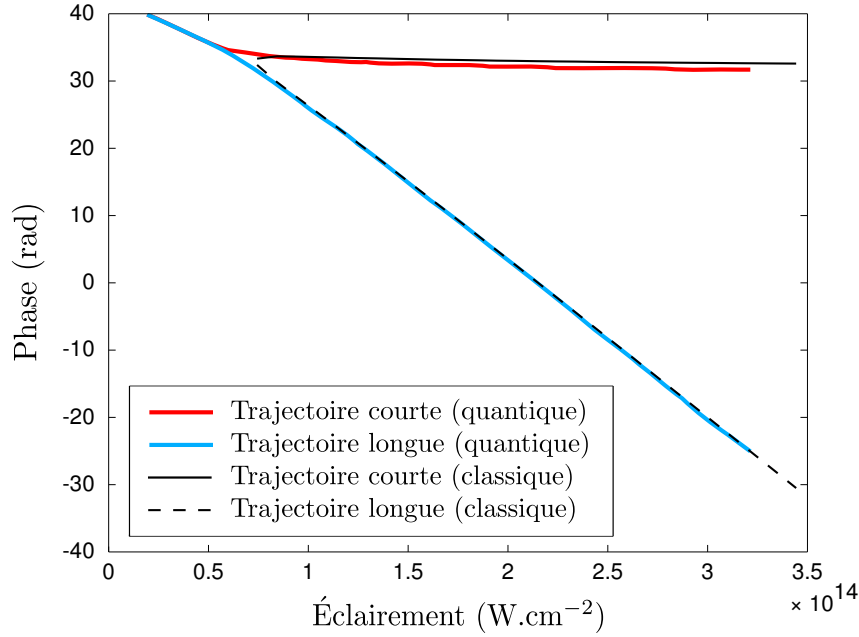


FIGURE 1.7 – Variation de la phase de l'harmonique 19 générée dans l'argon à 800 nm, en fonction de l'éclairement pour les trajectoires courtes et longues (calculs quantiques extraits de [Varju 05]).

sont indiscernables (ce que l'on observe déjà pour les instants d'ionisation/recombinaison sur la figure 1.6) et présentent une pente intermédiaire.

On peut comparer le résultat de ce calcul quantique avec un calcul où la trajectoire de l'électron est considérée comme classique, en utilisant :

$$\int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} \right] dt' = \int_{t_i}^{t_r} \frac{\mathbf{v}^2}{2} dt' = \int_{t_i}^{t_r} E_c dt' \quad (1.23)$$

Le résultat de ce calcul est représenté en noir (trait plein pour la trajectoire courte, trait pointillé pour la trajectoire longue) et présente un accord remarquable avec les calculs quantiques. On remarque que, comme sur la figure 1.6, la coupure est plus étendue avec la modélisation quantique qui prévoit la génération de l'harmonique 19 à partir de 2.5×10^{13} W.cm⁻² contre 7.5×10^{13} W.cm⁻² pour la modélisation classique.

1.1.3 Réponse macroscopique du milieu

Dans tout ce que nous venons de voir, nous avons considéré la réponse d'un émetteur unique. Or le signal que nous détectons est un signal macroscopique, réponse du milieu au champ infrarouge de génération. Les champs individuels, émis par chacun des émetteurs, peuvent interférer constructivement ou destructivement. Le champ macroscopique sera généré efficacement dans des conditions minimisant la différence de phase entre les différents émetteurs : dans de telles conditions, on réalise « l'accord de phase ». Cet accord de phase dépend, comme nous le verrons, des paramètres macroscopiques de génération.

1.1.3.1 Génération dans un milieu dilué

Dans cette partie, nous nous intéressons aux conditions de génération d'un champ harmonique macroscopique dans un milieu « dilué », c'est à dire dont nous pouvons négliger la dispersion (l'indice n_q vu par l'harmonique q est le même que celui vu par le fondamental n_1) ainsi que les phénomènes de réabsorption du champ harmonique par le milieu de génération lui-même.

Dans ces conditions, le champ macroscopique E_q peut s'écrire comme la somme cohérente des champs individuels $A_q \exp(i\varphi_{at,q})$ générés par les différents émetteurs dans la zone d'interaction :

$$E_q \propto \int A_q(r, z) \exp(i\varphi_{at,q}(r, z)) \exp(-i(\mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1)\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.24)$$

avec $\mathbf{k}_q$ le vecteur d'onde associé au champ harmonique d'ordre q et $\mathbf{k}_1$ celui associé au champ fondamental, et $\varphi_{at,q}$ la phase atomique du rayonnement harmonique (voir équation 1.22). Nous supposons dans cette partie une symétrie de révolution autour de l'axe z de propagation du laser de génération, et nous nous plaçons donc dans un repère de coordonnées cylindriques. La conversion énergétique entre le rayonnement fondamental et le rayonnement harmonique est maximale lorsque l'intégrande possède une phase constante sur tout le volume d'interaction : dans ces conditions, l'accord de phase est réalisé. En notant $\mathbf{K}(r, z) = \nabla\varphi_{at,q} = -\alpha_{at,q}^{[k]} \nabla I(r, z)$, cette condition d'accord de phase s'écrit :

$$\mathbf{k}_q = q\mathbf{k}_1 + \mathbf{K} \quad (1.25)$$

Le vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$ est le gradient de la phase du champ fondamental, qui contient deux termes : un terme de propagation dans le milieu ($\varphi_1^0 = \frac{\omega}{c} \int n_1 dz$) et un terme associé à la focalisation du faisceau. Ce terme de phase géométrique illustre le passage d'un état convergent à divergent lors de la traversée du foyer. Dans le cas d'un faisceau gaussien, cette phase est appelée phase de Gouy ([Born 59]) et vaut :

$$\varphi_{Gouy}(r, z) = \arg \left[\frac{1}{b + iz} \exp \left(-\frac{k_1^0 r^2}{b + 2iz} \right) \right] \quad (1.26)$$

où b est le paramètre confocal donné par $b = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda}$ (w_0 étant le rayon de ceinture ou *waist* du faisceau), et $k_1^0 = \frac{n_1 \omega}{c}$. Le vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$ peut ainsi s'écrire :

$$\mathbf{k}_1(r, z) = \mathbf{k}_1^0 + \mathbf{k}_{geo}(r, z) = \frac{n_1 \omega}{c} \mathbf{u}_z + \nabla \varphi_{Gouy}(r, z) \quad (1.27)$$

$\mathbf{u}_z$ étant le vecteur unitaire de l'axe z , orienté dans le sens de propagation du champ fondamental. Quels que soient r et z , le vecteur $\mathbf{k}_{geo}$ possède une composante négative selon $\mathbf{u}_z$, ce qui implique $|\mathbf{k}_1| < k_1^0 = \frac{n_1 \omega}{c}$. Le profil du vecteur d'onde $\mathbf{k}_1(r, z)$ est représenté sur la figure 1.8(a).

Le vecteur $\mathbf{K}(r, z)$ est un vecteur d'onde effectif associé à la variation de la phase atomique en fonction de l'éclairement au niveau de la zone d'interaction. Le profil de ce vecteur est représenté sur la figure 1.8(b).

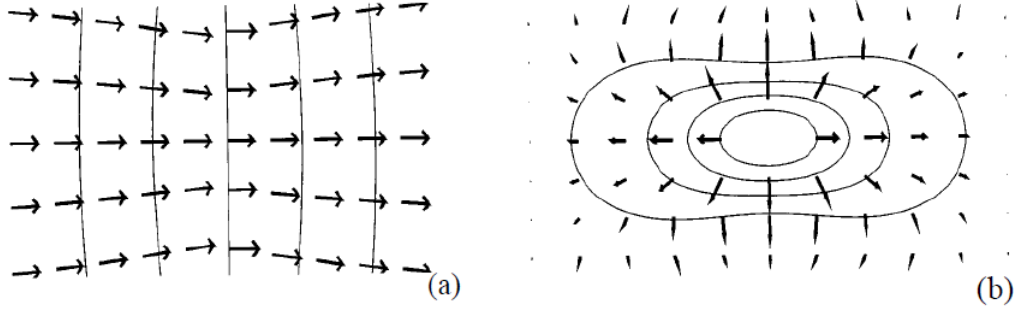


FIGURE 1.8 – (a) : distribution du vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$, associé au champ fondamental, au niveau du foyer. (b) : distribution du vecteur d'onde effectif atomique $\mathbf{K}$ au niveau du foyer. Figures extraites de [Balcou 97].

Une fois la distribution des vecteurs $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{K}$ déterminée, on peut étudier les conditions pour lesquelles l'accord de phase sera réalisé. La figure 1.9 présente différents diagrammes d'accord de phase en fonction de la position dans la zone d'interaction. Sur cette figure, on notera qu'en raison du terme $\mathbf{k}_{geo}$, la norme de $q\mathbf{k}_1 = q\mathbf{k}_1^0 + q\mathbf{k}_{geo}$ est légèrement inférieure à celle de $\mathbf{k}_q = q\frac{n_q\omega}{c} \approx q\frac{n_1\omega}{c} = qk_1^0$.

- (a) Au niveau du foyer ($r=0, z=0$), le vecteur $\mathbf{K}$ est nul, et il ne peut y avoir accord de phase. Le désaccord de phase $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 - \mathbf{K}$ est minimal pour un vecteur d'onde $\mathbf{k}_q$ selon l'axe z , orienté dans le sens de propagation du laser et vaut $|\delta\mathbf{k}| = \frac{2q}{b}$.
- (b) Sur l'axe, dans le cas où le milieu d'interaction est situé après le foyer ($z>0$), le vecteur d'onde effectif $\mathbf{K}$ permet de compenser le désaccord de phase et rend possible un accord de phase colinéaire. Le champ harmonique est alors construit sur l'axe. Dans le cas d'un milieu générateur fin, l'accord de phase n'est réalisé que pour les trajectoires courtes ([Gaarde 99, Antoine 96, Balcou 97]), qui contribuent ainsi majoritairement au signal détecté sur l'axe.
- (c) Sur l'axe, lorsque le milieu d'interaction est situé avant le foyer, la situation est inversée, et le vecteur d'onde effectif $\mathbf{K}$ augmente le désaccord de phase, qui rend la construction macroscopique du champ très peu efficace.
- (d) Hors axe ($r \neq 0$) et avant le foyer ($z<0$), il peut exister des régions où un accord de phase non colinéaire est possible. Pour cela, il faut se placer près du foyer, mais dans des zones où la composante transversale de $\mathbf{K}$ est assez forte. Le rayonnement harmonique possède alors une structure annulaire. L'angle pour lequel se fera l'accord de phase hors axe est directement relié à $|\mathbf{K}| \propto \alpha_{at,q}^{[k]}$ (voir équation 1.22). Comme nous l'avons vu, ce terme $\alpha_{at,q}^{[k]}$ est bien plus important pour les trajectoires longues que pour les courtes, et la contribution hors axe au signal harmonique macroscopique provient majoritairement des trajectoires longues ([Balcou 97]).

Cette représentation schématique permet de comprendre que la propagation du signal harmonique se fera selon l'axe de propagation du laser fondamental, avec une faible divergence, cette divergence étant plus importante pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes.

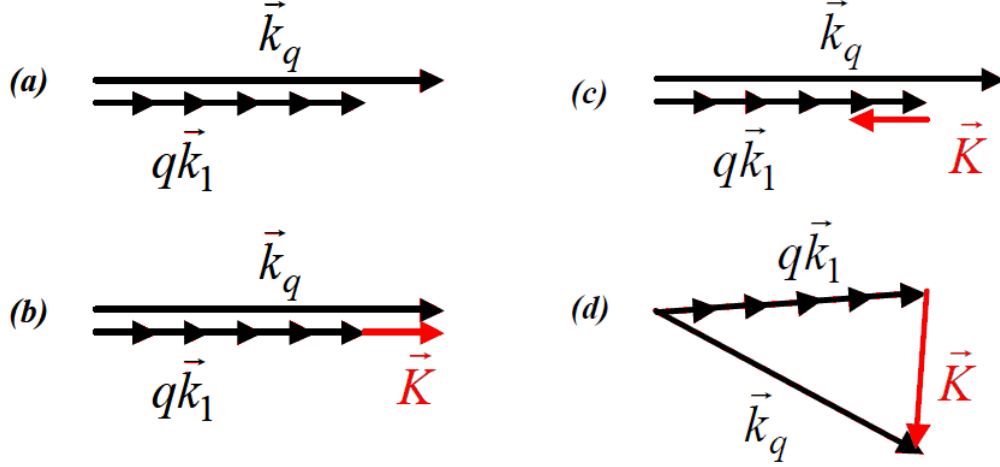


FIGURE 1.9 – Diagramme d'accord de phase, à différents lieux du milieu d'interaction. (a) Sur l'axe ($r=0$), au niveau du foyer ($z=0$). (b) Sur l'axe, après le foyer ($z>0$). (c) Sur l'axe, avant le foyer ($z<0$). (d) Hors axe, avant le foyer. Figures extraites de [Balcou 97].

La condition d'accord de phase permet la conversion énergétique maximale entre le champ fondamental et le champ harmonique. Cette condition étant respectée, plus le milieu de génération est long et plus le champ harmonique sera intense. Un champ macroscopique peut néanmoins être généré dans un milieu ne respectant pas cette relation, du moment que le désaccord de phase n'est pas trop important. La longueur de cohérence du milieu est définie par $L_{coh} = \left| \frac{\pi}{\Delta \mathbf{k}} \right|$. Cette longueur correspond à la distance entre deux atomes émettant des rayonnements harmoniques en opposition de phase. Si l'on augmente la longueur du milieu en la gardant inférieure à L_{coh} , on augmente l'amplitude du champ harmonique macroscopique. Si la longueur du milieu dépasse L_{coh} , on pourra trouver des couples d'atomes émettant en opposition de phase et le signal total diminuera.

1.1.3.2 Effet de la dispersion du milieu

Dans la partie précédente, nous avons négligé la dispersion du milieu, considérant que l'indice du milieu vu par le champ fondamental était sensiblement égal à celui vu par le champ harmonique. Cette hypothèse est justifiée dans le cas d'un milieu très peu dense. Dans les conditions expérimentales classiques de génération d'harmoniques, il est souvent nécessaire d'avoir une densité d'atomes suffisamment importante pour avoir un signal détectable, et il faut alors prendre en compte cette dispersion du milieu qui intervient dans les conditions d'accord de phase. Deux termes sont à prendre en compte :

Dispersion atomique L'indice du milieu générateur vu par l'harmonique q et par le fondamental n'est pas le même, ce qui introduit un désaccord de phase :

$$\Delta \mathbf{k}_q^{at} = \mathbf{k}_q^{at} - q\mathbf{k}_1^{at} = \frac{q\omega_0 \mathcal{N}^{at}}{2c} (\kappa_q^{at} - \kappa_1^{at}) \mathbf{u}_z \quad (1.28)$$

avec κ^{at} la polarisabilité statique du milieu et $\mathcal{N}^{at}$ sa densité (en atomes/cm³). La valeur de κ_1^{at} est positive, et celle de κ_q^{at} négative (l'énergie du photon de l'har-

nique q étant supérieure au potentiel d'ionisation). Le vecteur $\Delta \mathbf{k}_q^{at}$ sera donc orienté dans le sens inverse de la propagation du champ fondamental et des harmoniques.

Dispersion électronique Lors de la génération d'harmoniques, le milieu est ionisé par le champ fondamental. La dispersion introduite par les électrons libres⁵ est alors très importante, et devient souvent prépondérante par rapport aux autres termes. Le désaccord introduit par les électrons libres est donné par :

$$\Delta \mathbf{k}_q^{elec} = \mathbf{k}_q^{elec} - q\mathbf{k}_1^{elec} = \frac{\omega_p^2}{2cq\omega}(q^2 - 1)\mathbf{u}_z \quad (1.29)$$

où la fréquence plasma ω_p est définie par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 \mathcal{N}^e}{m_e \varepsilon_0}} \quad (1.30)$$

avec $\mathcal{N}^e$ la densité d'électron libre, m_e et e la masse et charge de l'électron et ε_0 la permittivité du vide. Le vecteur $\Delta \mathbf{k}_q^{elec}$ est orienté dans le sens de propagation du laser.

Il est à noter que ces termes de désaccord de phase évoluent au cours du temps : au fur et à mesure de la propagation de l'impulsion de génération, la densité d'électrons libres va augmenter, et celle d'atomes neutres diminuer. En particulier, la dispersion du milieu peut compenser le désaccord de phase de façon transitoire au cours de la propagation de l'impulsion de génération ([Mével 00, Kazamias 03, Strelkov 08]). Un exemple de simulation illustrant cet accord de phase transitoire est représenté sur la figure 1.10 : au cours de la propagation de l'impulsion, le milieu s'ionise progressivement. Le désaccord de phase induit par la dispersion du milieu va tout d'abord compenser le désaccord de phase géométrique, la longueur de cohérence devient alors infinie (accord de phase parfait). La contribution de la dispersion du milieu va ensuite devenir trop importante et va détériorer l'accord de phase. Par rapport à la réponse de l'atome unique, la réponse macroscopique du milieu est ainsi confinée au front montant de l'impulsion, où le milieu de génération n'est pas encore trop ionisé.

Expérimentalement, il convient de se limiter à des éclairagements de génération inférieurs à l'éclairement de saturation I_{sat} , afin de se placer dans des conditions d'accord de phase où nous ne sommes pas limités par l'ionisation du milieu. L'éclairement de saturation étant difficile à estimer à partir des paramètres expérimentaux, un critère généralement utilisé est de limiter l'éclairement de génération à l'éclairement de suppression de barrière.

Pour générer des harmoniques d'ordre élevé de façon efficace, il est donc nécessaire de trouver un compromis sur les valeurs de densité du milieu et d'éclairement, qui doivent être suffisantes pour avoir un signal macroscopique détectable mais assez faibles pour se placer dans des conditions d'accord de phase satisfaisantes.

1.1.3.3 Influence de l'absorption

Dans un milieu de génération dense, l'efficacité dépend de l'absorption du milieu : si cette absorption est trop importante, le rayonnement émis au début du milieu de géné-

5. électrons produits par effet tunnel mais qui ne participent pas à la génération d'harmoniques

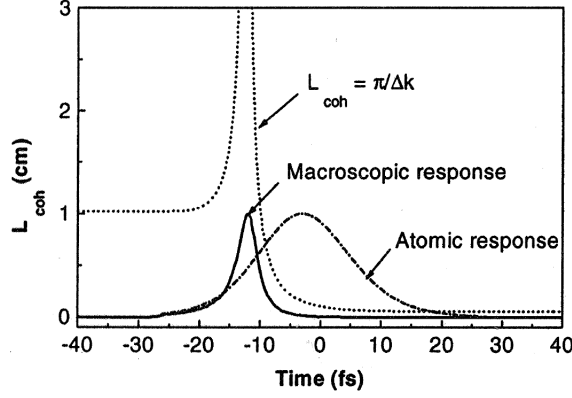


FIGURE 1.10 – Simulation de la réponse atomique (trait mixte) et macroscopique (trait plein) de l'harmonique 15 du xenon, générée par une impulsion de 40 fs avec un éclairement de 10^{14} w/cm², dans un capillaire de 200 microns de diamètre et 4 cm de longueur. La longueur de cohérence est représentée en trait pointillé. Figure extraite de [Mével 00].

ration va être absorbé par ce même milieu et ne participera pas au signal macroscopique détecté. On définit la longueur d'absorption L_{abs} comme la longueur au bout de laquelle le rayonnement est atténué d'un facteur $1/e$:

$$L_{abs}(\lambda) = \frac{1}{\mathcal{N}^{at}\sigma_{abs}(\lambda)} \quad (1.31)$$

avec σ_{abs} la section efficace d'absorption, qui décroît en général avec l'ordre harmonique. Pour des densités du milieu générateur importantes, l'absorption devient le facteur limitant dans l'efficacité de génération. A nouveau il est nécessaire de trouver un compromis sur la densité du milieu générateur qui doit avoir assez d'émetteurs pour construire un signal macroscopique mais suffisamment peu pour que l'absorption ne soit pas gênante. [Constant 99, Mével 00] ont montré que l'optimum de conversion est atteint pour un milieu de génération dont la longueur L et la densité vérifient $L > 3L_{abs}$ et $L_{coh} > 5L_{abs}$.

Nous avons vu dans cette section que nous possédons des outils théoriques permettant de comprendre le phénomène de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Les différents modèles, semi-classique ou purement quantique, obtiennent des résultats présentant un bon accord avec les expériences et permettent de dégager les paramètres importants pour la génération. Expérimentalement, la maîtrise de ces paramètres est nécessaire pour produire des harmoniques de façon efficace.

Le processus de génération étant compris, les harmoniques d'ordre élevé ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs différentes propriétés, permettant notamment de réaliser des expériences de spectroscopie XUV résolues dans le temps.

1.2 Spectroscopie par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé permet de produire des photons dans l'extrême ultraviolet, région du spectre électromagnétique où il existe relativement peu de sources. La découverte de cette nouvelle source de rayonnement a motivé de nombreuses études de spectroscopie à base d'harmoniques d'ordre élevé. Dans ces études, les harmoniques peuvent être utilisées comme source de rayonnement secondaire dans des expériences de type pompe-sonde. L'étude du rayonnement harmonique en elle-même permet également de remonter à des informations sur le milieu de génération.

Dans cette partie, nous présenterons ces deux aspects de l'utilisation des harmoniques d'ordre élevé pour des expériences de spectroscopie.

1.2.1 Source secondaire de rayonnement

La région de l'extrême ultraviolet n'est pas accessible à l'optique non-linéaire conventionnelle (basée sur l'utilisation de cristaux non linéaires et de cellules Raman). Le besoin de sources lumineuses émettant dans cette région est néanmoins important : les photons dans l'XUV possèdent généralement des énergies supérieures aux potentiels d'ionisations des atomes ou molécules « classique », et permettent leur étude en détectant par exemple les photoélectrons émis lors de l'ionisation d'un système par un photon XUV. En utilisant des sources dans le visible-infrarouge, l'ionisation multiphotonique est possible, mais elle demande un éclairage plus important qui peut fortement perturber le système étudié.

Dans cette région du spectre, la génération d'harmonique est une source de photons complémentaire aux sources déjà existantes, typiquement les sources synchrotron. Un avantage évident par rapport à ces sources est que les expériences de génération d'harmoniques peuvent être réalisées dans des installations de taille « raisonnable » (au CELIA, la chaîne laser, les optiques du faisceau infrarouges, la chambre de génération et les diagnostics de détection tiennent sur quelques tables optiques, sur une surface inférieure à 100 m²). On évite ainsi les inconvénients des grandes infrastructures type synchrotron ou désormais lasers à électrons libres (coût d'exploitation et de fonctionnement, temps de faisceau disponible restreint, ...). En plus de ce critère économique/logistique, les caractéristiques du faisceau harmoniques sont également intéressantes.

Tout d'abord, il a été démontré que le rayonnement harmonique était cohérent spatialement. Cette cohérence dépend fortement des conditions d'accord de phase ([Salières 95]), et dans des conditions optimales, [Déroff 00] a montré, en mesurant le contraste des franges d'interférences produites par un bi-miroir de Fresnel, un degré de cohérence mutuelle supérieur à 0.8. Cette qualité de la cohérence spatiale du rayonnement a permis le développement de techniques d'imagerie diffractive à base d'harmoniques d'ordre élevé (voir par exemple [Ravasio 09], où la faible longueur d'onde des harmoniques est utilisée pour remonter à des détails de dimensions inférieures à 100 nm).

Une caractéristique importante des sources secondaires harmoniques est l'extrême brièveté des impulsions XUV produites. Afin de parvenir à déterminer la forme temporelle du rayonnement, des techniques ont dû être adaptées du domaine visible-infrarouge au

domaine de l'extrême ultraviolet.

1.2.1.1 Caractérisation temporelle des harmoniques

Caractérisation d'une harmonique isolée D'après le modèle semi-classique de la génération d'harmoniques, la génération intervient à l'intérieur de l'enveloppe de l'impulsion génératrice, lorsque le champ est assez intense pour ioniser par effet tunnel de façon efficace le milieu générateur, ce qui exclut du processus de génération les ailes de l'impulsion. A priori, une harmonique aura donc une enveloppe plus courte que celle du laser générateur.

Des techniques de caractérisation de phase spectrale existent dans le visible et l'IR, notamment les techniques FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*, [Trebin 00]) et SPIDER ([Iaconis 98]), et ont pu être transposées dans le domaine XUV. Ces études ont montré que la durée d'une impulsion correspondant à une seule harmonique était de plus de 50 % inférieure à la durée des impulsions lasers génératrices ([Mairesse 05a]). La génération d'harmoniques permet donc d'obtenir des sources de rayonnement dans l'XUV très brèves, typiquement 10-15 de fs pour une impulsion génératrice de 40 fs, ce qui est bien plus faible que la durée des impulsions synchrotrons (de l'ordre de la dizaine de picosecondes). Cette source est accordable en longueur d'onde (en choisissant un ordre harmonique et/ou en modifiant la longueur d'onde de génération) et la durée des impulsions harmoniques peut être variée en modifiant la durée des impulsions de génération.

Impulsions attosecondes Plus une impulsion possède un spectre large, plus elle peut être courte, moyennant une phase spectrale convenable (linéaire pour une impulsion limitée par transformée de Fourier). Le rayonnement d'harmoniques d'ordre élevé, pouvant s'étendre sur plusieurs dizaines voire centaines d'eV, permet d'obtenir des impulsions ultra-brèves jusque là inaccessibles.

En transposant le spectre harmonique dans le domaine temporel (voir figure 1.11), on obtient un train d'impulsions séparées d'une demi-période optique (génération d'une bouffée de photons XUV à chaque maximum du champ). Si la phase spectrale des harmoniques est une fonction linéaire de la fréquence, on obtient des impulsions dont la largeur est inversement proportionnelle à la largeur du spectre harmonique. Un spectre s'étalant sur 30 eV (ce qui est facilement accessible dans l'argon) correspond par exemple à une durée d'impulsion d'environ 170 as ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Afin de caractériser temporellement le rayonnement émis, il est nécessaire de caractériser la phase spectrale entre les différentes harmoniques. Des études ont permis de mesurer la désynchronisation entre les harmoniques (à l'échelle attoseconde) et ainsi de démontrer expérimentalement l'existence d'impulsions attosecondes créées par génération d'harmoniques d'ordre élevé ([Hentschel 01, Paul 01, Kienberger 02, Mairesse 03, Tzallas 03]).

Plutôt qu'un train d'impulsions attosecondes, il peut être intéressant d'avoir à disposition une source d'impulsions attosecondes uniques. Pour obtenir des telles impulsions, l'idée générale est de confiner la génération sur un seul demi-cycle optique, pour avoir une seule émission de photons XUV par impulsion de génération.

Pour cela, une idée naturelle consiste à essayer de recomprimer le plus possible les impulsions en sortie de chaîne laser, dont la durée est limitée à environ 20-30 fs en raison

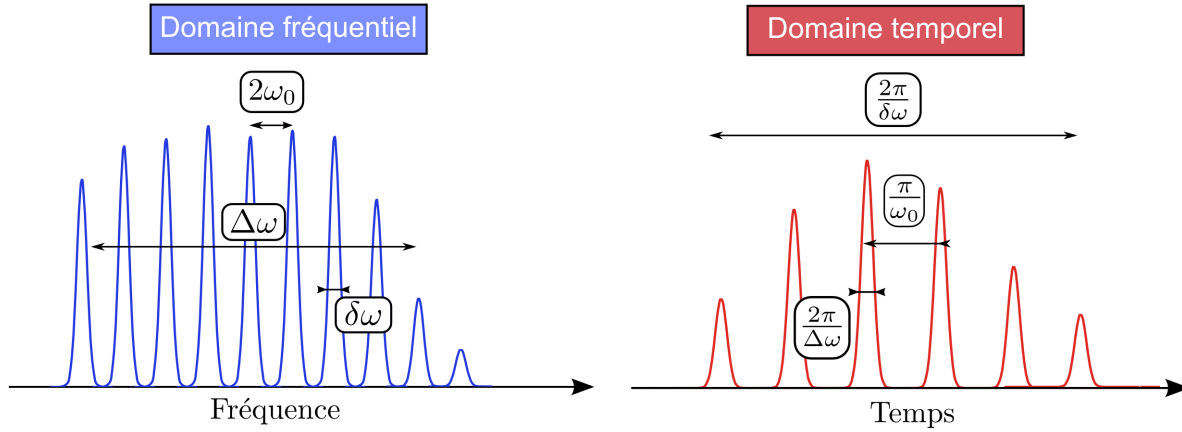


FIGURE 1.11 – Transposition du spectre harmonique dans le domaine temporel (dans le cas d’une phase spectrale variant linéairement avec la fréquence).

de la largeur du spectre des impulsions infrarouges. Pour diminuer la durée des impulsions de génération, il est donc nécessaire d’élargir ce spectre, par automodulation de phase par exemple. Les différentes composantes spectrales créées doivent ensuite être remises en phase, à l’aide d’une ligne à dispersion de vitesses de groupe négative. Cette technique permet d’obtenir des impulsions génératrices de quelques cycles optiques seulement ([Nisoli 96]), et dont l’éclairement n’est suffisant pour générer des harmoniques de la coupure que sur un seul des maxima du champ. Ces méthodes ont permis notamment d’obtenir des impulsions attosecondes uniques de 80 as ([Goulielmakis 08]) à partir d’impulsions génératrices d’environ 5 fs (pour une période d’oscillation du champ infrarouge de 2.6 fs).

Une seconde technique consiste à utiliser la forte dépendance de l’efficacité de génération avec l’ellipticité du champ générateur : plus l’ellipticité du champ générateur est grande, plus la probabilité de recombinaison et d’émission de photon diminue. Cette propriété sera développée plus longuement dans la section 2.3.1. L’idée est alors de moduler la polarisation de l’impulsion génératrice, de façon à ce qu’elle soit circulaire dans le front montant, linéaire sur un demi cycle optique au voisinage du sommet de l’impulsion puis de nouveau circulaire dans le front descendant. Cette technique, dite technique de porte de polarisation, permet de confiner l’émission et de générer des impulsions attosecondes isolées. Différents moyens ont été utilisés pour créer cette modulation basée sur la somme de deux champs orthogonaux en polarisation : soit ces champs sont décalés en fréquence ([Corkum 94, Altucci 98]), soit ils sont décalés dans le temps (par combinaison de lames anisotropes [Constant 97, Sola 06]).

L’intérêt d’obtenir des impulsions aussi courtes (que ce soit sous formes de trains d’impulsions ou d’impulsions uniques) est d’accéder à des dynamiques sur des échelles de temps plus courtes. Alors que la femtoseconde est l’échelle caractéristique des mouvements nucléaires dans une molécule, l’attoseconde est celle des mouvements électroniques autour des noyaux⁶. De telles sources ont permis l’essor de l’attophysique, dont l’objectif

6. l’unité de temps atomique, qui correspond au temps que met un électron à faire un « tour » du

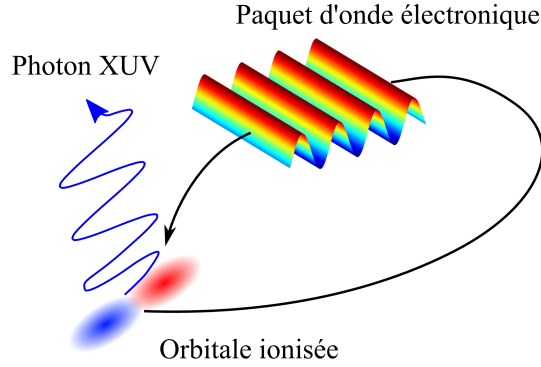


FIGURE 1.12 – Le paquet d'onde ionisé par effet tunnel interfère avec la fonction d'onde électronique initiale. Ces interférences créent un dipôle oscillant, engendrant l'émission d'un photon XUV

majeur est de permettre une meilleure caractérisation de l'organisation structurale et de la dynamique des électrons dans les atomes, molécules ou solides.

1.2.2 *Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy* (ENLOS)

Les sources XUV ultra-brèves présentent des caractéristiques temporelles particulièrement intéressantes pour des expériences de type pompe-sonde.

Mais il s'avère que la caractérisation du rayonnement harmonique en elle-même permet aussi d'accéder à des informations structurales et dynamiques sur le milieu générateur. En effet, on peut considérer la génération de photons XUV lors de la recombinaison comme une interférence entre le paquet d'onde électronique ionisé et la fonction d'onde liée dont il est issu (voir figure 1.12) : le recouvrement entre ces deux fonctions d'onde évolue au cours de la recombinaison de l'électron, créant distribution de charge oscillante qui va rayonner. Ce recouvrement entre fonctions d'onde est pris en compte dans l'expression du dipôle de recombinaison par transition dipolaire électrique $d_{\text{rec}} = \langle \Psi_0 | \mathcal{D} | \Psi_e \rangle$ (avec Ψ_0 la fonction d'onde initiale de l'électron, Ψ_e celle dans le continuum et $\mathcal{D}$ l'opérateur dipolaire électrique).

Dans le cas où l'électron qui se recombine possède une longueur d'onde de de Broglie grande devant la taille caractéristique de l'orbitale initiale, on ne peut pas enregistrer d'information précise sur la structure de cette orbitale, l'électron ne « voit » que la valeur moyenne de la fonction d'onde. Dans le cas de la génération d'harmonique, la longueur d'onde de De Broglie ($\lambda_{dB} = h/p$, avec h la constante de Planck et p l'impulsion de l'électron) peut avoir une valeur comparable aux longueurs caractéristiques des orbitales atomiques et moléculaires. Par exemple, un électron se recombinant pour donner l'harmonique 31 du fondamental à 800 nm dans l'argon possède une longueur d'onde de de Broglie de 2 Å, et sera ainsi sensible à la structure de l'orbitale atomique sur laquelle il se recombine (dont l'extension est, pour l'argon, d'environ 1.5 Å). Le spectre harmonique contient donc des informations sur la structure électronique du milieu de génération, qui

noyau d'hydrogène dans le modèle de Bohr (soit une distance $2\pi a_0$), est de 151 as (voir annexe A)

peut être sondée de manière statique ou dynamique (excitation du milieu par un faisceau de pompe puis génération d'harmoniques après un délai τ).

En plus de la possibilité d'enregistrer la dynamique électronique grâce à des expériences pompe-sonde, un spectre harmonique enregistre déjà une information temporelle : à chaque ordre harmonique correspond un temps d'ionisation et de recombinaison, et donc un temps de propagation dans le continuum déterminé (qui dépend de l'éclairement de génération). Les variations du signal entre les différents ordres peuvent ainsi venir de la dynamique de l'ion pendant la propagation, enregistrée à l'échelle du cycle optique avec une précision attoseconde.

Une des expériences marquantes ayant utilisé cette spectroscopie optique extrêmement non linéaire (*Extreme Non-Linear Optical Spectroscopy* ou ENLOS) a été la reconstruction tomographique de l'orbitale moléculaire de N_2 ([Itatani 04, Haessler 10]). Si la reconstruction d'orbitales de molécules plus complexes reste difficile, cette expérience a montré la sensibilité de la génération d'harmonique à la structure électronique du milieu générateur et a ouvert la voie à de nombreux travaux, nécessitant le développement de nouveaux outils expérimentaux et théoriques.

1.2.3 Projet Harmodyn

Le groupe « Harmonique » du CELIA développe une partie de ses activités autour de la mesure de dynamique moléculaire par génération d'harmoniques d'ordre élevé, et a créée pour cela le programme HARMODYN : *femtochimie par harmoniques d'ordre élevé*, en collaboration avec l'équipe de Valérie Blanchet du LCAR (Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité) de Toulouse. Ce projet prévoit notamment des mesures de spectroscopie pompe sonde, soit en utilisant le rayonnement harmonique pour sonder un milieu excité (spectroscopie VUV-fs), soit en effectuant des mesures de dynamique par ENLOS (voir figure 1.13).

Plus d'informations sur ce projet sont disponibles sur le site <http://harmodyn.celia.u-bordeaux1.fr>.

1.3 Dispositif expérimental de génération d'harmoniques d'ordre élevé

Les expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé nécessitent différents éléments :

- une source laser, délivrant des impulsions brèves et intenses
- un milieu de génération, dans lequel on focalise ces impulsions
- des diagnostics optiques permettant de caractériser le rayonnement émis (en amplitude, phase ou en polarisation)

Dans cette partie, nous présenterons le montage expérimental utilisé au CELIA, sur lequel la plupart des mesures exposées dans ce manuscrit ont été réalisées.

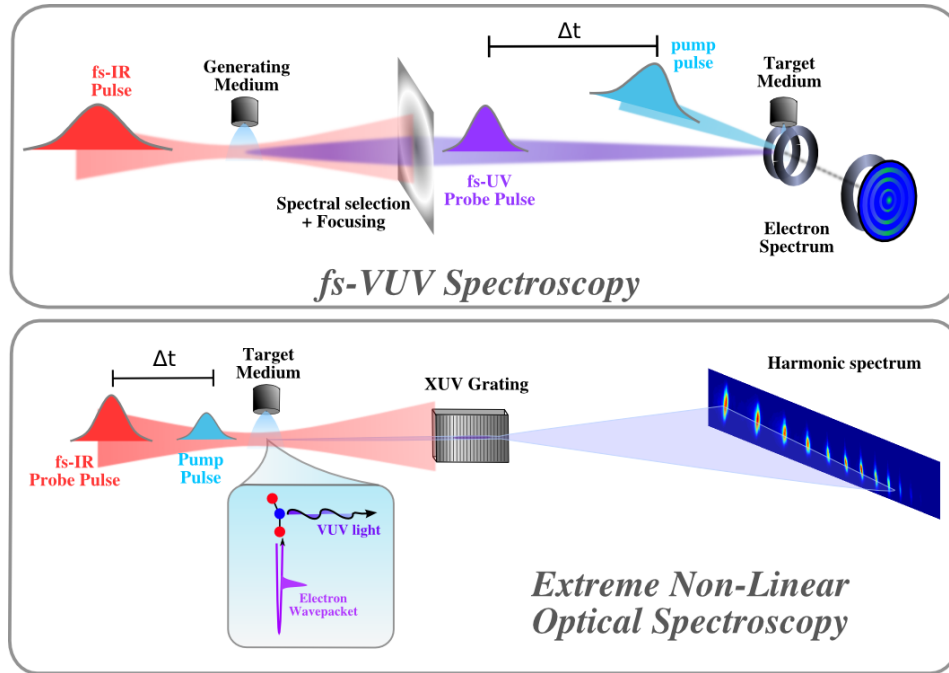


FIGURE 1.13 – Expériences de spectroscopie pompe-sonde prévues dans le projet HARMODYN : spectroscopie avec sonde femtoseconde dans le VUV et ENLOS

1.3.1 Montage expérimental conventionnel

Le terme « conventionnel » fait ici référence à l'utilisation d'impulsions femtosecondes dont la longueur d'onde centrale est proche de 800 nm.

1.3.1.1 La chaîne laser Aurore du CELIA

La chaîne Aurore est la chaîne laser historique du CELIA. Il s'agit d'une chaîne laser Titane-Saphir basée sur l'amplification à dérive de fréquence (CPA : Chirped Pulse Amplification, [Strikland 85]), délivrant des impulsions de longueur d'onde centrale 810 nm, de durée 35 fs avec un taux de répétition de 1 kHz.

La figure 1.14 représente le plan d'installation de la chaîne Aurore. Les impulsions en sortie d'oscillateur sont étirées, puis amplifiées dans un amplificateur régénératif et dans un amplificateur cryogéné multipassage. Après amplification, les impulsions se propagent étirées jusque dans les salles d'expériences, afin de minimiser les effets non linéaires lors de la propagation dans l'air.

Au cours de cette thèse, la chaîne Aurore a subi une première jouvence, passant d'une énergie par impulsion de 10 mJ à 20 mJ avant compression (environ 7 à 14 mJ après compression). Cette jouvence a permis le fonctionnement de deux salles expérimentales en parallèle, tout en améliorant la stabilité de pointé (12 microradians) et en énergie par impulsion (inférieure à 2% rms).

De nouvelles améliorations de la chaîne sont en cours. Une nouvelle jouvence est prévue afin d'atteindre environ 30 mJ par impulsion avant compression, combinée à un maintien de la bande spectrale au cours de l'amplification qui permettrait de descendre à des durée

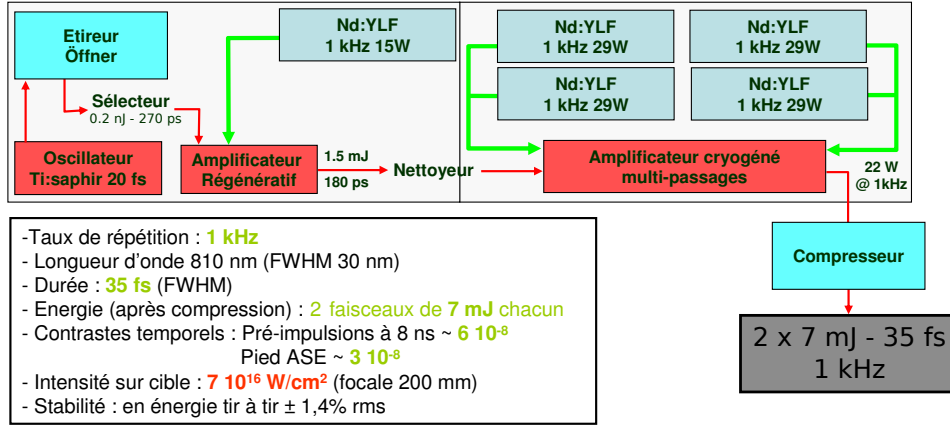


FIGURE 1.14 – Plan d'installation et caractéristiques de la chaîne laser Aurore du CELIA.

d'impulsion de 20-25 fs. Parallèlement à cela, des tests sont actuellement en cours afin d'implémenter sur différents miroirs de la chaîne une boucle d'asservissement dans le but d'améliorer la stabilité en pointé du faisceau (mesurée, avec cette boucle de rétroaction, à 4 microradians lors de tests préliminaires).

1.3.1.2 Milieu de génération

Comme nous l'avons vu dans la section 1.1.3, le signal harmonique est la réponse macroscopique d'un milieu constitué d'un grand nombre d'émetteurs. Afin d'optimiser ce signal, il faut maximiser la réponse de l'atome unique et satisfaire aux conditions décrite dans [Constant 99].

Différentes configurations sont envisageables pour le milieu de génération : cellule de gaz, jet de gaz (continu ou pulsé), fibres creuses remplies de gaz.

La plupart des résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus en utilisant un jet de gaz pulsé, synchronisé sur les impulsions de génération. L'intérêt de cette source de gaz est de permettre d'avoir un milieu de génération fin combiné à une forte densité de gaz pendant un temps bref. Par rapport à un jet continu, on peut obtenir une densité locale au niveau du foyer laser plus importante pour un même débit moyen de gaz total dans la chambre. Ce débit total va déterminer les capacités de pompages nécessaires, afin de n'avoir ni trop de densité le long de la propagation des harmoniques, ni une pression trop forte dans la chambre du spectromètre XUV (voir ci-dessous). Différentes vannes pulsées ont été utilisés (vannes Attotech et vannes Even-Lavie), présentant notamment des différences dans la collimation et la température rotationnelle en sortie de buse (voir section 4.2).

Pour certaines expériences, nous avons utilisé une cellule de gaz continue (voir section 2.2). Les parois de cette cellule sont fermées par un film de Teflon, que l'impulsion laser focalisée va venir percer. Ainsi, l'ouverture de cette cellule sera de l'ordre du rayon de ceinture (*waist*), soit quelques centaines de microns ; par effet de pompage différentiel, on pourra avoir une pression relativement forte dans la cellule (jusqu'à plus de 100 mbar) tout

en maintenant une pression résiduelle limitée dans la chambre de génération (inférieure à quelques 10^{-2} mbar).

1.3.1.3 Spectromètre XUV

Le rayonnement harmonique est analysé à l'aide d'un spectromètre XUV, constitué d'un élément dispersif (réseau XUV) et d'un détecteur imageur (galettes de microcanaux).

Le réseau utilisé est un réseau XUV sphérique HITACHI ([Harada 99]), blazé à l'ordre 1 et utilisé en incidence rasante (angle d'incidence : $i = 87^\circ$). Ce réseau va, dans le plan sagittal (horizontal), disperser les harmoniques et les focaliser sur le détecteur, imageant la fente source. Afin de minimiser les aberrations sur le détecteur, le pas du réseau est variable (autour de la valeur moyenne de 1200 traits par millimètre), ce qui permet la focalisation des harmoniques sur un plan et non sur une sphère. Du fait du fort astigmatisme introduit par l'angle d'incidence sur le réseau, sa distance focale correspondant à la dimension verticale peut être considérée comme infinie, et le réseau se comporte ainsi (pour cette dimension verticale) comme un miroir plan. Nous pouvons donc mesurer sur le détecteur le spectre harmonique dans le plan horizontal et la divergence des harmoniques dans le plan vertical. Pour des raisons d'encombrement, nous n'avons pas pu installer un montage respectant exactement les distances nominales permettant d'imager la fente d'entrée du spectromètre sur le détecteur, mais nous avons malgré tout gardé une résolution d'environ 0.3 nm, satisfaisante pour les expériences que nous avons réalisées.

Après dispersion sur le réseau, les harmoniques sont détectées à l'aide de galettes de microcanaux. Sur ces galettes (de diamètre 40 mm), un photon incident sera converti en un photoélectron, qui sera à son tour converti en un paquet d'électrons secondaires par effet cascade. Ces électrons vont ensuite être accélérés pour finalement percuter un écran de phosphore, dont la phosphorescence est enregistrée par une caméra CCD 12 bit (refroidie à 30° C en dessous de la température ambiante).

Le signal mesuré sur cet écran de phosphore provient majoritairement des harmoniques dispersées par le réseau. Cependant, il peut y avoir dans ce signal une composante de « bruit optique », due notamment à la diffusion des photons XUV par les défauts des différentes optiques et qui atteignent le détecteur après de multiples réflexions sur les parois/montures métalliques de la chambre du spectromètre. Le bruit optique est sensiblement réduit en entourant le réseau d'une boîte métallique disposant d'une fente d'entrée, qui ne laisse passer que les photons émis selon l'axe de propagation du laser de génération, et d'une fente de sortie, laissant passer les photons dispersés par le réseau. Ce blindage, s'il ne rend pas les galettes de microcanaux « étanches » au bruit optique, permet néanmoins de limiter sensiblement ce dernier.

Les tensions appliquées sur les différents composants du détecteur étant importantes (typiquement 1800 à 2200 V sur les galettes de microcanaux, 2800 V sur l'écran de phosphore), il est nécessaire de maintenir la pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mbar dans la chambre du spectromètre pour éviter la création d'arcs électriques. Cette chambre est donc isolée de la chambre de génération (où la pression résiduelle peut monter jusqu'à quelques 10^{-2} mbar) par un trou de pompage différentiel (tube de longueur 80 mm et de section 1 mm sur une longueur de 5 mm et 5 mm sur une longueur de 75 mm).

Une image des galettes correspondant à un spectre harmonique de l'argon est repré-

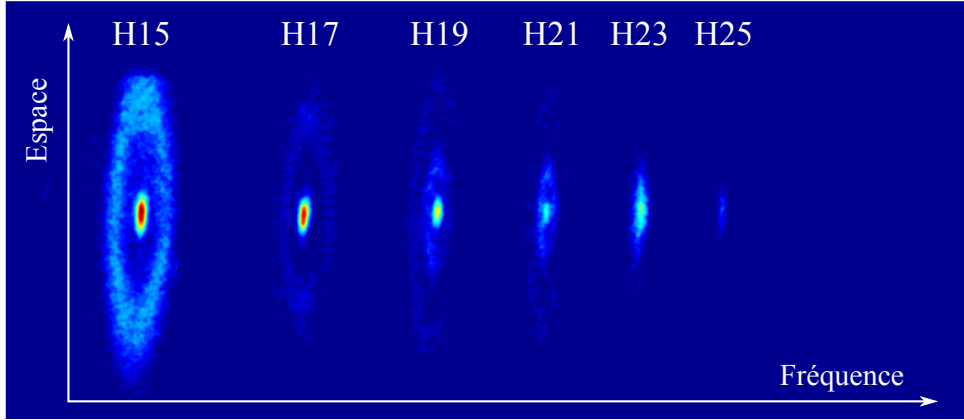


FIGURE 1.15 – Image de l'écran de phosphore (en fausses couleurs), correspondant à une partie du spectre d'harmoniques d'ordre élevé de l'argon obtenu à partir d'un champ générateur à 800 nm et d'un éclairement au foyer de $1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

senté sur la figure 1.15. Le profil spatial du signal présente des taches centrales d'intensité, fines et intenses, entourées d'anneaux avec un signal moins important. Ces différents profils correspondent à la contribution des trajectoires courtes (faible largeur spectrale, faible divergence) et des trajectoires longues (largeur spectrale et divergence plus importantes).

1.3.2 Séparation des trajectoires sur le détecteur

Les trajectoires courtes et longues sont très différentes, que ce soit dans les instants d'ionisation et de recombinaison ou dans l'excursion spatiale du paquet d'onde électronique. Ces deux trajectoires vont donc sonder différemment le milieu générateur, et il est intéressant d'accéder aux informations qu'elles enregistrent.

Il est possible, sur les images enregistrées sur la caméra CCD du spectromètre, de séparer la contribution des deux trajectoires. Cette séparation est rendu possible grâce au comportement de la variation de la phase du dipôle harmonique $\varphi_q^{[k]} = -\alpha_q^{[k]} \cdot I$ (voir 1.1.2.4) avec un coefficient α_q très différent selon la trajectoire considérée et qui influence le mode spatial via les conditions d'accord de phase.

1.3.2.1 Largeur spectrale

Supposons que l'impulsion de génération présente un profil temporel gaussien : $I(t) = I_0 e^{-t^2/\tau^2}$. En un point donné du milieu de génération, on peut écrire l'amplitude du champ de l'harmonique q comme :

$$E_q = A_q(t) e^{i(\omega_q t - \varphi_q^{[k]}(t))} = A_q(t) e^{i(\omega_q t + \alpha_q^{[k]} \cdot I(t))} = A_q(t) e^{i\Phi(t)} \quad (1.32)$$

A partir de cette équation, on peut remonter à l'expression de la fréquence instantanée Ω :

$$\Omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_q + \alpha_q^{[k]} \frac{dI(t)}{dt} = \omega_q - \alpha_q^{[k]} \frac{2t \cdot I_0 e^{-t^2/\tau^2}}{\tau^2} \quad (1.33)$$

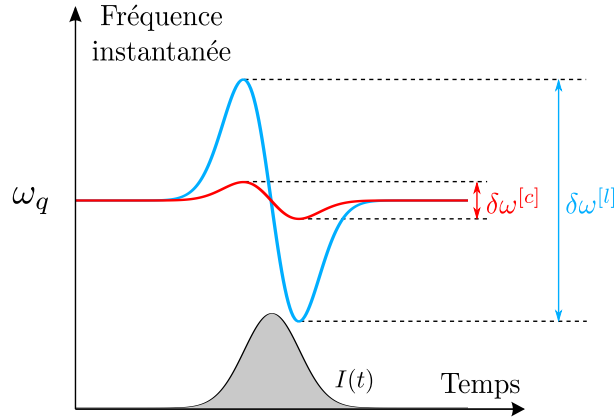


FIGURE 1.16 – Fréquence instantanée de l'harmonique q en fonction du temps pour la trajectoires courte (en rouge) et la trajectoire longue (en bleu), créée par une impulsion génératrice gaussienne (représentée en grisée).

La figure 1.16 montre l'évolution de la fréquence instantanée en fonction du temps, pour les trajectoires courtes et longues. On voit que la non-linéarité (dépendance de la phase avec l'intensité) introduit un élargissement spectral autour de la fréquence centrale ω_q . Les coefficients α_q étant positifs, la dérive de fréquence est négative (les fréquences les plus élevées sont émises avant les basses).

L'élargissement spectral est directement proportionnel à α_q . Ce coefficient étant beaucoup plus grand pour les trajectoires longues que pour les courtes, l'élargissement spectral sera lui aussi plus important pour les trajectoires longues.

1.3.2.2 Divergence

La divergence du signal harmonique fait apparaître un phénomène similaire (voir figure 1.17).

Si on considère qu'au foyer l'intensité de génération suit, dans un plan transverse, une distribution spatiale gaussienne, l'amplitude du champ émis dans la zone de génération va suivre une distribution spatiale $A_q(z)$ plus piquée (du fait de la haute non-linéarité du processus), qu'on peut supposer similaire pour les trajectoires courtes et longues. La différence entre les deux trajectoires se fera surtout sur le profil de phase, qui va suivre le profil de l'intensité de génération avec un facteur multiplicatif plus grand pour les trajectoires courtes que longues, d'après la loi $\varphi_q^{[k]} = -\alpha_q^{[k]} \cdot I$.

Le passage du champ proche (zone de génération) au champ lointain (détecteur) est produit mathématiquement par le biais d'une transformée de Fourier. Les variations spatiales de la phase harmonique pour les trajectoires longues⁷ étant beaucoup plus importantes que pour les trajectoires courtes, il en résulte un profil spatial d'intensité sur le détecteur plus large. La situation est alors analogue, dans le domaine temporel, à une impulsion présentant une phase spectrale quadratique : plus le terme de phase quadratique

7. sur la figure, nous approximations le profil gaussien de la phase atomique par un profil quadratique (développement limité à l'ordre 2 en z).

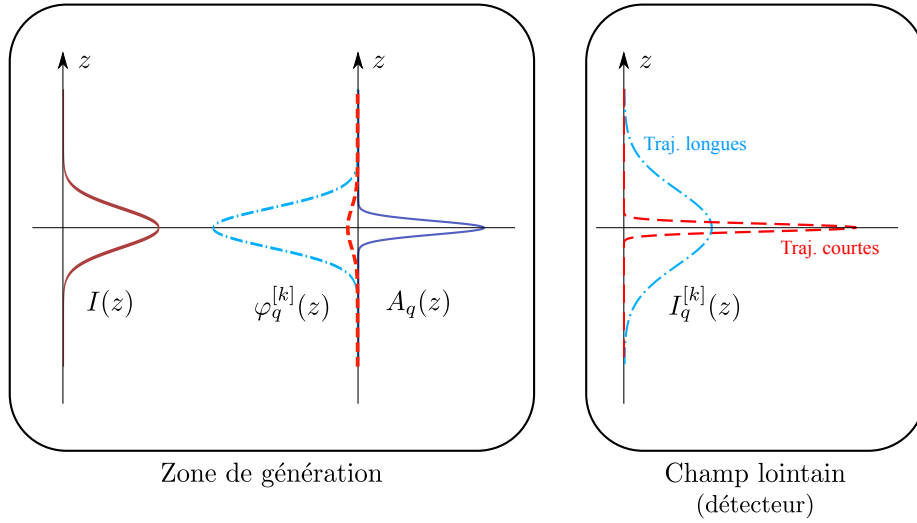


FIGURE 1.17 – Profil spatial dans la zone de génération de l'intensité Infra-rouge $I(z)$, créant un profil d'amplitude $A_q(z)$ et de phase $\varphi_q^{[k]}(z)$ (tiret rouge pour les trajectoires courtes, trait mixte bleu pour les trajectoires longues) pour l'harmonique q . En champ lointain, le profil spatial du signal harmonique $I_q^{[k]}(z)$ est plus étendu pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes

est important, moins les différentes fréquences seront synchronisées et plus l'impulsion sera longue.

En plus d'être plus larges spectralement, les trajectoires longues présentent donc également un profil spatial plus divergent. Dans le plan fréquence/divergence de l'écran de phosphore en sortie des galettes de microcanaux, les harmoniques longues forment une ellipse plus large que les harmoniques courtes.

Dans ce que nous venons de voir, nous n'avons considéré qu'un plan émettant des harmoniques. Un milieu réel étant d'épaisseur non nulle, il convient de prendre en compte les conditions d'accord de phase, qui régissent les interférences (constructives ou destructives) entre les différents plans émetteurs. Comme nous l'avons vu, la génération du champ macroscopique sera efficace sur l'axe pour les trajectoires courtes, et hors axe pour les trajectoires longues, ce qui explique leur profil spatial annulaire sur l'écran de phosphore (comme on peut le voir nettement sur les harmoniques 15 et 17 de la figure 1.15). Plus on se rapproche de la coupure, plus les deux familles de trajectoires convergent l'une vers l'autre et on ne peut plus les différencier.

1.3.3 Source d'impulsions à grande longueur d'onde

La plupart des expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé utilisent des impulsions lumineuses dans l'infrarouge proche, typiquement obtenues à partir de lasers Titane-Saphir délivrant des impulsions de quelques dizaines de femtosecondes, centrées à 800 nm.

Notre équipe dispose d'un amplificateur paramétrique optique HE-TOPAS de la compagnie LIGHT CONVERSION, que nous injectons par les impulsions de la chaîne Aurore

du CELIA. Cette source de rayonnement accordable permet d'obtenir des impulsions femtosecondes dans la gamme 1100nm-2400nm, et présente des caractéristiques intéressantes pour des expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé.

1.3.3.1 Motivation

Comme nous l'avons mentionné dans la section 1.2, la caractérisation du rayonnement harmonique permet potentiellement d'accéder à des informations structurales ou dynamiques sur les atomes ou molécules générateurs. Dans cette optique, il est intéressant d'étendre le spectre harmonique :

- En tant que source de rayonnement secondaire, un spectre plus large permet d'avoir des impulsions lumineuses attosecondes plus courtes, moyennant une compensation de la désynchronisation attoseconde des harmoniques.
- S'il s'agit de sonder la structure du milieu générateur, l'augmentation de l'énergie de coupure permet d'obtenir des électrons possédant une énergie cinétique de recombinaison plus importante, et donc une longueur d'onde de de Broglie plus courte, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale plus fine.

L'équation 1.13 montre que pour étendre la position de la coupure, il faut augmenter la valeur de l'énergie pondéromotrice $U_p \propto I \times \lambda^2$.

Une première solution pour augmenter l'énergie de coupure consiste à augmenter l'éclairement de génération. Cette méthode possède une limitation contraignante : lorsque l'éclairement atteint I_{sat} , le milieu devient complètement ionisé et les conditions d'accord de phase ne sont plus réalisées (cf section 1.1.3.2). L'ionisation limite l'étude de molécules complexes et d'intérêt physico-chimique, qui ont généralement un potentiel d'ionisation plus faible et donc un éclairement de saturation I_{sat} également plus faible (voir équation 1.5) : pour de telles molécules, les conditions d'accord de phase sont très vite défavorables et il est difficile d'obtenir un spectre harmonique.

Une autre approche pour étendre la coupure est d'utiliser la dépendance de U_p en λ^2 : en augmentant la longueur d'onde de génération, on augmente considérablement la position de la coupure. Pour l'argon, la coupure avec un éclairement correspondant à I_{SB} est à environ 63 eV à 800 nm (soit environ l'harmonique 41), contre près de 250 eV à 1800 nm. Parallèlement à cette extension de la coupure en λ^2 , le nombre d'harmoniques observées varie en λ^3 , et l'échantillonnage temporel de la période laser varie en λ^2 (λ^3 harmoniques réparties sur une période proportionnelle à λ). Pour reprendre l'image cinématographique utilisée par Olga Smirnova dans [Smirnova 09b], le nombre d'images prises de l'atome ou de la molécule est proportionnel à λ^3 et le nombre d'images par secondes à λ^2 . En permettant d'étendre la position de la coupure malgré un éclairement de génération plus faible, l'utilisation de grandes longueurs d'onde permet l'étude de molécules à faibles potentiels d'ionisation, tout en limitant leur fragmentation ([Blanchet 99]). Nous verrons dans le chapitre 6 qu'en plus d'élargir le spectre, le déphasage entre les différentes harmoniques (facteur limitant pour obtenir des impulsions courtes) est plus faibles dans le cas d'impulsions à grandes longueur d'onde.

D'un point de vue plus fondamental, augmenter la longueur d'onde de génération permet de diminuer le paramètre de Keldysh ($\gamma \propto 1/\lambda$). En ayant une période d'oscillation

du champ laser plus faible, on favorise l'ionisation tunnel par rapport à l'ionisation multiphotonique, alors que dans le cas de la génération à 800 nm, on peut se retrouver avec un régime d'ionisation intermédiaire (contribution d'ionisation multiphotonique). Nous verrons, dans le chapitre 4, que l'étape d'ionisation joue un rôle important dans les caractéristiques du rayonnement harmonique. Le fait de se placer expérimentalement dans un processus d'ionisation bien défini (ionisation purement tunnel) peut permettre d'améliorer la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques (au cours des collaborations théoriques que nous avons menées, les modélisations se sont basées sur une ionisation purement tunnel).

Générer des harmoniques à grande longueur d'onde présente aussi des inconvénients expérimentaux. En ayant une période d'oscillation plus grande, le paquet d'onde électronique va passer plus de temps dans le continuum et va subir une dispersion spatiale plus importante, ce qui réduit la probabilité de recombinaison et donc l'efficacité de génération. Des simulations ont montré que cette efficacité suivait une loi en $\lambda^{-5,-6}$ ([Tate 07]), ce qui a été confirmé expérimentalement ([Shiner 09a]). Cette décroissance forte de l'efficacité de génération oblige des temps d'intégration plus importants pour l'enregistrement des spectres harmoniques.

1.3.3.2 HE-TOPAS

Il s'agit d'un OPA (*Optical parametric Amplifier*, amplificateur paramétrique optique) à trois étages d'amplifications (un non-colinéaire et deux colinéaires), permettant de générer des impulsions *signal* et *idler*, reliées à la fréquence du laser de pompe ω_0 par :

$$\omega_0 = \omega_{\text{signal}} + \omega_{\text{idler}} \quad \text{avec} \quad \omega_{\text{signal}} > \omega_{\text{idler}} \quad (1.34)$$

Ces deux impulsions se propagent colinéairement, et sont séparées en sortie du TOPAS par un ensemble de miroirs dichroïques (réfléchissant le signal et transmettant l'idler).

Certains éléments optiques du TOPAS sont montés sur des rotations ou des translations motorisées permettant de contrôler par ordinateur la longueur d'onde du signal/idler. Nous avons travaillé avec les impulsions *idler*, dont on peut ajuster continuellement la longueur d'onde entre 1600 et 2400 nm. Avec une injection d'environ 4.7 mJ à 800 nm en entrée de TOPAS, on peut extraire jusqu'à 800 μJ de l'idler à 1800 nm. Du fait de la non linéarité du processus de génération de l'idler et du signal, la stabilité en énergie est dégradée par rapport à celle du faisceau de pompe, et a été mesurée en sortie du TOPAS à 1800 nm à environ 6 % rms.

La durée des impulsions a été mesurée, à partir de l'analyse de traces FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*, [Trebino 00]) sur les impulsions *idler*, à environ 50 fs pour une longueur d'onde $\lambda_{\text{idler}} = 1830$ nm.

Le principe de fonctionnement du TOPAS est présenté brièvement dans l'annexe B.

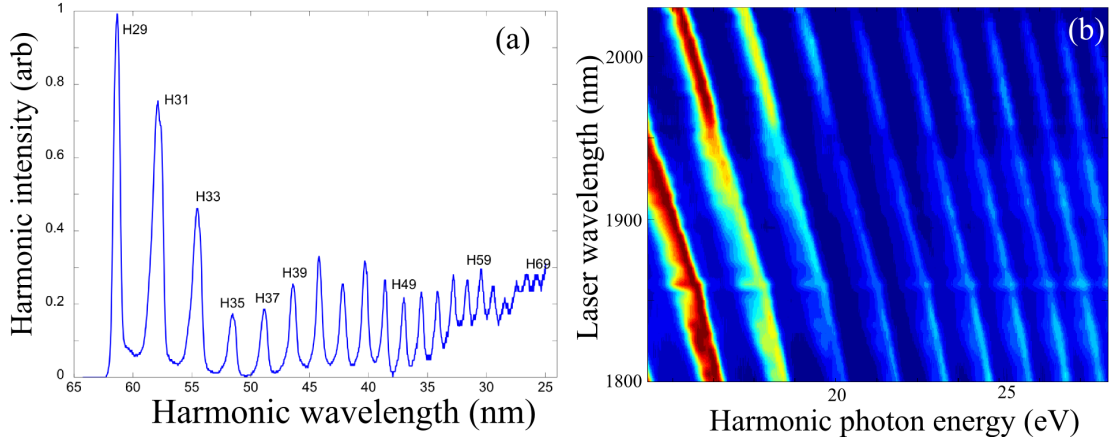


FIGURE 1.18 – Spectres générés dans le xénon par le TOPAS. (a) Spectre généré à 1800 nm (b) Spectres harmoniques en fonction de la longueur d'onde de l'idler en sortie du TOPAS. Pour plus de visibilité, les spectres ont été normalisés pour chaque longueur d'onde de génération

1.3.3.3 Premiers spectres d'harmoniques générées par l'idler du TOPAS

La figure 1.18 (a) montre un spectre d'harmoniques générées par l'idler du TOPAS dans le xénon pour $\lambda=1800$ nm⁸. Le spectre s'étend jusqu'à l'harmonique 69 du fondamental, soit une longueur d'onde d'environ 25 nm correspondant à une énergie d'environ 49 eV (cette énergie maximale est limitée ici par la gamme d'observation du spectromètre). On observe bien une extension très significative de la coupure par rapport à la génération d'harmoniques à 800 nm. En effet, le potentiel d'ionisation du xénon est de 12,13 eV et son éclairement de suppression de barrière de 8.7×10^{13} W/cm². En utilisant l'équation de la coupure 1.13, on voit que la position de la coupure correspondant à cet éclairement est seulement d'environ 29 eV à 800 nm : l'extension du spectre sera clairement limitée par l'ionisation du milieu. En utilisant une longueur d'onde génératrice de 1800 nm, la position de la coupure correspondant à l'éclairement de suppression de barrière passe à 95 eV, ce qui nous permet d'observer un spectre bien plus étendu.

La longueur d'onde en sortie de TOPAS peut être réglée de façon continue. La figure 1.18 (b) montre l'accordabilité complète du spectre harmonique : en faisant varier λ_{idler} , on peut décaler continuellement le spectre jusqu'à faire coïncider un ordre harmonique avec l'ordre précédent. Cette propriété est particulièrement intéressante dans la perspective de réaliser des expériences pompes sondes VUV-fs, notamment si l'on veut réaliser des excitations résonantes dans le milieu étudié.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'utilisation de grandes longueurs d'onde est particulièrement pertinente pour l'étude de molécules plus complexes, qui présentent un potentiel d'ionisation généralement plus faible. C'est notamment le cas de la Fenchone (C₁₀H₁₆O, formule semi-développée donnée en insert de la figure 1.19), molécule chirale dont le potentiel d'ionisation vaut 8.7 eV. Comme le montre la figure 1.19, l'utilisation d'une longueur d'onde de génération à 1800 nm permet d'étendre considérablement la

8. Les structures observées dans ce spectre sont dues aux réflectivités non uniformes des optiques utilisées dans cette campagne de mesure, et non pas à un réel effet physique.

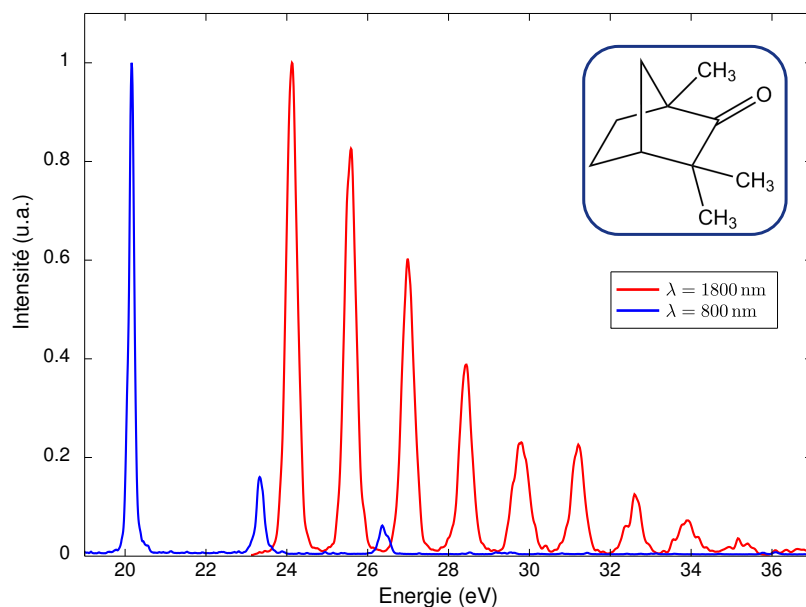


FIGURE 1.19 – Spectre d'harmoniques générées dans la Fenchone (formule semi-développée en insert) à 800 nm et 1800 nm. Les deux spectres sont normalisés en intensité pour plus de visibilité.

coupure (qui passe d'environ 26 eV à 800 nm à environ 36 eV à 1800 nm) et d'augmenter le nombre d'harmoniques dans le spectre.

Chapitre 2

Etude expérimentale et numérique du minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon

Avant de vouloir remonter à des informations dynamiques ou structurales sur des orbitales moléculaires évoluant dans le temps avec des harmoniques d'ordre élevé, il est naturel de tester cette méthode sur des systèmes connus comme les atomes.

Une façon de remonter à des informations sur la structure électronique de différentes espèces (atomiques ou moléculaires) est de réaliser des expériences de spectroscopie par photoionisation. Typiquement, un rayonnement vient ioniser un milieu, et on détecte l'énergie des photoélectrons et/ou photoions produits. A partir de cette énergie, on peut remonter au niveau d'énergie initial du photoélectron. Des détecteurs permettent de mesurer la distribution angulaires des produits (spectromètres de type VMI, *Velocity Map Imaging* [Eppink 97b]), permettant de remonter en plus aux symétries des orbitales ionisées. Ces informations structurales sont obtenues à partir de la mesure de la section efficace de photoionisation (totale ou différentielle) qui est proportionnelle au module au carré de l'élément de matrice de photoionisation par transition dipolaire électrique d_{PI} :

$$d_{PI} = \langle \Psi_e \times \Psi_{ion} | \mathcal{D} | \Psi_{neutre} \rangle \quad (2.1)$$

avec $\mathcal{D}$ l'opérateur dipolaire électrique ($\mathcal{D} = \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$), Ψ_{neutre} la fonction d'onde du système neutre et $\Psi_e \times \Psi_{ion}$ celle du système ionisé (produit d'une fonction d'onde de l'ion et de celle de l'électron). Par souci de simplification, on omet ici l'antisymétrisation des fonctions d'onde dans cette écriture.

Dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé, il se produit le processus inverse de la photoionisation : lors de la recombinaison, dernière étape du modèle semi-classique, un électron se recombine sur son ion parent, produisant un photon XUV. L'élément de matrice de recombinaison par transition dipolaire électrique d_{rec} est lié à d_{PI} par une relation de conjugaison :

$$d_{rec} = \langle \Psi_{neutre} | \mathcal{D} | \Psi_e \times \Psi_{ion} \rangle = d_{PI}^* \quad (2.2)$$

Des travaux récents ([Le 09]) ont montré que le signal harmonique $S(\omega)$ à la fréquence

ω pouvait se factoriser sous la forme :

$$S(\omega) = W(\mathbf{E}, \omega) \cdot |d_{\text{rec}}(\omega)|^2 \quad (2.3)$$

$W(\mathbf{E}, \omega)$ étant le flux d'électrons se recombinant (qui dépend de ω et du champ électrique appliqué $\mathbf{E}$). Cette factorisation traduit le fait que l'intensité du signal harmonique est donnée par ce flux d'électrons multiplié par la probabilité de recombinaison avec émission d'un photon ($|d_{\text{rec}}(\omega)|^2$). Si les expériences de photoionisation extraient leurs informations de $|d_{\text{PI}}|^2$, les spectres harmoniques, qui sont proportionnels à $|d_{\text{rec}}|^2 = |d_{\text{PI}}|^2$, devraient nous donner accès à des informations similaires. Il existe cependant des différences entre les expériences de photoionisation et de génération d'harmoniques. Notamment, la génération d'harmoniques se déroule en présence d'un champ intense qui produit et accélère le paquet d'onde électronique et peut induire des excitations de l'ion pendant la propagation de l'électron (voir chapitre 4).

Nous avons voulu tester la sensibilité du spectre harmonique à la structure électronique du milieu de génération sur un système simple et largement utilisé en génération d'harmoniques, l'argon, qui présente un minimum dans la section efficace de photoionisation, appelé minimum de Cooper.

2.1 Minimum de Cooper en photoionisation

Dans les années 60, John W. Cooper a développé des méthodes de calcul numérique afin d'étudier les sections efficaces de photoionisation des orbitales de valence de gaz rares et d'ions métalliques ([Cooper 62]), dans une gamme de basse énergie (entre le seuil d'ionisation et environ 100 eV) jusque là difficilement accessible expérimentalement et numériquement. Dans le cas de l'argon, cette section efficace de photoionisation passe par un minimum pour des photons dans l'UV proche (≈ 50 eV), appelé minimum de Cooper. La position de ce minimum a par la suite été mesurée entre 48 et 49 eV ([Marr 76, Chan 92, Samson 02], voir figure 2.1).

Dans cette partie, nous nous attacherons à modéliser l'ionisation de l'argon par un photon d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation, afin de reproduire numériquement et de façon satisfaisante les données expérimentales. La motivation de cette étude est de pouvoir par la suite appliquer cette modélisation à la génération d'harmonique d'ordre élevé.

2.1.1 Modélisation quantique

Considérons l'ionisation d'un électron de la couche de valence $3p$ de l'argon ($Z = 18$) par un photon d'énergie ω . Sauf mention contraire, les calculs menés ici utiliseront le système d'unités atomiques (voir l'annexe A).

2.1.1.1 Hamiltonien vu par un électron

Afin de traiter ce problème numériquement et de simplifier sa résolution mathématique, on se place dans le cadre de l'électron actif unique : la dynamique est réduite à un seul

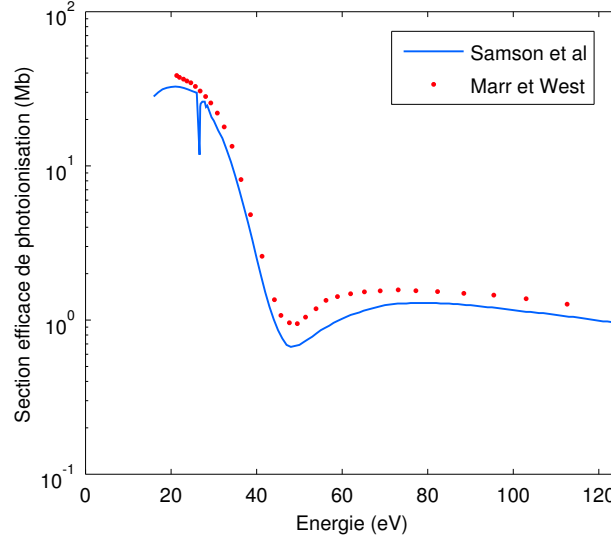


FIGURE 2.1 – Section efficace de photoionisation mesurée dans l’argon. Données extraites de [Marr 76] et [Samson 02].

électron de valence, les électrons de coeur étant considérés comme gelés. L’interaction entre l’électron de valence et le système constitué du noyau et des électrons de coeur est modélisé via le potentiel modèle suivant ([Muller 99]) :

$$V(r) = -\frac{1}{r} - \frac{A e^{-Br} + (17 - A) e^{-Cr}}{r} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = 5.4 \\ B = 1 \\ C = 3.682 \end{cases} \quad (2.4)$$

Cette formulation est conforme aux résultats attendus pour des valeurs asymptotiques de r . Lorsque $r \rightarrow 0$, le potentiel vu par l’électron est $V(r) \sim -\frac{18}{r}$, soit l’interaction coulombienne exercée par le noyau, sans perturbation des autres électrons. Au contraire, lorsque $r \rightarrow \infty$, $V(r) \sim -\frac{1}{r}$, la charge vue par l’électron est de $+1$, les 18 protons étant écrantés par les 17 électrons de coeur. Les paramètres A , B et C de ce potentiel ont été ajustés empiriquement de façon à reproduire de façon satisfaisante les états excités $\Psi_{n,l}$ de l’argon ($n \geq 4$). Ce potentiel modèle a permis de reproduire de façon correcte les spectres ATI mesurés dans l’argon ([Nandor 99]).

Dans le cadre de ce modèle, l’électron de valence est soumis à un Hamiltonien de type hydrogénoïde qui peut s’écrire :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \Delta^2 + V(r) = -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\mathbf{L}^2}{2r^2} + V(r) \quad (2.5)$$

Les fonctions propres de cet Hamiltonien sont factorisables en une partie angulaire et une partie radiale. La partie angulaire de la fonction d’onde dépend des nombres quantiques l et m et peut s’écrire sur la base des harmoniques sphériques Y_l^m , dont les propriétés sont rappelées dans l’annexe C. La diagonalisation de l’Hamiltonien se réduit alors à l’obtention des parties radiales $R_{n/k,l}(r) = \frac{1}{r} u_{n/k,l}(r)$ de la fonction d’onde qui satisfont

l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] u_{n/k,l}(r) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) \right] u_{n/k,l}(r) = \varepsilon_{n/k,l} u_{n/k,l}(r) \quad (2.6)$$

n faisant référence au nombre quantique principal pour une orbitale liée, et k le module du vecteur d'onde défini asymptotiquement pour les fonctions d'onde du continuum.

2.1.1.2 Fonctions d'onde liée et libre

Pour calculer le dipole de photoionisation 2.2, il est nécessaire de connaître les fonctions d'onde de l'électron actif dans son état fondamental (fonction d'onde liée) et à l'état photoionisé (fonction d'onde libre).

La fonction d'onde liée de l'électron est une orbitale $3p_z$ de l'argon, s'écrivant sous la forme $\Psi_{3,1,0}(\mathbf{r}) = R_{3,1}(r)Y_1^0(\theta, \varphi)$. Dans la pratique, la diagonalisation de l'équation radiale réduite, permettant de déterminer $R_{3,1}(r)$, se fait en utilisant une base d'orbitales de Slater (fonctions d'onde en $e^{-\alpha r}$).

La fonction d'onde électronique libre $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est définie par son vecteur d'onde $\mathbf{k}$, repéré par les angles $(\theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}}) = \Omega_{\mathbf{k}}$ dans le repère sphérique (l'axe z ($\theta = 0$) étant choisi comme axe de quantification). Pour déterminer cette fonction d'onde, nous avons utilisé deux modélisations.

La première modélisation est celle dite des ondes planes ou *plane wave approximation* (PWA), qui consiste à négliger l'influence du potentiel $V(r)$ sur l'électron libre. $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ se réduit alors à une simple onde plane :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.7)$$

Cette approximation peut sembler à première vue contestable : après l'ionisation, le paquet d'onde électronique n'est pas une onde plane mais garde « l'empreinte » de l'orbitale à partir de laquelle il a été éjecté (notamment son extension spatiale, ses éléments de symétrie). Cependant, l'extension latérale du paquet d'onde électronique au cours de la propagation dans le continuum est telle que lors de la recombinaison, le paquet d'onde électronique peut posséder⁹, à l'échelle de l'orbitale de recombinaison, un front d'onde quasi plan. Cette modélisation a fréquemment été utilisée pour modéliser l'étape de recombinaison, notamment dans les expériences de reconstruction tomographique de l'orbitale de valence de N_2 ([Itatani 04, Haessler 10]). L'intérêt de ce modèle provient également de la simplicité et la légèreté des calculs numériques qu'elle entraîne, les calculs de produits scalaires entre fonctions d'onde ou de valeurs moyennes d'opérateurs quantiques (comme celle du dipôle électrique) se réduisant à de simples transformées de Fourier.

Dans notre deuxième modélisation, nous avons pris en compte l'effet du potentiel modèle 2.4. On utilise alors le développement de cette fonction d'onde libre en ondes

9. Le fait que la fonction d'onde électronique soit localement assimilable à une onde plane n'est pas systématique. Par exemple, la présence d'un noeud dans la fonction d'onde électronique restera conservée malgré l'extension transversale au cours de la propagation.

partielles, dont on étudie la diffusion sur le potentiel :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (i)^l \exp(i\delta_{k,l}) R_{k,l}(r) (-1)^m Y_l^m(\Omega_{\mathbf{r}}) Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}}) \quad (2.8)$$

Afin de déterminer les parties radiales $R_{k,l}(r)$, on ne peut plus utiliser les fonctions de Slater qui ne présentent pas le bon comportement asymptotique. On doit alors résoudre de façon numérique l'équation radiale réduite 2.6 en utilisant l'algorithme de Numérov ([Tannor 07]). La détermination de $R_{k,l}(r)$ permet de remonter à $\delta_{k,l}$ en utilisant le fait que pour $r \rightarrow \infty$:

$$R_{k,l}(r) \propto \frac{1}{r} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_{k,l}\right) \quad (2.9)$$

Les termes $\delta_{k,l}$ représentent les déphasages entre les différentes ondes partielles. Ils correspondent à la phase accumulée lors de la diffusion par le potentiel par rapport à la phase d'une onde sphérique non perturbée. Cette phase est donc directement reliée à l'interaction entre le potentiel et une onde de moment cinétique l et d'énergie cinétique $\frac{k^2}{2}$.

Il est à noter que le développement en ondes partielles de l'équation 2.8 est général et permet aussi de traiter le cas où l'on modélise le paquet d'onde électronique par une onde plane. Dans ce cas, les $R_{k,l}(r)$ sont les fonctions de Bessel sphériques $j_l(kr)$:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (i)^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) Y_l^0(\Omega_{\mathbf{r}}) \quad (2.10)$$

Les déphasages $\delta_{k,l}$ sont alors tous nuls, puisque $j_l(kr) \propto \frac{1}{r} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right)$ quand $r \rightarrow \infty$, comme attendu sachant que l'approximation en ondes planes ne prend pas en compte l'interaction entre la fonction d'onde électronique et le potentiel.

Pour plus de détails sur la formalisation quantique de la diffusion par un potentiel, on pourra lire [Cohen-Tannoudji 88], chapitre VIII.

2.1.2 Section efficace de photoionisation

2.1.2.1 Calculs

Une fois les fonctions d'onde libres et liées obtenues, on peut calculer le taux d'ionisation différentiel par un rayonnement ionisant E_0 polarisé parallèlement au vecteur $\mathbf{n}$, repéré par les angles (θ_n, φ_n) . Ce taux d'ionisation nous est donné par la règle d'or de Fermi :

$$w(\mathbf{k}, \mathbf{n}) = \frac{\pi}{2} k |\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathcal{D} | \Psi_{3,1,0} \rangle|^2 \quad (2.11)$$

avec $\mathcal{D} = \mathbf{r} \cdot E_0 \mathbf{n}$. On peut en déduire la section efficace différentielle d'ionisation :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}}} = \frac{w(\mathbf{k}, \mathbf{n})}{I/\omega} = \frac{4\pi^2}{c} k \omega |\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | \Psi_{3,1,0} \rangle|^2 \quad (2.12)$$

où I est l'éclairement laser, I/ω étant égal au flux de photons incidents. ω et k sont reliés par la relation de dispersion : $\omega = I_p + k^2/2$.

Pour calculer l'élément de matrice $\langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | \Psi_{3,1,0} \rangle$, on peut exprimer $\mathbf{r}$ dans la base des coordonnées sphériques (voir annexe C) :

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \begin{pmatrix} Y_1^{-1} - Y_1^1 \\ i(Y_1^{-1} + Y_1^1) \\ \sqrt{2} Y_0^1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

On décompose le calcul de $d = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | \Psi_{3,1,0} \rangle$ selon les différents termes d_x , d_y et d_z , avec :

$$d = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \begin{pmatrix} Y_1^{-1} - Y_1^1 \\ i(Y_1^{-1} + Y_1^1) \\ \sqrt{2} Y_0^1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta_n \cos \varphi_n \\ \sin \theta_n \sin \varphi_n \\ \cos \theta_n \end{pmatrix} | \Psi_{3,1,0} \rangle = d_x + d_y + d_z \quad (2.14)$$

Le calcul de d_x , d_y et d_z fait intervenir une somme infinie sur les nombres quantiques l et m (d'après l'expression choisie de $\Psi_{\mathbf{k}}$), mais il se simplifie grandement du fait de la factorisation des fonctions d'onde en une partie radiale et une partie angulaire.

Calcul de d_z Le terme d_z correspond à :

$$d_z = \cos \theta_n \langle \Psi_{\mathbf{k}} | r \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \right) | \Psi_{3,1,0} \rangle = \cos \theta_n \langle \Psi_{\mathbf{k}} | r \cos \theta | \Psi_{3,1,0} \rangle \quad (2.15)$$

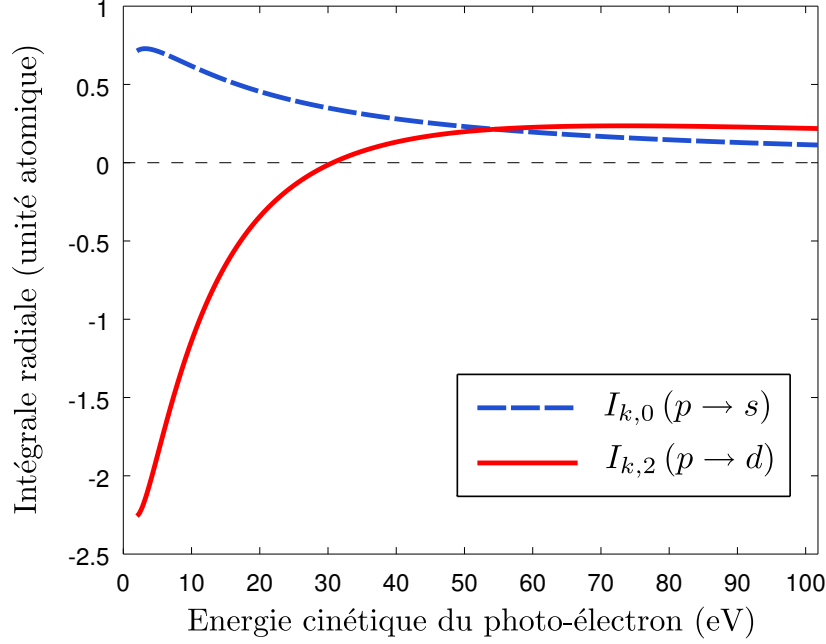
$$d_z = \frac{\cos \theta_n}{k} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^j (l)^l \exp(i\delta_{k,l}) (-1)^m Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}})^* \int R_{k,l}(r) \cdot r \cdot R_{3,1}(r) r^2 dr \cdot \int Y_l^m(\Omega)^* \cos \theta Y_1^0(\Omega) d\Omega \quad (2.16)$$

Or, on a (voir annexe C) :

$$\cos \theta Y_1^0(\Omega) = \sqrt{\frac{4}{15}} Y_2^0(\Omega) + \sqrt{\frac{1}{3}} Y_0^0(\Omega) \quad \text{et} \quad \begin{cases} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{cases} \quad (2.17)$$

Du fait de l'orthonormalité des harmoniques sphériques, la somme infinie sur l et m se réduit aux seuls termes correspondant à $l = 0, m = 0$ (transition $p \rightarrow s$) et $l = 2, m = 0$ (transition $p \rightarrow d$), obéissant ainsi aux règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques. On obtient finalement :

$$\begin{aligned} d_z &= \frac{\cos \theta_n}{k \sqrt{12\pi}} \left[\exp(i\delta_{k,0}) \int R_{k,0}(r) R_{3,1}(r) r^3 dr - \dots \right. \\ &\quad \left. \dots (3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1) \exp(i\delta_{k,2}) \int R_{k,2}(r) R_{3,1}(r) r^3 dr \right] \\ &= \frac{\cos \theta_n}{k \sqrt{12\pi}} [I_{k,0} \exp(i\delta_{k,0}) - I_{k,2} (3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1) \exp(i\delta_{k,2})] \end{aligned} \quad (2.18)$$


 FIGURE 2.2 – Calcul des intégrales radiales $I_{k,0}$ et $I_{k,2}$

en posant $I_{k,l} = \int R_{k,l}(r)R_{3,1}(r)r^3 dr$.

Afin de calculer les différents facteurs intervenant dans le calcul de la section efficace de photoionisation de l'argon, nous avons utilisé un code FORTRAN écrit par Bernard Pons (Professeur au CELIA) et Samuel Micheau (ancien doctorant du CELIA). Ce code permet d'obtenir, à partir du potentiel modèle 2.4, la partie radiale de la fonction d'onde de valence de l'argon ($R_{3,1}(r)$) ainsi que les valeurs de $R_{k,l}(r)$ et $\delta_{k,l}$ (fonctions d'onde du continuum). A partir de ces grandeurs, nous avons pu déterminer la valeur des intégrales radiales $I_{k,0}$ et $I_{k,2}$ (qui sont des grandeurs réelles), représentées sur la figure 2.2.

Sur la gamme d'énergie considérée, l'intégrale $I_{k,0}$ (transition p vers s) décroît légèrement et reste positive. La valeur de $I_{k,2}$ (transition p vers d) subit des modulations bien plus importantes, et notamment change de signe pour une énergie de photoélectron de 30.6 eV, ce qui correspond à une énergie de photon de $30.6 + I_p = 46.3$ eV. On peut expliquer ce changement de signe de l'intégrale $I_{k,2}$ en étudiant les fonctions d'onde radiales de valence et du continuum. Ces fonctions sont représentées, pour des énergies de photoélectrons de 10 et 70 eV, sur la figure 2.3 :

- Pour une énergie de 10 eV, la contribution principale à l'intégrale radiale provient de la partie comprise entre $r=0.5$ et $r=3$, où $R_{3,1}$ est négative et $R_{k,2}$ positive, et donc le produit négatif. L'intégrale radiale, représentée par l'aire en grisée sur la figure, est donc globalement négative.
- En augmentant l'énergie de l'électron, on diminue sa longueur d'onde de de Broglie. A 70 eV, la contribution principale à l'intégrale radiale provient désormais d'une zone où $R_{3,1}$ et $R_{k,2}$ sont négatives, ce qui correspond à une contribution positive. L'intégrale radiale sera alors globalement positive.

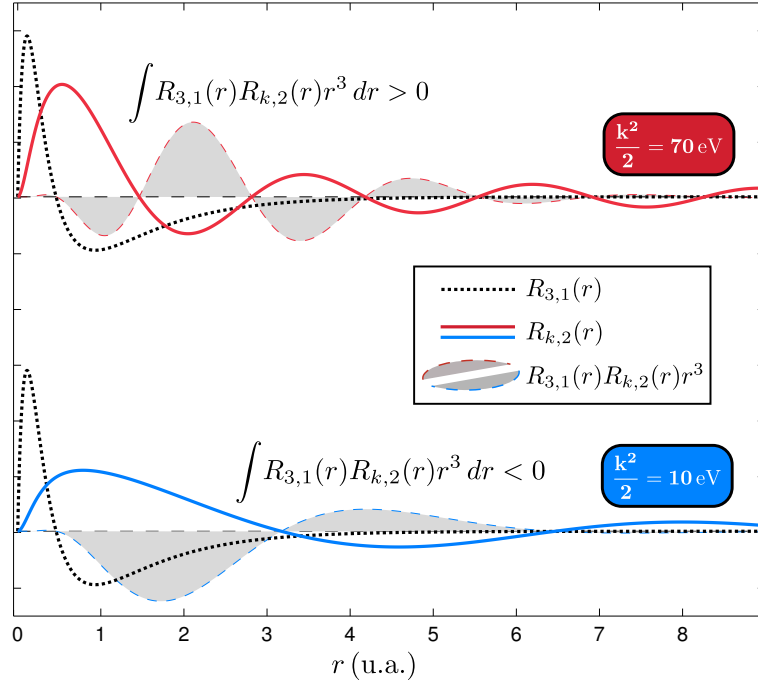


FIGURE 2.3 – Tracé de la partie radiale de la fonction d'onde atomique $R_{3,1}$ (pointillé noir) et des fonctions d'onde d du continuum $R_{k,2}$ (trait plein) pour deux énergies différentes : 10 eV (bleu) ou 70 eV (rouge). L'intégrale radiale, c'est à dire l'intégrale de la fonction $r^3 R_{k,2} R_{3,1}$, est négative pour 10 eV, positive pour 70 eV

Ce changement de signe sur la composante $p \rightarrow d$, et donc le passage par 0 de l'intégrale radiale pour ce terme, est particulièrement important car c'est la raison du minimum de Cooper dans la section efficace de photoionisation. La contribution de la composante $p \rightarrow s$, qui ne change pas de signe, empêche la section efficace de passer par un minimum nul.

Calcul de d_x et d_y Pour le calcul de d_x et d_y , à nouveau de nombreux termes vont disparaître du fait des règles de sélection. En effet, les intégrales angulaires intervenant pour le calcul de ces deux termes sont :

$$\int (Y_l^m)^* \cdot Y_1^1 \cdot Y_1^0 d\Omega = \sqrt{\frac{3}{20\pi}} \quad \text{pour } l = 2 \text{ et } m = -1, 0 \text{ sinon} \quad (2.19)$$

$$\int (Y_l^m)^* \cdot Y_1^{-1} \cdot Y_1^0 d\Omega = \sqrt{\frac{3}{20\pi}} \quad \text{pour } l = 2 \text{ et } m = 1, 0 \text{ sinon} \quad (2.20)$$

En utilisant ces deux règles de sélection, on obtient :

$$\begin{aligned} \bullet \langle \Psi_{\mathbf{k}} | r Y_1^{-1} | \Psi_{3,1,0} \rangle &= \frac{1}{k} \sum_{l,m} I_{k,l} \exp(i\delta_{k,l}) (i)^l (-1)^m Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}})^* \int Y_l^m(\Omega)^* Y_1^{-1}(\Omega) Y_1^0(\Omega) d\Omega \\ &= -\frac{1}{k} I_{k,2} \exp(i\delta_{k,2}) Y_2^{-1}(\Omega_{\mathbf{k}}) \left(\sqrt{\frac{3}{20\pi}} \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} \bullet \langle \Psi_{\mathbf{k}} | r Y_1^{-1} | \Psi_{3,1,0} \rangle &= \frac{1}{k} \sum_{l,m} I_{k,l} \exp(i\delta_{k,l}) (i)^l (-1)^m Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}})^* \int Y_l^m(\Omega)^* Y_1^{-1}(\Omega) Y_1^0(\Omega) d\Omega \\ &= -\frac{1}{k} I_{k,2} \exp(i\delta_{k,2}) Y_2^{-1}(\Omega_{\mathbf{k}}) \left(\sqrt{\frac{3}{20\pi}} \right) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Il reste donc pour chacune des composantes d_x et d_y deux termes en $Y_2^1(\Omega_{\mathbf{k}})$ et $Y_2^{-1}(\Omega_{\mathbf{k}})$, qui vérifient :

$$Y_2^1(\Omega_{\mathbf{k}}) + Y_2^{-1}(\Omega_{\mathbf{k}}) = -i \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi \quad (2.23)$$

$$Y_2^1(\Omega_{\mathbf{k}}) - Y_2^{-1}(\Omega_{\mathbf{k}}) = -\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi \quad (2.24)$$

En utilisant cette propriété, on obtient :

$$d_x = -\frac{1}{k} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \exp(i\delta_{k,2}) I_{k,2} \sin \theta_n \cos \varphi_n \cos \theta_k \sin \theta_k \cos \varphi_k \quad (2.25)$$

$$d_y = -\frac{1}{k} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \exp(i\delta_{k,2}) I_{k,2} \sin \theta_n \sin \varphi_n \cos \theta_k \sin \theta_k \sin \varphi_k \quad (2.26)$$

Finalement, on obtient pour d :

$$\begin{aligned} d &= \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | \Psi_{3,1,0} \rangle \\ &= \frac{1}{k\sqrt{12\pi}} [I_{k,0} \exp(i\delta_{k,0}) \cos \theta_n - I_{k,2} \exp(i\delta_{k,2}) \{ (3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} - 1) \cos \theta_n \} \dots \\ &\quad \dots - I_{k,2} \exp(i\delta_{k,2}) \{ 3 \cos \theta_k \sin \theta_k \sin \theta_n (\cos \varphi_n \cos \varphi_k + \sin \varphi_n \sin \varphi_k) \}] \end{aligned} \quad (2.27)$$

2.1.2.2 Comparaison avec les mesures de photoionisation

Les résultats expérimentaux de la figure 2.1 représentent la section efficace totale de photoionisation (et non différentielle), les photoélectrons étant détectés dans toutes les directions de l'espace et l'angle entre l'orbitale atomique et la polarisation du photon incident étant quelconque. La section efficace totale de photoionisation σ vaut donc

$$\sigma(k) = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}}} d\Omega_{\mathbf{k}} d\Omega_{\mathbf{n}} = \iint \frac{4\pi^2}{c} k\omega |d|^2 \sin \theta_n d\theta_n d\varphi_n \sin \theta_k d\theta_k d\varphi_k \quad (2.28)$$

$$= \frac{\pi\omega}{3kc} \left(\frac{16\pi^2}{3} I_{k,0}^2 + \frac{32\pi^2}{3} I_{k,2}^2 \right) \quad (2.29)$$

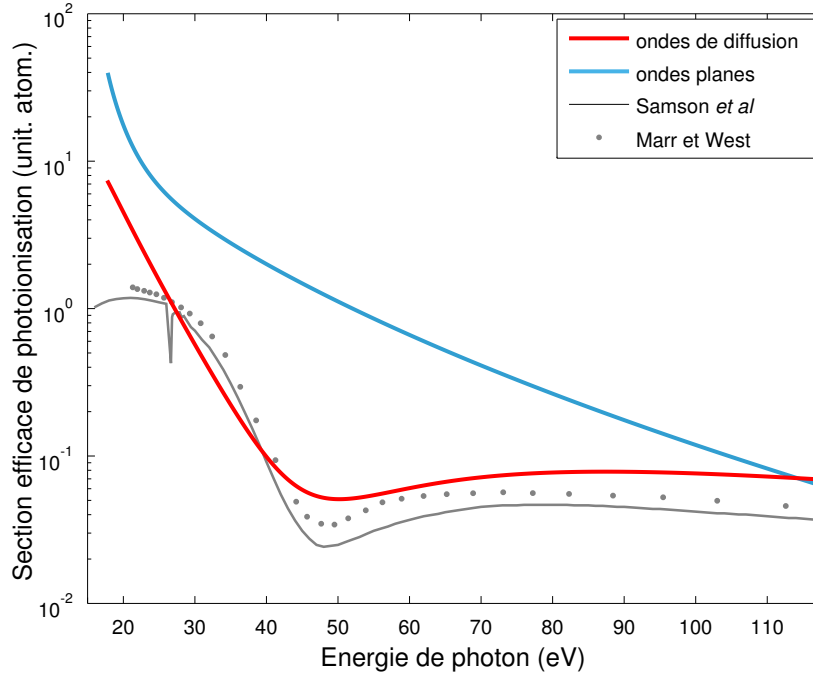


FIGURE 2.4 – Comparaison entre les calculs de section efficace totale dans le modèle des ondes de diffusion (trait plein rouge) et celui des ondes planes (trait plein bleu) et les mesures de [Marr 76] et [Samson 02].

Il est à noter que la section efficace totale ne fait pas intervenir les facteurs de phase $\delta_{k,l}$: tout se passe comme s'il y avait une somme incohérente entre les composantes $p \rightarrow s$ et $p \rightarrow d$.

La figure 2.4 compare le résultat des calculs dans le modèle des ondes de diffusion et celui des ondes planes aux résultats expérimentaux de [Marr 76] et [Samson 02].

Dans le cas du modèle des ondes de diffusion, le calcul reproduit de façon qualitative les résultats expérimentaux. On trouve bien dans la section efficace de photoionisation un minimum à 50.1 eV, légèrement décalé par rapport au minimum expérimental obtenu entre 48 et 49 eV. La section efficace calculée ne présente pas la même tendance vers les basses énergies de photon, elle continue à croître lorsque l'on diminue l'énergie de photon alors que la section efficace mesurée stagne puis finit par diminuer. Ce désaccord avec les données expérimentales est commun aux différents calculs menés dans l'approximation de l'électron actif unique. Des simulations, prenant en compte des effets multiélectroniques ainsi que la transition vers des états excités, parviennent à reproduire les mesures dans la région comprise entre le seuil d'ionisation et 30 eV ([Parpia 84]).

Pour ce qui est de l'aspect quantitatif, l'accord entre les calculs et les mesures est assez bon, la valeur de σ calculée étant cependant surestimée par rapport aux mesures (d'un facteur 1.3 à 1.8 selon les mesures de référence).

En développant la fonction d'onde électronique sur la base des ondes planes, on ne retrouve plus la présence d'un minimum dans la section efficace de photoionisation, et la valeur de σ est surestimée de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux mesures.

Le résultat de ces simulations montre la nécessité de dépasser le cadre des ondes

planes pour traiter des phénomènes d'ionisation (ou de recombinaison). L'approximation des ondes planes, si elle est très simple à mettre en oeuvre numériquement, donne ici des résultats qui ne reproduisent ni qualitativement ni quantitativement les données expérimentales.

Nous disposons donc d'un outil numérique permettant de reproduire de façon satisfaisante les expériences de photoionisation. Cet outil nous servira dans l'interprétation des spectres harmoniques de l'argon, qui présentent également un minimum proche du minimum de Cooper en photoionisation.

2.2 Mesure du minimum de Cooper dans le spectre harmonique

2.2.1 État de l'art

La présence d'un minimum de Cooper dans le spectre harmonique de l'argon, à des énergies proches de celles du minimum en photoionisation, a été observée dès le début des expériences de génération d'harmoniques (voir Fig.3 de [L'Huillier 93]), mais ce n'est que récemment que des études sur la nature de ce minimum et sa dépendance aux conditions expérimentales de génération ont été menées.

En 2009 notamment, [Wörner 09] a étudié la position de ce minimum en fonction de l'éclairement de génération. Dans cette étude, le minimum dans le spectre harmonique de l'argon est trouvé à $53 \text{ eV} \pm 3 \text{ eV}$, indépendamment de l'éclairement.

La difficulté pour observer ce minimum dans le spectre de l'argon en utilisant des sources classiques de génération d'harmoniques (source d'impulsions à 800 nm), est qu'il est nécessaire d'avoir un éclairement proche, voire supérieur, à l'éclairement de suppression de barrière. En effet, l'éclairement de suppression de barrière pour l'argon est de $2.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, et la coupure correspondante pour une longueur d'onde de 800 nm est à 62 eV. Dans ces conditions, il est difficile de distinguer le minimum de la décroissance normale du signal harmonique à la coupure. Dans [Wörner 09], nous avons fait varier l'éclairement entre 2.5 et $3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Dans ces mesures, des impulsions recomprimées ($\approx 8 \text{ fs}$) ont été utilisées afin de limiter l'ionisation du milieu.

Généralement, avec des impulsions plus longues comme celles dont nous disposons au CELIA ($\approx 35 \text{ fs}$), on évite de se placer à de tels éclairements, en raison du mauvais accord de phase créé par l'ionisation du milieu. En plus de ces raisons d'accord de phase, il serait intéressant d'observer ce minimum à des éclairement plus faibles, ce qui permettrait de limiter certains effets du champ fort. En effet, la recombinaison se fait, en génération d'harmoniques, en présence d'un champ laser qui peut déformer les orbitales atomiques par effet Stark quadratique (ce qui n'est pas pris en compte dans les calculs de la section précédente), ce qui pourrait avoir un effet dans l'observation du minimum.

Afin de pouvoir observer ce minimum dans le spectre harmonique tout en diminuant sensiblement l'éclairement de génération, nous avons utilisé les impulsions idler en sortie du TOPAS. En travaillant à 1850 nm, et avec un éclairement de seulement $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, on déplace la coupure vers 100 eV et le minimum est repoussé dans le plateau. Ainsi, on

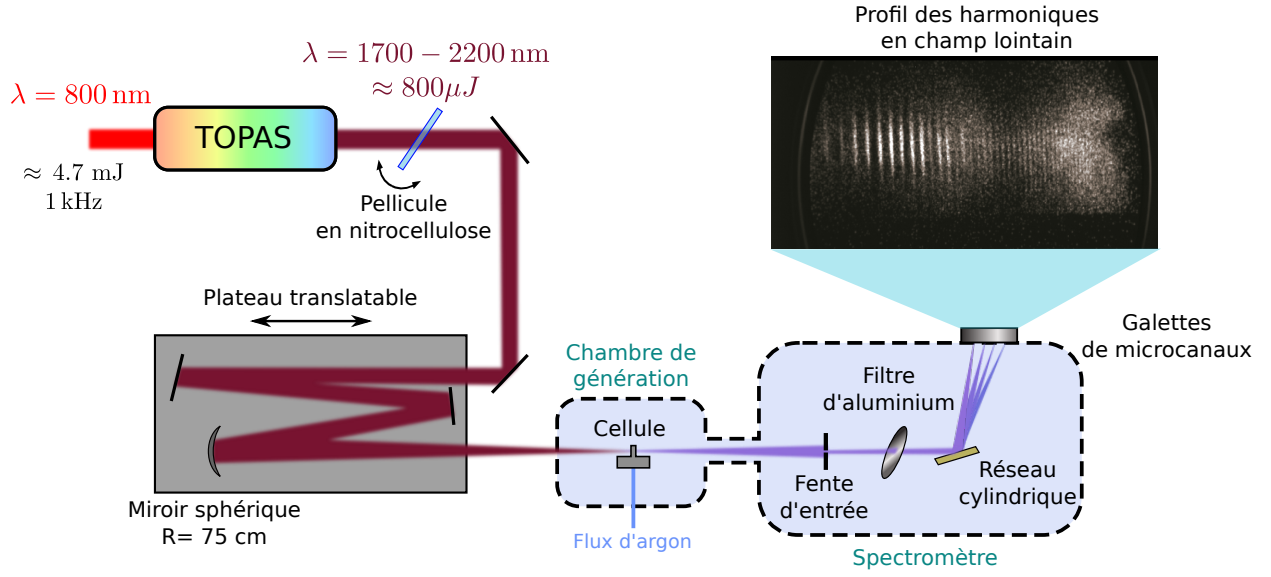


FIGURE 2.5 – Montage expérimental. En insert, une photo de la fluorescence de l'écran de phosphore enregistré par la caméra CCD (non représentée), avec sur l'axe horizontal la dispersion spectrale du spectre, et sur l'axe vertical la divergence des harmoniques.

génère des harmoniques dans un milieu plus faiblement ionisé, et le minimum est observé dans le plateau, où l'efficacité de génération est relativement constante.

2.2.2 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 2.5. Les impulsions en sortie du TOPAS sont focalisées grâce à un miroir sphérique de rayon $R=75 \text{ cm}$. Un plateau translatable, sur lequel sont fixés le miroir de focalisation et différents miroirs d'alignement, permet de déplacer longitudinalement la position du foyer sans modifier la direction du faisceau. La génération se fait dans une cellule de 2 mm de long dans laquelle on peut

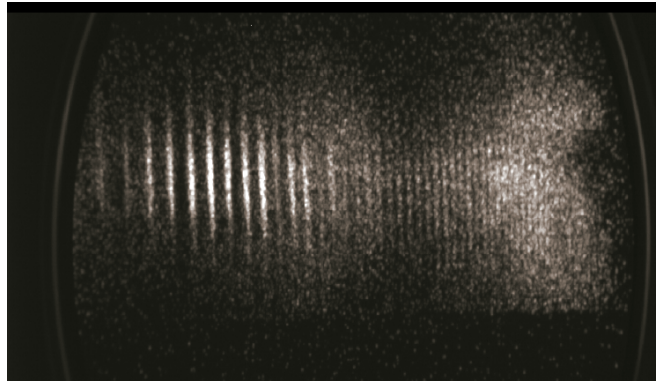


FIGURE 2.6 – Image de l'écran de phosphore prise par la caméra CCD, d'un spectre généré dans l'argon à 1800 nm

contrôler la pression d'argon.

Les conditions de stabilité du TOPAS étant fortement dépendantes du faisceau de pompe à 800 nm, on ne peut modifier l'énergie en entrée du TOPAS sans en affecter sa stabilité. Pour modifier l'énergie par impulsion en sortie du TOPAS, on utilise une pellicule en nitrocellulose (d'épaisseur 30 microns) dont la transmissivité varie avec l'angle d'incidence sans modifier le profil du faisceau au foyer ni décaler significativement le faisceau latéralement.

2.2.2.1 Filtrage du deuxième ordre du réseau

Il est nécessaire de prendre des précautions si on veut mesurer de façon correcte des structures éventuelles dans le spectre harmonique, et en particulier il faut s'affranchir du second ordre de diffraction du réseau XUV. Le réseau que nous utilisons est blazé pour l'ordre 1, et son efficacité de diffraction pour l'ordre 2 est inférieure d'environ un ordre de grandeur par rapport à celle de l'ordre 1 ([Edelstein 84]). La contribution de l'ordre 2 du réseau peut pourtant ne pas être négligeable, en particulier lorsque l'ordre 1 passe par un minimum.

La formule des réseaux :

$$\sin \theta + \sin \theta_i = \frac{p \cdot \lambda}{a} \quad (2.30)$$

montre que pour un angle de déviation donné, correspondant à une position donnée sur les galettes de microcanaux, on observe des photons de longueur d'onde λ diffractés à l'ordre 1 et des photons de longueur d'onde $\lambda/2$ diffractés à l'ordre 2.

En fait, une harmonique $n = 2k + 1$ à l'ordre 1 et une harmonique $n' = 2k' + 1$ à l'ordre 2 ne peuvent pas correspondre à la même position sur le détecteur. En effet, en réinjectant dans l'équation 2.30, on aurait :

$$\frac{1}{2k + 1} = \frac{2}{2k' + 1} \quad (2.31)$$

ce qui est impossible pour k et k' entiers. Une harmonique dispersée à l'ordre deux va donc se retrouver entre des harmoniques dispersées à l'ordre 1.

Le problème ne se pose pas quand on travaille à 800 nm. Pour cette longueur d'onde de génération, les harmoniques sont suffisamment séparées pour que l'on puisse distinguer les harmoniques diffractées à l'ordre 1 de celles diffractées à l'ordre 2 si elles apparaissent dans le spectre. De plus, lorsqu'on travaille à 800 nm, le spectre n'est généralement pas assez étendu pour avoir des problèmes de recouvrement des différents ordres du réseau (sauf en générant dans des espèces à fort I_p comme l'hélium).

Par contre, en générant à 1800 nm, il est nécessaire de filtrer le deuxième ordre de diffraction du réseau. En effet, le spectre observé autour de 50 eV par le spectromètre contient :

- le « vrai » spectre à 50 eV, diffracté par le réseau à l'ordre 1
- la partie du spectre autour de 100 eV diffracté à l'ordre 2 (avec une intensité multipliée par l'efficacité de diffraction pour l'ordre 2)

Or, au dessus de 80 eV, le spectromètre n'a pas une résolution suffisante pour résoudre les différentes harmoniques. Au lieu d'un spectre de raies, la partie diffractée à l'ordre

2 correspond donc à un spectre quasi-continu. Contrairement à la génération à 800 nm, on ne peut identifier les différentes harmoniques à l'ordre 2 et on ne peut donc pas les soustraire facilement du spectre brut pour obtenir le spectre « réel ». La superposition des ordres est alors gênante si on veut caractériser des modulations d'amplitudes éventuelles apparaissant dans le spectre harmonique, car ces modulations peuvent provenir de l'un ou l'autre des ordres de diffraction.

Pour supprimer la contribution de l'ordre 2 du réseau, nous avons utilisé un filtre en aluminium de 100 nm d'épaisseur entre la fente d'entrée du spectromètre XUV et le réseau. Les valeurs de transmission du filtre ont été obtenues grâce au *Centre for X-Ray Optics* ([CXRO]) et sont représentées sur la figure 2.7(b) (trait pointillé noir). Ces valeurs prennent en compte la présence de deux couches d'alumine Al_2O_3 de 50 Å, dues à l'oxydation en surface du filtre par l'oxygène de l'air ([Mott 40]). On voit que la transmission du filtre est légèrement croissante pour les basses énergies de photons puis présente ensuite une nette coupure vers 73 eV, permettant de limiter de plus d'un ordre de grandeur la contribution du second ordre de diffraction dans la région du minimum.

Afin de vérifier cette courbe de transmission, nous avons enregistré des spectres dans l'argon avec et sans filtre (figure 2.7(a)) pour mesurer la transmission réelle de notre filtre (voir figure 2.7(b)). L'accord entre les valeurs tabulées et expérimentales est globalement bon. La transmission est un peu plus faible que prévue sur les basses énergies, mais on retrouve bien la coupure à 73 eV. Au dessus de 100 eV, le signal enregistré avec le filtre est trop faible et les mesures de transmission deviennent bruitées. La bonne superposition des coupures expérimentales et tabulées du filtre en aluminium nous permet également de vérifier la calibration de notre spectromètre.

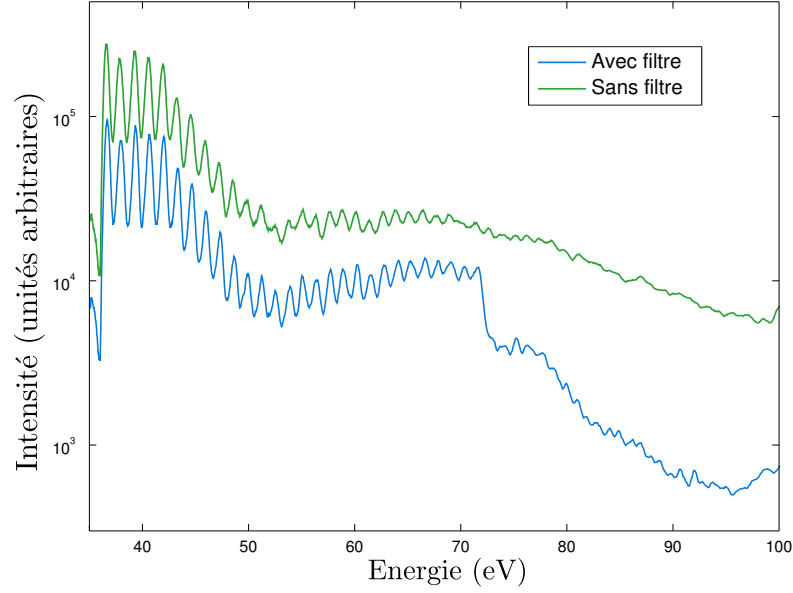
D'autres méthodes de filtrage du deuxième ordre sont envisageables, notamment des méthodes de filtrages numériques des spectres. Le spectre harmonique enregistré est le produit du spectre harmonique réel par une matrice de transformation. Cette matrice est différente de la matrice identité en raison de la contribution du deuxième ordre de diffraction du réseau mais également de la transmission non constante des différents éléments du spectromètre. Afin d'obtenir le spectre réel, on peut multiplier le spectre mesuré par l'inverse de la matrice de transformation. Cette technique nécessite l'enregistrement des spectres dans des conditions particulières [Shiner 09b], que nous n'avons pas nécessairement respectées. Pour l'instant, elles se sont donc révélées inefficaces sur les spectres que nous avons enregistrés au CELIA.

2.2.3 Minimum de l'efficacité de génération

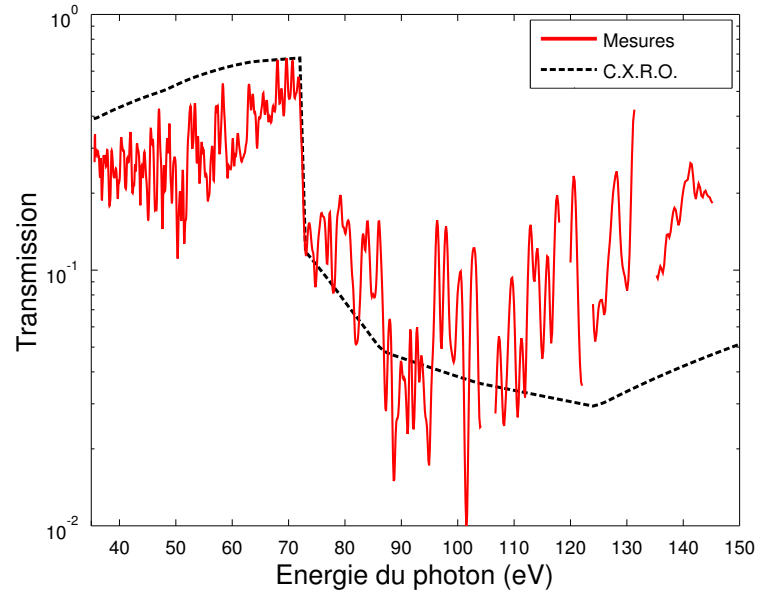
La figure 2.8 montre un spectre généré dans l'argon avec le TOPAS, avec une longueur d'onde génératrice $\lambda = 1830$ nm et une énergie par impulsion de 570 μJ . Sur ce spectre, ainsi que pour tout ceux que nous avons obtenu avec le TOPAS, seule la contribution des trajectoires courtes est visible.

Pour obtenir ce spectre, plusieurs étapes numériques ont été réalisées à partir du spectre brut enregistré par la caméra CCD :

- **conversion pixel/énergie** : cette conversion est réalisée en ajustant la position théorique (donnée par la loi des réseaux) et la position mesurée des harmoniques sur le détecteur. Il convient ensuite de diviser le spectre brut par le Jacobien de la



(a) Spectres générés dans l'argon à 1830 nm avec et sans filtre d'aluminium



(b) Transmission (T) mesurée du filtre en aluminium comparée aux valeurs données par CXRO (pour laquelle on prend en compte une couche d'alumine de 50 Å sur chaque face).

FIGURE 2.7 – Filtrage de l'ordre 2 du réseau XUV par un filtre en Aluminium de 100 nm d'épaisseur.

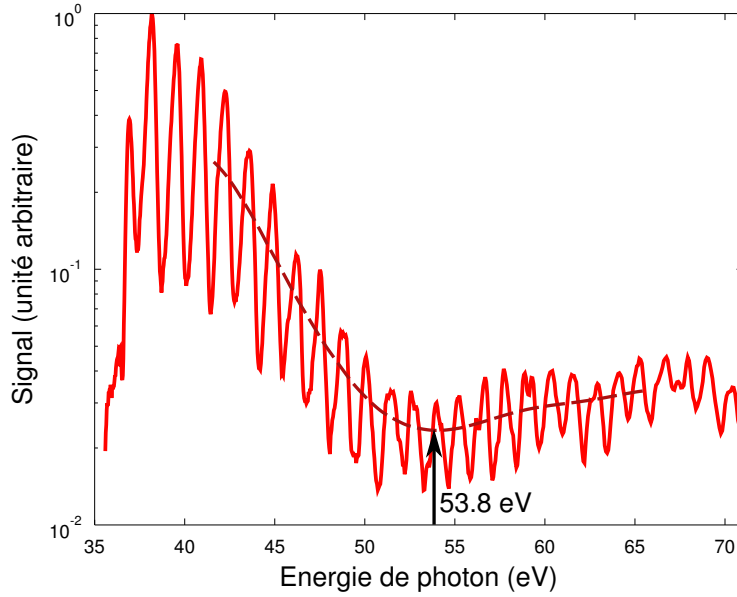
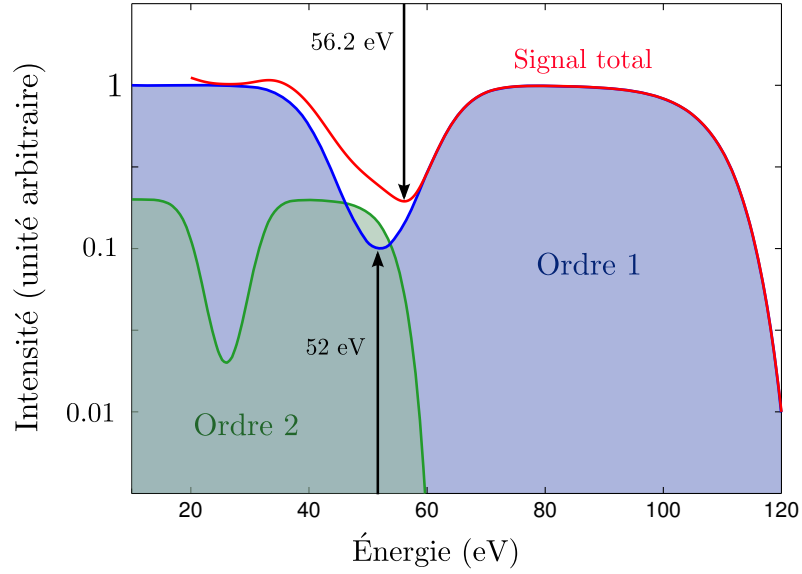


FIGURE 2.8 – Spectre harmonique (trait plein) généré dans l'argon à 1830 nm ($E=570 \mu\text{J}$ par impulsion). En trait pointillé, lissage gaussien du spectre brut. Le minimum du signal harmonique est observé à 53.8 eV.

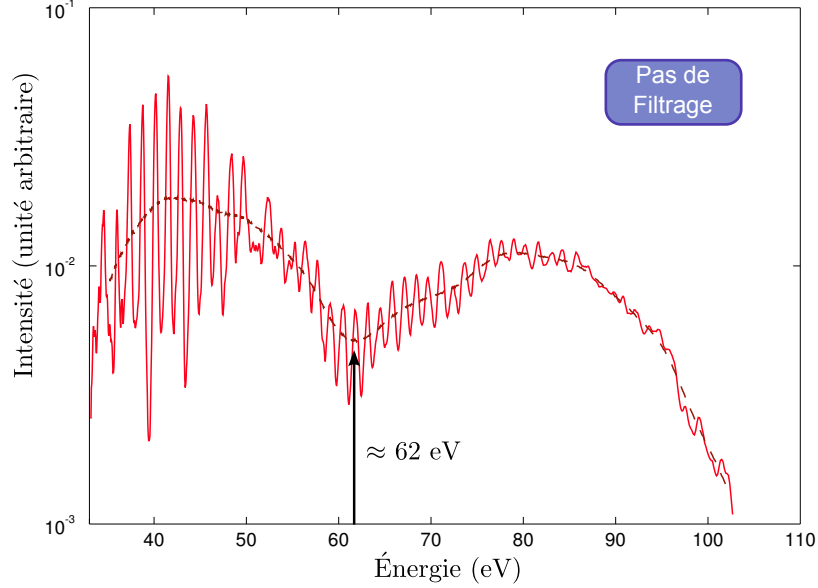
transformation de conversion : cette étape, nécessaire du fait de la non-linéarité de la conversion pixel/énergie, permet de conserver la même intensité de signal entre les pixels p_i et p_j qu'entre les énergies E_i et E_j correspondantes. Sans cette division, le signal aux grandes énergies de photon est artificiellement surestimé.

- **transmission du filtre d'aluminium** : le filtre permet de couper le signal au dessus de 73 eV, mais sa transmission n'est pas plate en dessous de la coupure et doit être prise en compte.
- **efficacité de diffraction du réseau** : cette efficacité varie légèrement avec la longueur d'onde du rayonnement incident ([Edelstein 84]). Nous avons pris en compte cet effet, qui s'avère néanmoins assez peu critique sur l'allure des spectres.
- **efficacité des galettes de microcanaux** : elle varie très peu sur la gamme spectrale que nous explorons, et nous l'avons considérée constante.

La partie du spectre présenté sur la figure 2.8 correspond au plateau du spectre harmonique (la coupure, dans ces conditions de génération, est située vers 120 eV). On observe une modulation du spectre harmonique (d'environ un ordre de grandeur), avec un minimum dans le signal détecté autour de 54 eV. Des mesures réalisées avec une longueur d'onde de $2 \mu\text{m}$ montrent un minimum à une position en énergie similaire [Colosimo 08]. Afin de pouvoir repérer précisément la position de ce minimum, on peut effectuer un lissage gaussien du spectre brut (convolution du spectre par une gaussienne, de largeur supérieure à la distance entre deux harmoniques pour lisser le peigne de fréquence). Le résultat de ce lissage est représenté en ligne pointillée sur la figure 2.8.



(a) Simulation : effet du recouvrement des ordres 1 (bleu) et 2 (vert) du réseau sur le signal enregistré par le spectromètre. Dans les conditions de la simulation, la position du minimum observé est décalé de 4.2 eV par rapport à sa position réelle.



(b) Spectre généré dans l'argon à 1830 nm sans filtrage du deuxième ordre de diffraction. Le minimum mesuré est décalé de près de 10 eV par rapport à sa position réelle.

FIGURE 2.9 – Effet du non-filtrage du deuxième ordre de diffraction sur la mesure de la position du minimum dans le spectre harmonique : sans filtrage, la position mesurée du minimum est décalée vers les hautes énergies.

2.2.3.1 Nécessité du filtrage pour l'observation du minimum dans l'argon

Le filtrage du deuxième ordre de diffraction est crucial si l'on souhaite mesurer la position du minimum de Cooper dans le spectre harmonique. Nous avons réalisé une simulation afin de montrer l'effet que peut avoir l'ordre 2 du réseau sur le spectre. Les résultats de cette simulation sont représentés sur la figure 2.9(a).

Cette simulation prend en compte le recouvrement des ordres 1 et 2 sur les galettes de microcanaux. L'ordre 1, représenté en bleu, est l'image du spectre réel. Pour plus de lisibilité, on ne représente pas les différentes harmoniques mais seulement l'enveloppe du spectre. Le spectre possède, dans la région du plateau, un minimum à 52 eV, d'amplitude un ordre de grandeur, et de largeur comparable à celle du spectre de la figure 2.8. Les conditions de génération sont supposées telles que la coupure est à 120 eV (définie comme la position pour laquelle le spectre harmonique est diminué de 2 ordres de grandeur par rapport au plateau).

A ce spectre, on rajoute la contribution de l'ordre 2 du réseau (en vert). Son amplitude est réduite de 20% par rapport à l'ordre 1 : en effet, l'efficacité relative entre les deux ordres est d'environ 10% ([Edelstein 84]) et le spectre du deuxième ordre à une densité de photon par pixel deux fois plus importante que celle du premier ordre.

Ces deux signaux sont sommés sur le détecteur pour donner le signal total (en rouge). On voit que le signal mesuré est déformé par rapport au spectre réel. Notamment, l'amplitude du minimum dans le spectre est légèrement plus faible et surtout sa position est décalée de 4.2 eV. Ce décalage s'explique par le fait qu'autour de la position de 52 eV sur le détecteur, le signal à l'ordre 1 et celui à l'ordre 2 sont du même ordre de grandeur : en déplaçant la coupure vers les énergies élevées, on vient « combler » le minimum dans le spectre par la gauche, décalant ainsi artificiellement la position du minimum vers les énergies élevées.

Nous avons mesuré ce décalage expérimentalement. La figure 2.9(b) montre un spectre généré dans l'argon sans filtrage par le filtre d'aluminium. Le décalage observé est de près de 10 eV (soit bien plus que ce que prévoient nos simulations). Comme prévu par les simulations, la position du minimum mesuré augmente lorsque l'énergie de génération augmente.

2.2.4 Dépendance de la position du minimum en fonction des paramètres expérimentaux

La présence du minimum dans le spectre peut avoir deux origines. A priori, la présence du minimum est dû à un effet structurel : le minimum de Cooper est dû au recouvrement des ondes de diffusion d sur l'onde initiale p , ces différentes fonctions étant imposées par la structure électronique, et notamment par le potentiel modèle dans nos simulations. Cependant, la génération d'harmoniques d'ordre élevé est un processus en champ fort, et les effets de ce champ fort pourraient avoir une incidence sur le minimum de Cooper observé.

2.2.4.1 Variation de l'énergie par impulsion

En tournant la pellicule en nitrocellulose, on peut faire varier l'énergie par impulsion en entrée de chambre de génération, tout en gardant identiques les conditions de focalisation dans la cellule de gaz (déterminées par la dimension transverse du faisceau et la position du foyer par rapport à la cellule). La figure 2.10 présente différents spectres enregistrés avec une longueur d'onde de 1830 nm pour des énergies par impulsion allant de 400 à 600 μJ environ. Grâce à la mesure de la coupure (prise en retirant le filtre d'aluminium), nous avons pu estimer que l'éclairement de génération a varié sur ces mesures entre 7×10^{13} et $11 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

La figure 2.11 représente la position mesurée du minimum en fonction de l'énergie par impulsion. Afin de repérer la position du minimum avec plus de précision, nous avons effectué un lissage gaussien du signal (représenté en trait pointillé sur la figure 2.10). Nous estimons l'incertitude sur la mesure de la position du minimum à environ $\pm 1.4 \text{ eV}$, qui est l'écart entre deux harmoniques impaires à 1830 nm ($\hbar\omega_{1830} \approx 0.7 \text{ eV}$). A ces incertitudes près, la position du minimum ne semble pas varier, et on trouve une position moyenne du minimum à 53.8 eV, avec une déviation standard de $\pm 0.6 \text{ eV}$. Cette mesure est en accord avec les mesures de [Wörner 09], qui trouve le minimum à $53 \pm 3 \text{ eV}$ pour des éclairements bien supérieurs à ceux que nous avons utilisés (entre 2.5 et $3.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$).

Lors d'une première campagne expérimentale, nous avons mesuré la position du minimum en fonction de l'éclairement de génération sans filtrer le deuxième ordre de diffraction du réseau. Les résultats de cette campagne sont représentés sur la figure 2.12. Pour des éclairements faibles (en dessous de $7.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), on retrouve une position du minimum qui ne varie pas, avec une position moyenne à 53.3 eV. Au dessus de cet éclairement, la position du minimum varie linéairement avec l'éclairement. Cet effet est dû à l'apparition de la coupure diffractée à l'ordre 2 par le réseau, qui vient combler le minimum de Cooper et décaler artificiellement ce minimum. Cette interprétation est confirmée en regardant la position calculée de la coupure à l'ordre 2 en fonction de l'éclairement (représentée en ligne pointillée rouge sur la figure 2.12), qui varie également linéairement en fonction de l'éclairement, avec une pente identique à celle observée pour le déplacement du minimum.

2.2.4.2 Modification des conditions de focalisation

Afin d'étudier l'effet éventuel des conditions d'accord de phase sur la position du minimum, nous avons fait varier les conditions de focalisation des impulsions dans le milieu générateur, en fixant la longueur d'onde de génération à 1830 nm.

Nous avons tout d'abord fait varier la taille du faisceau de génération, en installant un iris de diamètre réglable avant le miroir de focalisation. Ainsi, on peut faire varier au foyer la taille du rayon de ceinture (*waist* en anglais) w_0 , dont la valeur pour un faisceau gaussien est donnée par la formule :

$$w_0 = \frac{2\lambda f}{\pi\Phi} \quad (2.32)$$

avec f la focale du miroir sphérique et Φ le diamètre de l'iris. Le mode spatial des impulsions en sortie de TOPAS étant très dégradé par rapport à un mode gaussien, il est assez

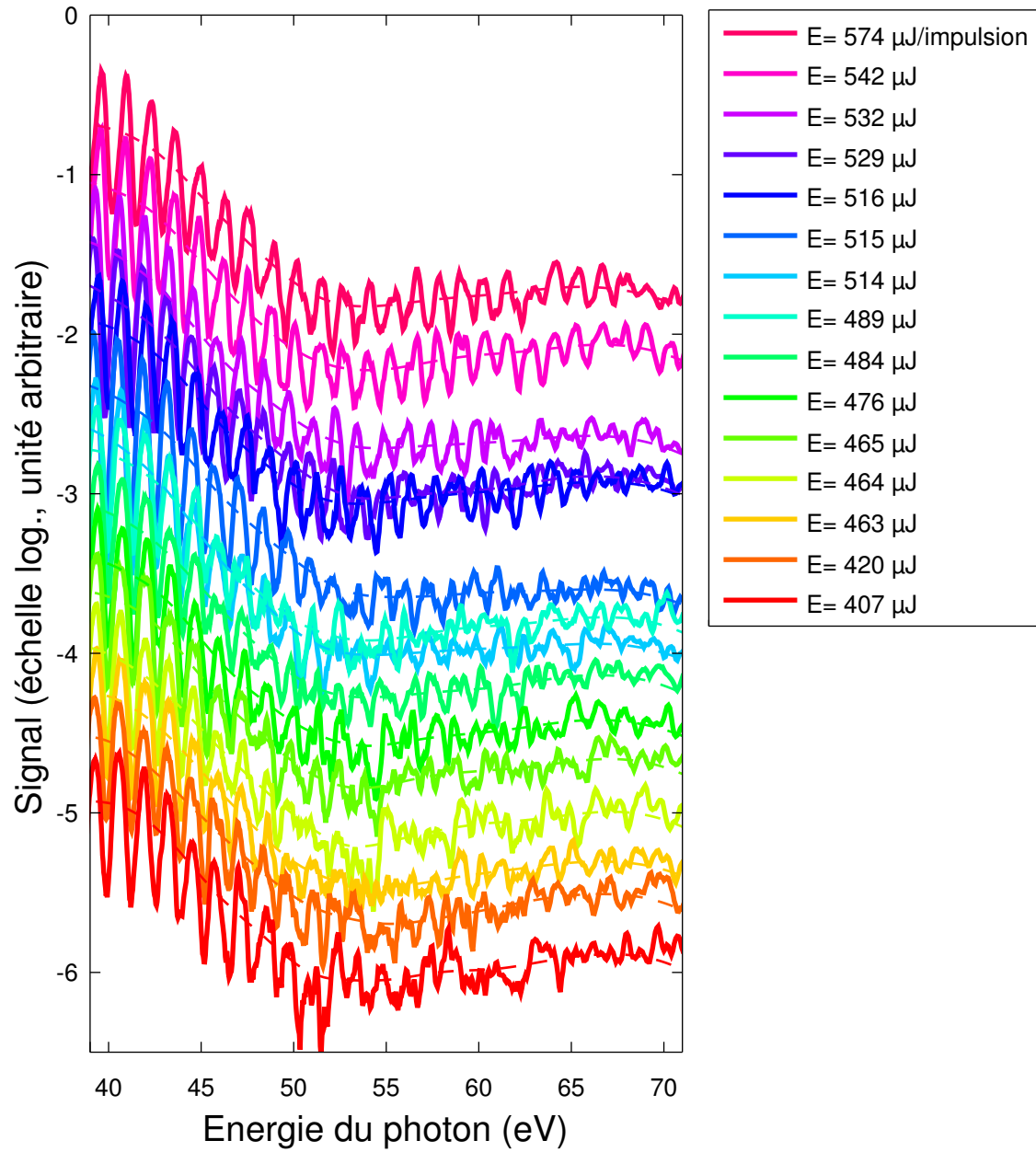


FIGURE 2.10 – Spectres générés dans l'argon à 1830 nm (trait plein) et leurs lissages gaussiens, pour des énergies par impulsions variant entre 400 et 600 μJ . Pour plus de visibilité, les spectres ont été décalés verticalement.

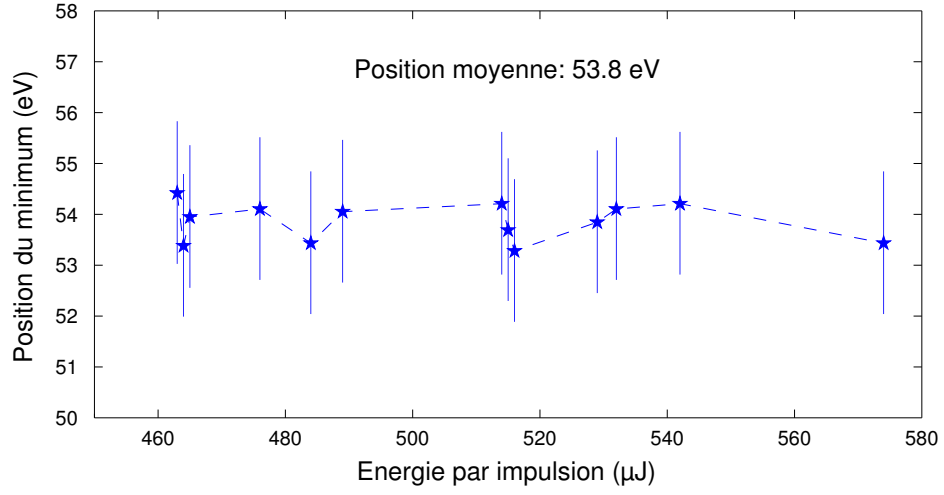


FIGURE 2.11 – Position du minimum dans le spectre harmonique en fonction de l'énergie par impulsion.

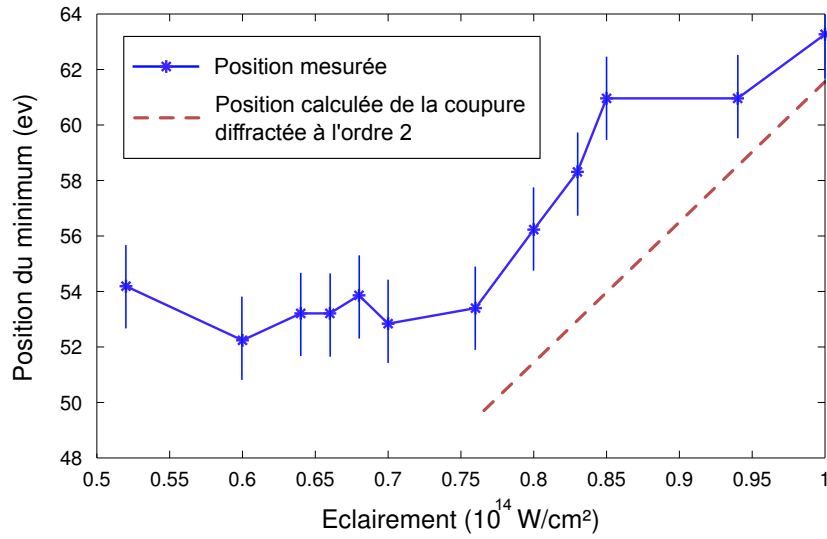
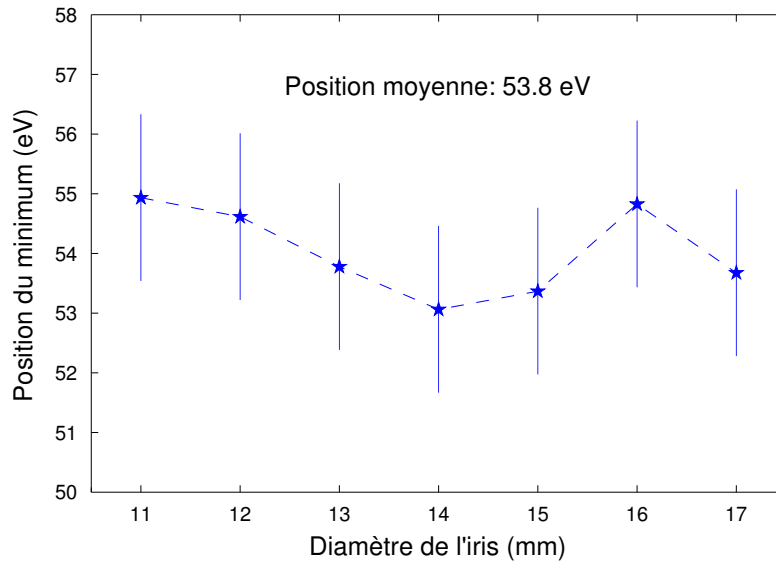
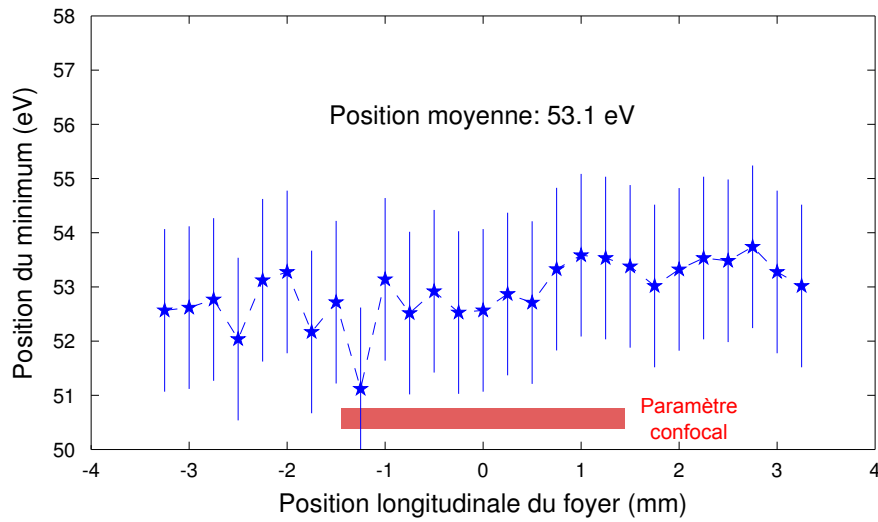


FIGURE 2.12 – Position du minimum dans le spectre harmonique en fonction de l'éclairement, sans le filtrage du second ordre de diffraction.



(a) Position du minimum dans le spectre harmonique en fonction du diamètre du faisceau.



(b) Position du minimum dans le spectre harmonique en fonction de la position du foyer. En rouge, on représente la zone correspondant au paramètre confocal.

FIGURE 2.13 – Variation de la position du minimum en fonction des paramètres de focalisation du faisceau générateur.

difficile d'estimer quantitativement la taille du *waist* avec cette formule, mais la diminution de w_0 lorsque Φ augmente reste vérifiée. La figure 2.13(a) représente la position du minimum en fonction de l'ouverture du faisceau. Aux incertitudes expérimentales près, on n'observe pas de variation de la position du minimum, on retrouve la même valeur moyenne que précédemment, à savoir 53.8 eV, avec une déviation standard de 0.8 eV.

Le miroir de focalisation étant installé sur une platine de translation, nous avons fait varier la position du foyer par rapport à la cellule de gaz (foyer avant ou après la cellule). Le foyer a été déplacé sur une distance de plus de 6 mm. Cette distance est à comparer avec le paramètre confocal b , donné par :

$$b = \frac{2\lambda f^2}{\pi(\Phi/2)^2} \approx 2.9 \text{ mm} \quad (2.33)$$

pour un faisceau de longueur d'onde 1800 nm, avec une focale de 37.5 cm et un diamètre de faisceau de 15 mm.

A nouveau, on n'observe pas de variation significative de la position du minimum en fonction de la position longitudinale du foyer. Cependant la position moyenne du minimum est obtenue à 53.1 eV, avec un écart type de 0.7 eV. Sur cette série de mesures, on semble observer un décalage systématique de la position du minimum par rapport aux mesures précédentes. Ce décalage pourrait être dû à une mauvaise calibration du spectromètre sur cette série de mesures (en raison d'un décalage entre la longueur d'onde commandée en sortie du TOPAS et la longueur d'onde effective).

2.2.4.3 Modification de la longueur d'onde de génération

L'utilisation du TOPAS nous permet de changer la longueur d'onde des impulsions de génération. Nous avons mesuré la position du minimum pour des longueurs d'onde comprises entre 1800 et 2000 nm, en maximisant l'énergie en sortie de TOPAS (la pellicule en nitrocellulose étant alors enlevée). Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 2.14.

Il est à noter que l'enregistrement des spectres s'est effectué dans des conditions assez défavorables pour les longueurs d'onde supérieures à 1850 nm, en raison de la bande de transmission du miroir dichroïque (utilisé pour la séparation entre le signal et l'idler) maximale entre 1600 et 1850 nm. De plus, lors de cette campagne expérimentale, les cristaux du TOPAS étaient désalignés, et il y avait donc un écart potentiellement important entre la longueur d'onde commandée et la longueur d'onde réelle en sortie du TOPAS.

Aux incertitudes de mesures près, le minimum ne semble pas se déplacer lorsqu'on change la longueur d'onde de génération. Cependant, au dessus de 1860 nm commandée, les spectres ont des niveaux de signal très faibles, et le repérage du minimum présente des incertitudes plus importantes (jusqu'à ± 2.5 eV). De nouvelles acquisitions, en utilisant un miroir dichroïque large bande en sortie de TOPAS, permettraient d'obtenir des spectres moins bruités et donc des mesures plus précises.

2.2.4.4 Modification de la pression dans la cellule de gaz

Lorsque la densité du milieu générateur augmente, on peut avoir des phénomènes collectifs qui entrent en jeu, et notamment la réabsorption du rayonnement émis au début

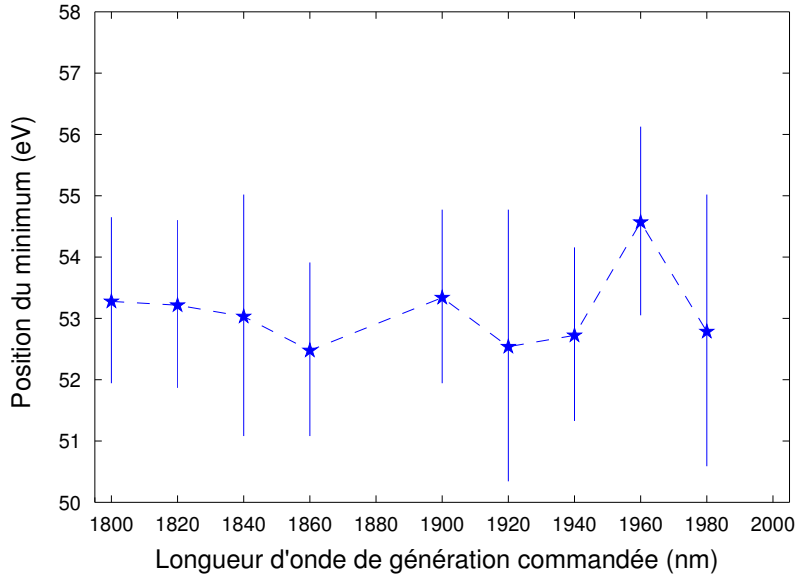


FIGURE 2.14 – Position du minimum dans le spectre harmonique en fonction de la longueur d'onde de génération.

de la cellule (du côté du miroir de focalisation) par le gaz en aval (du côté du spectromètre harmonique) ou la modification des conditions d'accord de phase (voir section 1.1.3).

Pour vérifier que des effets de densité ne perturbaient pas nos mesures, nous avons fait varier la pression dans la cellule de gaz de plus d'un ordre de grandeur. Pour cela, nous nous sommes basés sur la pression résiduelle dans la chambre de génération, que nous avons fait varier entre 1.4×10^{-3} à 2.0×10^{-2} mbar, sans observer de modification dans la forme du spectre.

2.2.4.5 Bilan des résultats expérimentaux

Les mesures que nous avons effectuées permettent de mettre en évidence la non dépendance de la position du minimum de Cooper en génération d'harmoniques vis-à-vis des conditions expérimentales. Les mesures présentées en faisant varier l'éclairement de génération, pour lesquelles les autres paramètres de génération étaient optimisés et qui sont les moins bruitées, montrent un minimum à $53.8 \text{ eV} \pm 0.7 \text{ eV}$.

Sur toutes les données recueillies, que ce soit dans notre groupe ou dans des groupes extérieurs, on note un décalage systématique de la position du minimum par rapport aux mesures de section efficace de photoionisation, où le minimum est observé entre 48 et 49 eV. Les calculs de la section efficace de photoionisation présentés dans la partie 2.1 reproduisent correctement les résultats expérimentaux¹⁰. Nous avons donc adapté ces calculs afin de reproduire les résultats obtenus en génération d'harmoniques et de comprendre le décalage de position entre le minimum en photoionisation et celui en génération d'harmoniques.

10. A l'exception de la région des faibles énergies (inférieures à 30 eV), mais qui ne recouvre pas la zone de détection du minimum de Cooper.

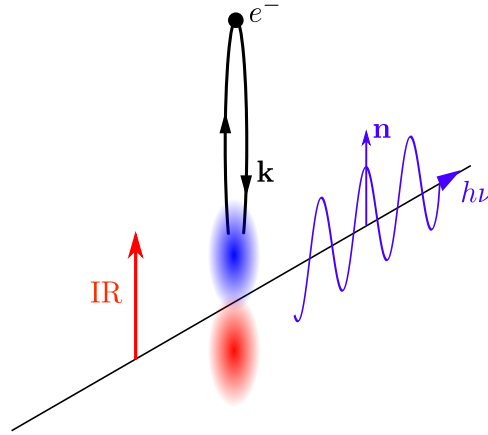


FIGURE 2.15 – Ionisation tunnel lors de la génération d’harmoniques : le champ infrarouge, en imposant la direction du tunnel, va sélectionner l’axe de quantification auquel seront parallèles la trajectoire électronique et l’axe de polarisation du photon émis.

2.2.5 Photoionisation et génération d’harmoniques

2.2.5.1 Différence sur les grandeurs mesurées

Si les dipôles de photoionisation et photorecombinaison sont conjugués l’un de l’autre, les mesures de génération d’harmoniques et de photoionisation présentent des différences notables pour ce qui est de la grandeur mesurée.

Dans le cas de la photoionisation, un photon XUV vient ioniser une orbitale atomique orientée aléatoirement par rapport à l’axe de polarisation de la source, et les photoélectrons (ou photoions) sont collectés dans toutes les directions de l’espace.

Dans le cas de la génération d’harmoniques, cette isotropie de l’espace est brisée par le champ laser de génération. L’ionisation tunnel va en effet sélectionner un axe de quantification, parallèle à l’axe d’oscillation du champ électrique et donc ainsi sélectionner l’axe de quantification de l’orbitale atomique. Cette sélectivité de l’orbitale par l’ionisation tunnel a récemment été reportée par différentes expériences ([Young 06, Loh 07, Shafr 09]). L’électron va ensuite être accéléré et se recombiner sur l’orbitale atomique en gardant une trajectoire parallèle à l’axe de polarisation du laser, et donc parallèle à l’axe de quantification sélectionné (voir figure 2.15). Par considération de symétrie, le photon XUV émis sera polarisé selon cet axe.

Contrairement aux expériences de photoionisation, où la section efficace totale de photoionisation intègre toutes les orientations possibles des vecteur $\mathbf{k}$ et $\mathbf{n}$, il convient donc pour le signal harmonique de prendre en compte l’élément de matrice dipolaire électrique calculé uniquement pour des vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{n}$ parallèles entre eux et à l’orbitale atomique de l’argon.

2.2.5.2 Dipôle de photorecombinaison

Le dipôle de photorecombinaison harmonique s’obtient donc en prenant, dans la formule 2.27, les directions des vecteur $\mathbf{k}$ et $\mathbf{n}$ parallèles à l’axe z de l’orbitale atomique de

l'argon, soit $\theta_n = \theta_k = 0$. On obtient alors :

$$d_h = \frac{1}{k\sqrt{12\pi}} [I_{k,0} \exp(i\delta_{k,0}) - 2I_{k,2} \exp(i\delta_{k,2})] \quad (2.34)$$

Au contraire de l'expression 2.29, les termes de phase $\delta_{k,0}$ et $\delta_{k,2}$ sont présents dans l'expression du dipôle harmonique, et nous avons une somme cohérente entre les deux contributions $p \rightarrow s$ et $p \rightarrow d$.

La figure 2.16 présente le résultat du calcul de $|d_h|^2$ dans le modèle des ondes de diffusion et dans celui des ondes planes.

Comme pour le calcul de la section efficace totale de photoionisation, la modélisation en onde plane est clairement mise en défaut sur ces calculs. Cette modélisation prévoit un minimum à 21.3 eV, et dont l'amplitude est bien plus prononcée que ce qui est observé expérimentalement.

Pour ce qui est de la modélisation en ondes de diffusion, la courbe de $|d_h|^2$ présente un minimum pour une énergie de photon émis de 51.6 eV. Le profil de $|d_h|^2$ est très semblable au profil du spectre harmonique pour ce qui est de l'amplitude des modulations. La position calculée du minimum est cependant inférieure de près de 2 eV par rapport à la position mesurée.

On trouve que la position calculée du minimum de $|d_h|^2$ est décalée vers les hautes énergies par rapport au calcul de section efficace de photoionisation. Le fait de passer d'un calcul où l'on somme les contributions pour toutes les orientations possibles de $\mathbf{k}$ et $\mathbf{n}$ à un calcul différentiel où ces directions sont fixées reproduit qualitativement le décalage observé entre les expériences de photoionisation et celles de génération d'harmoniques. L'amplitude de ce décalage est néanmoins plus faible dans nos simulations (1.5 eV) que dans les expériences (plus de 4 eV).

2.2.5.3 Flux électronique

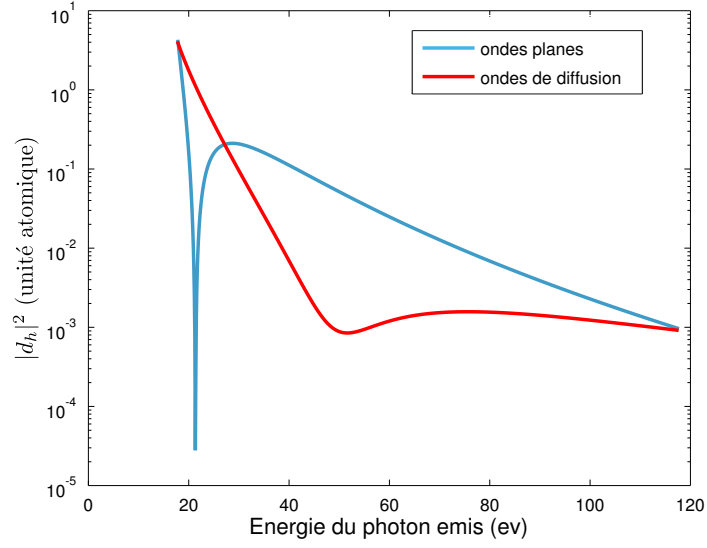
Le décalage entre la position du minimum de d_h par rapport aux spectres peut avoir différentes origines.

D'une part, elle peut venir d'une faiblesse de notre modélisation : l'utilisation d'un potentiel modèle, justifié par l'approximation du *single active electron*, montre peut-être ici ses limites, en négligeant des effets multi-électroniques. En utilisant un autre potentiel modèle (potentiel de Potvliege, [Meş 08]), les résultats obtenus sont qualitativement et quantitativement semblables. Des travaux précédents ([Le 08]), utilisant le potentiel de Tong et Lin ([Tong 05]), ont trouvé un minimum de $|d_h|^2$ à 42 eV, trop éloigné pour reproduire les expériences de génération d'harmoniques.

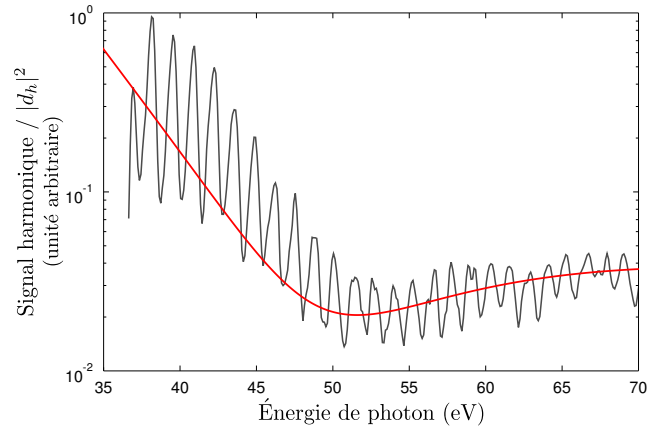
Un autre raison pourrait venir de la forme du flux électronique recombinant. En effet, comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre, le signal harmonique peut se factoriser sous la forme :

$$S(\omega) = W(\mathbf{E}, \omega) \cdot |d_{\text{rec}}(\omega)|^2 \quad (2.35)$$

Ainsi, une structure dans le flux électronique recombinant $W(\mathbf{E}, \omega)$ pourrait avoir un effet sur la position du minimum.



(a) Calcul de $|d_h|^2$ dans le cadre du modèle des ondes de diffusion (trait plein rouge) et des ondes planes (trait plein bleu)



(b) Comparaison entre $|d_h|^2$ (trait plein rouge) et un spectre harmonique de l'argon (trait plein noir)

FIGURE 2.16 – Calcul de $|d_h|^2$ et comparaison aux spectres expérimentaux.

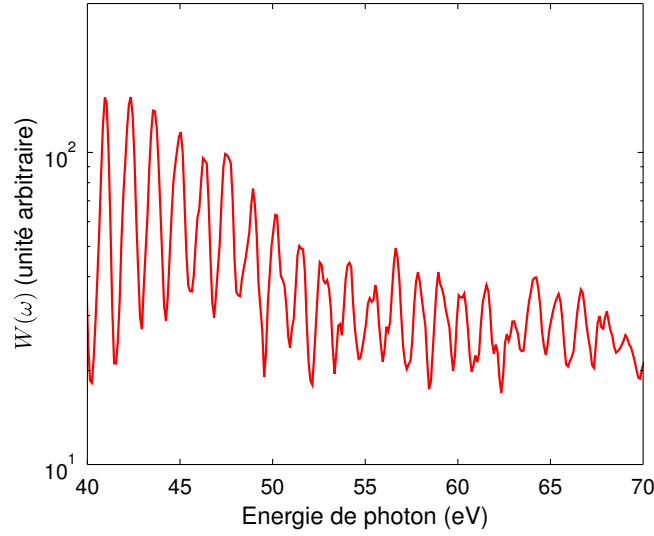


FIGURE 2.17 – Flux électronique recombinaut obtenu à partir du calcul de $|d_h|^2$ et du spectre de la figure 2.8

En divisant les spectre mesurés par la valeur calculée de $|d_h|^2$, on peut remonter à ce flux électronique. Le flux électronique correspondant au spectre de la figure 2.8 est représenté sur la figure 2.17.

Sur cette figure, on voit que le flux électronique à tendance à décroître de façon quasi-exponentielle avec l'énergie du photon harmonique. Cette décroissance n'est observée ici que sur une faible partie du spectre, loin de la coupure à plus de 100 eV. Dans [Le 09], les calculs TDSE (*Time dependent Schrödinger equation*) de $W(\mathbf{E}, \omega)$ montrent un profil plat en fonction de l'énergie de photon harmonique. La différence avec nos résultats peut provenir du fait que ces calculs prennent en compte les trajectoires courtes et longues, alors que dans nos expériences seules les trajectoires courtes sont détectées. Des simulations CTMC (*Classical trajectory Monte Carlo*, voir [Botheron 09]) sont actuellement menées par Baptiste Fabre et Bernard Pons. Les résultats préliminaires de ces simulations, qui filtrent la contribution des trajectoires longues, montrent un accord correct avec nos résultats expérimentaux.

2.3 Minimum de Cooper dans les harmoniques générées par un champ polarisé elliptiquement

Dans le cas de la génération d'harmoniques par un champ laser polarisé linéairement, la trajectoire des électrons est unidimensionnelle suivant l'axe de polarisation du laser. Comme nous l'avons vu précédemment, cela permet de simplifier considérablement l'expression de d_h , en prenant les angles θ_n et θ_k égaux à 0, ce qui permet d'obtenir la formule 2.34.

Si désormais on génère des harmoniques avec un champ polarisé elliptiquement, la trajectoire de l'électron devient bidimensionnelle, et ce dernier ne se recombine pas néces-

sairement avec un angle nul sur l'orbitale de l'argon. L'angle de recollision β entre l'orbitale et le paquet d'onde électronique intervient directement dans le calcul du dipôle de recombinaison (voir équation 2.27) et dépend, pour un éclairage laser donné, de l'ellipticité du champ générateur, de sa longueur d'onde et de l'ordre harmonique considéré.

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de l'ellipticité du champ générateur sur le spectre harmonique de l'argon autour du minimum de Cooper, que ce soit de façon expérimentale ou numérique.

2.3.1 Trajectoires électroniques classiques dans un champ elliptique

Dans cette section, afin de se référer aux équations de la section 1.1.1, les calculs seront menés dans le système d'unités internationales.

Considérons un champ générateur elliptique, de demi grand axe principal selon l'axe x , et d'ellipticité ε :

$$\mathbf{E} = E_0 \begin{pmatrix} \cos \omega_0 t \\ \varepsilon \sin \omega_0 t \end{pmatrix}_{(x,y)} \quad (2.36)$$

Si on considère la trajectoire classique d'un électron dans ce champ, les équations présentées dans la section 1.1.1 deviennent :

$$\begin{cases} \ddot{x}(t) = \alpha \cos \omega_0 t \\ \ddot{y}(t) = \varepsilon \alpha \sin \omega_0 t \end{cases} \quad (2.37)$$

avec $\alpha = -eE_0/m$. Ces équations étant découplées, nous pouvons les résoudre séparément.

Pour ce qui est de l'équation en x , sa résolution est identique à ce qui a été vu dans la section 1.1.1. En prenant comme condition initiale $x(\varphi_i) = \dot{x}(\varphi_i) = 0$ (φ_i étant la phase d'ionisation, reliée au temps d'ionisation par $\varphi_i = \omega_0 t_i$), on obtient :

$$\dot{x}(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega} (\sin \varphi - \sin \varphi_i) \quad (2.38)$$

$$x(\varphi) = \frac{\alpha}{\omega^2} (\cos \varphi_i - \cos \varphi + (\varphi_i - \varphi) \sin \varphi_i) \quad (2.39)$$

(avec $\varphi = \omega_0 t$). A partir de ces équations, on peut déterminer, pour chaque phase d'ionisation φ_i , la phase de recombinaison φ_r pour laquelle l'électron revient sur son ion parent : $x(\varphi_r) = 0$.

Pour déterminer la trajectoire selon l'axe perpendiculaire y , on utilise comme condition initiale le fait que l'électron est émis au niveau du noyau ($y(\varphi_i) = 0$) et qu'il se recombine également sur son noyau au même instant que pour la trajectoire selon x ($y(\varphi_r) = 0$). Ces conditions imposent nécessairement que la vitesse transverse de l'électron à l'ionisation $\dot{y}(\varphi_i)$ soit non nulle, et on pourra vérifier que les expressions suivantes sont solutions de l'équation différentielle en y avec ces conditions initiales :

$$\dot{y}(\varphi) = \frac{\varepsilon \alpha}{\omega} \left(\frac{\sin \varphi_r - \sin \varphi_i}{\varphi_r - \varphi_i} - \cos \varphi \right) \quad (2.40)$$

$$y(\varphi) = \frac{\varepsilon \alpha}{\omega^2} \left(\frac{\sin \varphi_r - \sin \varphi_i}{\varphi_r - \varphi_i} (\varphi - \varphi_i) + (\sin \varphi_i - \sin \varphi) \right) \quad (2.41)$$

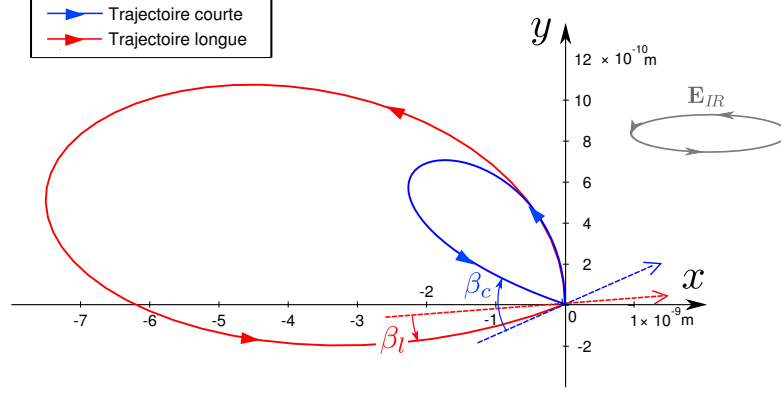


FIGURE 2.18 – Trajectoires électroniques correspondant à l’harmonique 111 du fondamental à 1800 nm ($h\nu \approx 75$ eV), pour un éclairement de 1×10^{14} W/cm² et une ellipticité de 0.2 (champ représenté en grisé). En ligne pointillée, la direction du champ à l’instant d’ionisation. On notera la différence entre les échelles des axes x et y . En trait plein grisé, l’état de polarisation du champ générateur.

L’acquisition d’une vitesse électronique transverse initiale non nulle est justifiée par la forme de la barrière de potentiel qui confine latéralement le paquet d’onde électronique éjecté lors de l’ionisation tunnel (avec un confinement dont la dimension caractéristique Δy est la dimension de l’orbitale ionisée) : en vertu de l’inégalité d’Heisenberg, il en résulte une distribution des moments cinétiques Δp_y centrée autour de $p_y = 0$ et vérifiant $\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$.

Comme la vitesse électronique transverse nécessaire pour avoir une recombinaison est directement proportionnelle à l’ellipticité du champ générateur, plus on augmente l’ellipticité de génération, plus la probabilité d’avoir une vitesse transverse permettant un retour sur l’ion parent ($y(\varphi_r) = 0$) va être faible (la distribution de vitesse transverse étant centrée sur 0). Cette considération permet d’expliquer la forte décroissance du signal harmonique avec l’ellipticité du champ générateur.

Sur la figure 2.18, on représente la trajectoire d’un électron soumis à un champ laser de longueur d’onde 1800 nm, un éclairement de 1×10^{14} W/cm² et une ellipticité de 0.2. Les deux courbes correspondent aux trajectoires courte et longue générant l’harmonique 111 du fondamental ($h\nu \approx 75$ eV). On peut remarquer que la trajectoire longue présente une excursion spatiale bien plus importante que la trajectoire courte. Ces deux trajectoires se recombinent sur le noyau en ayant des angles de signes opposés par rapport à l’axe x .

Par la suite, afin de comparer nos calculs avec les mesures expérimentales, on ne prendra en compte que les trajectoires courtes conduisant à l’émission d’harmoniques.

2.3.2 Calcul du dipôle de recombinaison en fonction de l’ellipticité

Afin de calculer, pour chaque énergie de photon émis et chaque valeur de l’ellipticité, la valeur du dipôle harmonique $d_{h,\epsilon} = \langle \Psi_{\mathbf{k}_\epsilon} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} | \Psi_{3,1,0} \rangle$, il faut déterminer, dans le référentiel du laboratoire, les angles :

- **du vecteur d'onde électronique $\mathbf{k}$** : la direction de $\mathbf{k}$ est donnée par la direction du vecteur vitesse de l'électron à la recombinaison, obtenue à partir des équations du mouvement classique de l'électron.
- **de l'axe de quantification de l'orbitale atomique** : cet axe est imposé par l'ionisation tunnel. Si on considère que ce phénomène se produit de façon adiabatique¹¹, cet axe est donné par la direction du champ électrique à l'instant d'ionisation.

A partir de ces angles, on peut remonter à l'angle relatif β que fait le vecteur $\mathbf{k}$ avec l'orbitale atomique (voir figure 2.18).

Dans le cas de la génération d'harmoniques par un champ polarisé linéairement, le champ harmonique se doit, pour des raisons de symétrie, d'être polarisé parallèlement au champ laser (voir figure 2.15). Ici, la symétrie du milieu est brisée par l'ellipticité du champ générateur et le champ harmonique possède un état de polarisation a priori quelconque. Pour déterminer le dipôle harmonique total d_h , on doit donc calculer les deux composantes d_x (selon le demi grand axe principal du champ générateur) et d_y du dipôle de recombinaison. Le calcul de ces deux composantes, permettant de remonter à $|d_h|^2 = |d_x + d_y|^2$, est réalisé en utilisant la formule 2.27, pour chaque ellipticité et chaque énergie de photon émis, en utilisant l'angle β trouvé à partir des trajectoires classiques et en prenant $\mathbf{n}$ parallèle à l'axe x ou y . Le résultat de ces calculs est donné sur la figure 2.19, pour un champ générateur de longueur d'onde 1900 nm et un éclairement de 1×10^{14} W/cm².

Sur le calcul de $|d_x|$, on retrouve un minimum autour de 51.5 eV dont la position ne varie pas avec l'ellipticité du champ générateur. La modulation de $|d_x|$ autour du minimum semble légèrement s'élargir en augmentant l'ellipticité. Pour ce qui est de $|d_y|$, pour une énergie de photon harmonique donnée, la valeur de $|d_y|$ part de 0 pour une ellipticité nulle en augmentant avec l'ellipticité du champ. Au fur et à mesure que l'on augmente cette ellipticité, on voit apparaître un minimum autour de 45 eV.

Pour $|d_h|^2$, la position du minimum (trouvée à 51.6 eV pour une ellipticité nulle) ne varie pas en utilisant un champ générateur elliptique. Cependant, on observe comme pour $|d_x|$ un élargissement du minimum lorsque qu'on augmente l'ellipticité du champ générateur. La pente moyenne des courbes iso-intensités autour du minimum est d'environ 150 meV par pourcent d'ellipticité.

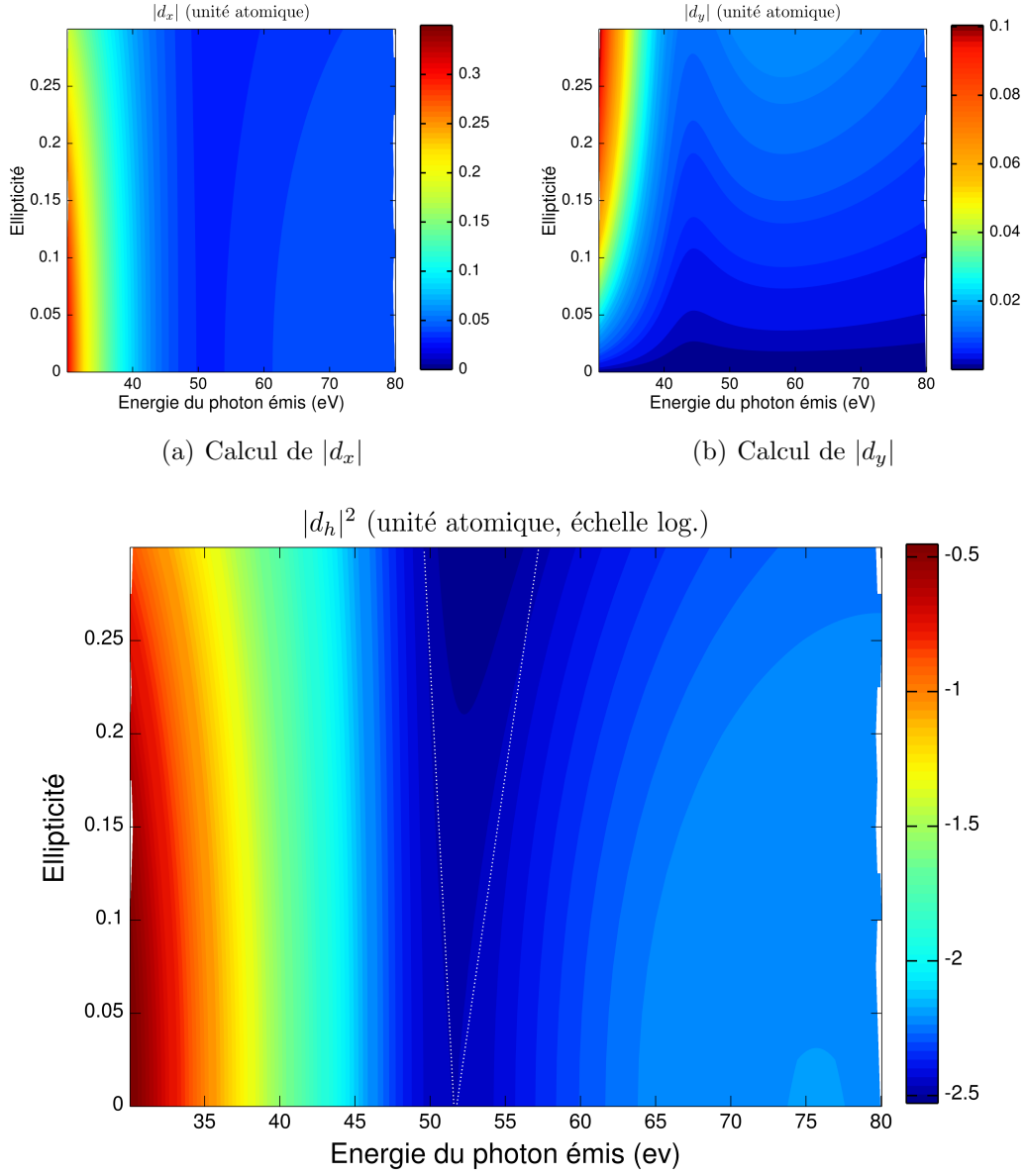
Le signal harmonique étant directement proportionnel à $|d_h|^2$, cet élargissement calculé du minimum devrait pouvoir s'observer dans les spectres de l'argon.

2.3.3 Minimum de Cooper en champ elliptique

2.3.3.1 Variation du signal harmonique avec l'ellipticité

Le montage expérimental est le même que celui présenté sur la figure 2.5, auquel on ajoute une lame demi onde (ordre 0) suivie d'une lame quart d'onde (ordre 0) sur le trajet des impulsions de génération. Initialement, les axes propres de ces lames sont alignés selon l'axe de polarisation des impulsions. Dans cette configuration, les impulsions sont toujours

11. cette approximation est d'autant plus valable que l'on considère des champs infrarouge à grandes longueurs d'onde, et donc avec une oscillation du champ de plus faible fréquence par rapport aux expériences réalisées à partir de sources Ti :Sapph.



(c) Calcul de $|d_h|^2 = |d_x + d_y|^2$. En ligne pointillée blanche sont représentées les pentes moyennes des courbes d'iso-intensité autour du minimum de Cooper.

FIGURE 2.19 – Calcul du dipôle de recombinaison harmonique $|d_h|^2$, ainsi que des composantes $|d_x|$ et $|d_y|$ en fonction de l'énergie du photon harmonique et de l'ellipticité du champ générateur.

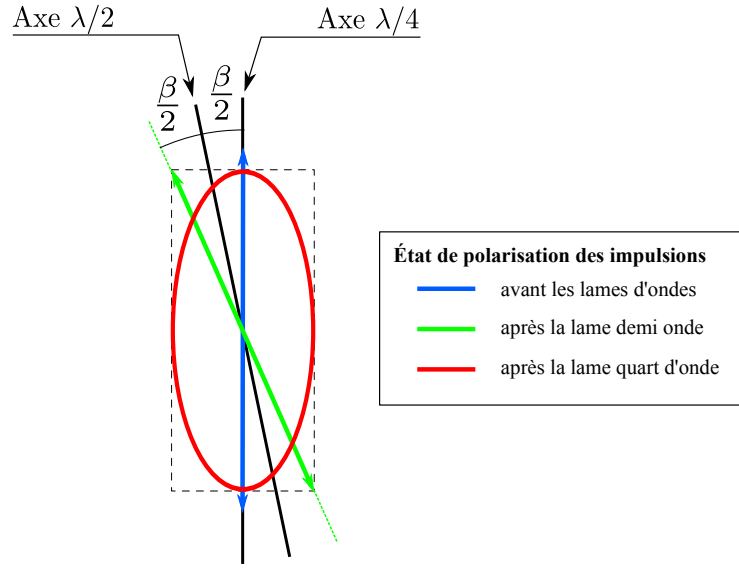


FIGURE 2.20 – Modification de l'état de polarisation de l'impulsion de génération par la combinaison d'une lame demi onde et d'une lame quart d'onde.

polarisées linéairement, mais on peut contrôler l'ellipticité de ces impulsions en tournant l'axe de la lame demi onde d'un angle $\beta/2$ (voir figure 2.20) :

- en sortie de la demi-onde, l'impulsion est polarisée linéairement et son axe de polarisation a tourné d'un angle β .
- en sortie de la quart-d'onde, l'impulsion présente une ellipticité de $\varepsilon = \tan \beta$ (pour β compris entre $-\pi/4$ et $\pi/4$), son demi-grand axe principal étant parallèle à l'axe de polarisation des impulsions initiales.

L'intérêt d'utiliser une combinaison de deux lames plutôt qu'une unique lame quart-d'onde est que la direction du grand axe de l'ellipse du champ reste fixe dans le référentiel du laboratoire. Selon que l'on aligne initialement l'axe rapide ou l'axe lent des lames sur l'axe de polarisation des impulsions initiales, l'impulsion sera elliptique droite ou gauche en sortie du dispositif. Dans les mesures que nous présentons dans cette section, nous n'avons pas déterminé ces axes et nous connaissons pas le signe de l'ellipticité.

Comme expliqué dans la partie 2.3.1, le signal harmonique décroît très vite avec l'ellipticité du champ générateur. La figure 2.21 montre la décroissance du signal harmonique avec l'ellipticité ε du champ de génération, de longueur d'onde 1890 nm. Le signal suit une courbe gaussienne, de la forme :

$$S_{n.h\omega}(\varepsilon) = S_{n.h\omega}(0) \exp(-\xi\varepsilon^2) \quad (2.42)$$

Pour les harmoniques présentées sur la figure 2.21 (qui se trouvent en dessous du minimum de Cooper), la valeur du coefficient ξ est sensiblement constante, avec une valeur d'environ d'environ 105. Cette valeur varie peu sur les harmoniques d'ordres supérieurs. Au dessus d'une ellipticité de ± 0.2 , le signal harmonique devient trop faible pour être détecté.

En pratique, la courbe 2.21 permet également de vérifier l'alignement des lames demi onde et quart d'onde.

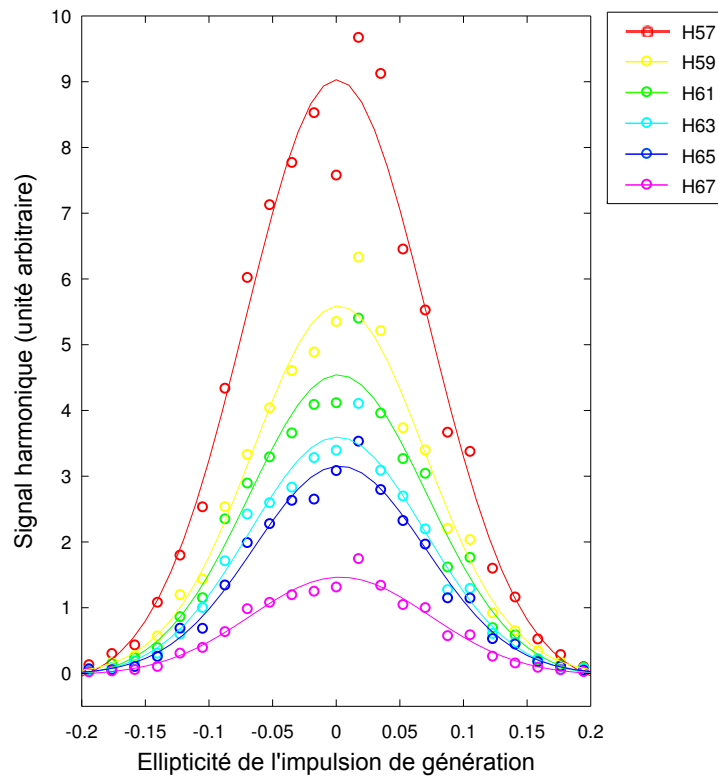


FIGURE 2.21 – Variation du signal harmonique dans l'argon avec l'ellipticité des impulsions de génération, pour les harmoniques 57 à 67 du fondamental à 1890 nm (soit des énergies de 37 à 44 eV). Les mesures correspondent aux cercles, les lignes pleines correspondent à l'ajustement de courbe par une fonction gaussienne.

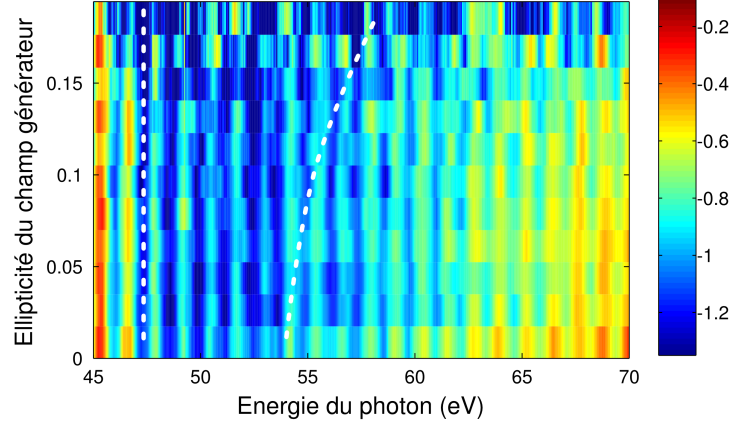


FIGURE 2.22 – Variation du spectre harmonique avec l'ellipticité du champ générateur.

2.3.3.2 Modification du spectre harmonique avec l'ellipticité

Sur la figure 2.22, on représente l'évolution du spectre harmonique avec l'ellipticité du champ générateur. Pour chaque ellipticité, le spectre a été normalisé (en fixant la valeur maximale du signal à 1).

Sur cette figure, on semble déceler un élargissement du minimum (visualisé par les lignes pointillées blanches, avec une pente moyenne d'environ 200 meV par pourcent d'ellipticité), qui confirmerait les résultats de nos simulations. Cet élargissement est cependant minime, et est difficilement discernable des fluctuations du système (notamment de l'énergie par impulsion en sortie du TOPAS).

Afin de mieux distinguer un élargissement du minimum de Cooper, il faudrait pouvoir générer des spectres harmoniques avec une ellipticité supérieure à 0.2, en diminuant la longueur d'onde de génération par exemple (plus la longueur d'onde de génération est élevée, plus la trajectoire de l'électron ionisé par effet tunnel est étalée, ce qui rend moins probable la recombinaison). Pour cela, une possibilité serait d'utiliser non pas l'idler mais le signal en sortie de TOPAS, avec une longueur d'onde de génération autour de 1200 nm. Cette solution permettrait d'avoir des spectres harmoniques avec un meilleur rapport signal sur bruit malgré une plus forte ellipticité, tout en ayant une coupure au dessus du minimum de Cooper (à 1200 nm, la coupure obtenue pour un éclairage correspondant à l'éclairage de suppression de barrière pour l'argon est à environ 120 eV).

2.4 Conclusion

Le minimum de Cooper en photoionisation pour l'argon provient du recouvrement entre la fonction d'onde ionisée (de parité p) et la fonction d'onde de parité d du photoélectron émis. La génération d'harmoniques d'ordre élevé, qui contient le processus inverse de la photoionisation (recombinaison d'un électron et émission d'un photon), va encoder ce minimum structurel qui se traduit par une baisse de l'efficacité de génération. La génération d'harmoniques, de part la nature même de son processus, permet donc d'accéder à des informations structurales du milieu générateur. Ici, la présence du minimum est due

à la forme des fonctions d'onde liées et du continuum de l'argon, qui sont elles-mêmes déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger contenant le potentiel coulombien.

Expérimentalement, nous avons pu tirer parti de l'utilisation du TOPAS comme source d'impulsions de génération. L'utilisation d'une source à grande longueur d'onde permet d'étendre la coupure, tout en gardant un éclaircissement relativement faible par rapport à l'intensité de saturation de l'argon. Le minimum de Cooper se trouve alors dans le plateau harmonique, où l'efficacité de génération est sensiblement constante et où l'on s'affranchit de la décroissance normale du signal à la coupure, qui pourrait perturber l'observation du minimum. Cette source nous permet aussi d'avoir des harmoniques moins espacées énergétiquement, et donc un échantillonnage plus fin autour du minimum, permettant la détermination de sa position avec une meilleure précision. Afin d'étudier les propriétés structurales ou dynamiques de molécules complexes par génération d'harmoniques d'ordre élevé, de plus en plus de groupes se tournent vers des impulsions à grande longueur d'onde, généralement basée sur des sources OPA injectées par des lasers Ti :Saph.

Le décalage entre le minimum de Cooper en photoionisation et celui en génération d'harmoniques n'est pas un effet dû au champ laser ou à la propagation, car il ne varie pas lorsque l'on fait varier l'éclaircissement, la longueur d'onde, les conditions de focalisation ou la densité du milieu générateur. Deux phénomènes sont responsables de ce décalage :

- Les mesures de photoionisation sont des mesures intégrées angulairement, alors que dans la génération d'harmonique, les angles des photoélectrons et de polarisation des photons émis sont fixés par le champ de génération.
- Le flux électronique recombinant n'est pas constant avec l'énergie du photon émis, ce qui introduit un décalage du minimum entre le dipôle harmonique $|d_h|^2$ et le spectre harmonique.

Les simulations que nous avons réalisées parviennent à reproduire de façon satisfaisante les expériences de photoionisation et de génération d'harmoniques, à condition d'utiliser une modélisation en ondes de diffusion du paquet d'onde électronique à la photoionisation/photorecombinaison prenant en compte l'effet du potentiel coulombien. La modélisation du paquet d'onde électronique en onde plane est ici clairement mise en défaut, et ne parvient à reproduire les expériences ni qualitativement, ni quantitativement. Ces simulations montrent que la structure du paquet d'onde électronique, imposée par le potentiel atomique ou moléculaire vu par ce paquet d'onde, doit être prise en compte. La modélisation en ondes planes, si elle peut permettre de remonter à des ordres de grandeurs ou à des explications intuitives, se révèle insuffisante si l'on souhaite une description fine des processus de génération d'harmoniques.

Chapitre 3

Etude en polarisation des harmoniques générées dans l'argon par un champ elliptique

Depuis la découverte du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé, de très nombreuses études ont permis de caractériser ce rayonnement en amplitude et en phase. Ces mesures ont servi de références auxquelles se sont confrontées les différentes explications théoriques du processus, et ont permis de valider la modélisation en trois étapes présentées dans le chapitre 1.

Un rayonnement lumineux est caractérisé par son amplitude, sa phase, mais également par son état de polarisation, dont la mesure peut également servir de test de validité des modélisations théoriques. De plus, dans le cadre des expériences de spectroscopie ENLOS, la mesure d'une nouvelle observable (en plus de l'amplitude et de la phase du rayonnement harmonique) nous permet *a priori* d'avoir une compréhension plus fine des processus intervenant dans le milieu de génération.

Nous avons voulu mesurer cet état de polarisation dans un système simple, l'argon, afin d'y confronter la modélisation présentée dans le chapitre précédent. Comme cela a été évoqué dans ce chapitre, par raison de symétrie, le champ harmonique généré par un champ polarisé linéairement est nécessairement polarisé linéairement, parallèlement à l'axe de polarisation du champ générateur. Afin de modifier cet état de polarisation, nous avons utilisé des impulsions de génération polarisées elliptiquement.

Des études précédentes ont mesuré une déviation de l'axe de polarisation du rayonnement harmonique lorsque le champ de génération est elliptique ([Schulze 98, Weihe 95]), ainsi qu'une ellipticité du champ harmonique ([Antoine 97]) pouvant atteindre 0.4 dans l'argon. Pour les mesures que nous présentons dans ce chapitre, nous avons en plus sélectionné des conditions d'accord de phase permettant de mesurer la contribution des trajectoires courtes et des trajectoires longues.

Dans une première partie, nous expliquerons le principe de la mesure de l'état de polarisation du champ harmonique. Cette mesure nécessite l'utilisation d'un polariseur, fonctionnant dans le VUV/XUV. Dans cette région du spectre, les optiques en transmission sont généralement complètement absorbantes. Nous verrons donc quels moyens nous avons mis en oeuvre expérimentalement pour effectuer cette mesure.

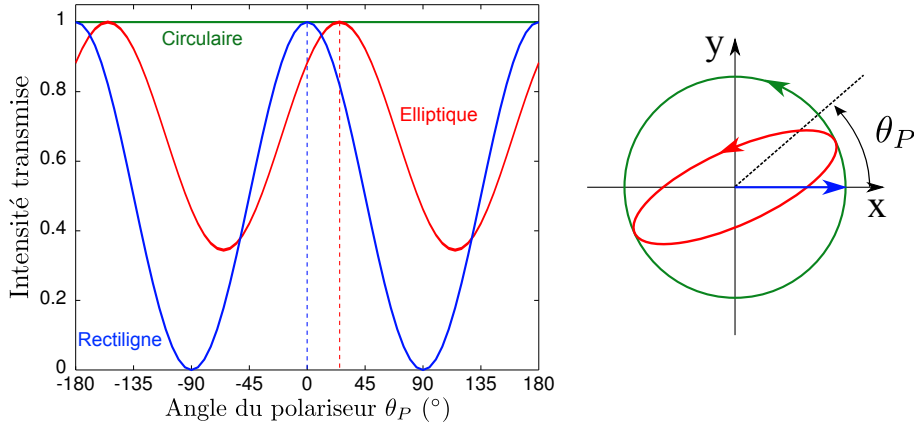


FIGURE 3.1 – Intensité normalisée transmise par un polariseur en fonction de l'état de polarisation.

Dans une seconde partie, nous effectuerons la mesure de l'état de polarisation des harmoniques générées dans l'argon, pour les trajectoires courtes et les trajectoires longues. Cette mesure sera comparée à des simulations utilisant la modélisation en ondes de diffusion ou la modélisation en ondes planes pour le paquet d'onde électronique recombinaut, que nous avons déjà mises en oeuvre dans le chapitre précédent sur le minimum de Cooper.

3.1 Mesure de la polarisation des harmoniques d'ordre élevé

L'état de polarisation d'un rayonnement lumineux est donné par son ellipticité ε , sa direction de polarisation et son degré de polarisation ¹².

3.1.1 Loi de Malus

La loi de Malus stipule que, pour un rayonnement polarisé linéairement et d'intensité I_0 , l'intensité transmise par un polariseur dont l'axe fait un angle θ avec l'angle de polarisation du rayonnement vaut :

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta \quad (3.1)$$

En enregistrant l'intensité transmise par le polariseur en fonction de l'angle θ , on obtient donc une modulation, dont la position des maxima donne la direction de polarisation du rayonnement incident dans le référentiel du laboratoire (dans lequel on repère l'angle θ).

Dans le cas d'une onde polarisée de façon quelconque, on peut écrire son amplitude :

$$\mathbf{E}(t) = \begin{cases} E_x \cos \omega t \\ \pm \varepsilon E_x \sin \omega t \end{cases} \quad (3.2)$$

12. Un rayonnement lumineux quelconque peut être décomposé, de façon unique, en une composante polarisée et une composante dite naturelle ou non polarisée. Le degré de polarisation correspond au rapport entre l'intensité de la composante polarisée et l'intensité totale du rayonnement. Il vaut 1 pour une lumière totalement polarisée, 0 pour une lumière non polarisée

avec ε l'ellipticité du champ (nulle pour une polarisation linéaire, égale à 1 pour une polarisation circulaire) et x l'axe correspondant au grand axe de l'ellipse (ou à l'axe de polarisation pour une polarisation linéaire). Le signe $\pm$ différencie ellipticité droite ou gauche.

L'amplitude transmise par un polariseur faisant un angle θ avec l'axe x vaut :

$$E_t = E_x [\cos \theta \cos \omega t \pm \varepsilon \sin \theta \sin \omega t] \quad (3.3)$$

ce qui correspond à une intensité transmise :

$$I_t \propto \langle E_t^2 \rangle \propto \cos^2 \theta + \varepsilon^2 \sin^2 \theta = \varepsilon^2 + (1 - \varepsilon^2) \cos^2 \theta \quad (3.4)$$

Cette équation de Malus généralisée montre que dans le cas d'une polarisation elliptique d'ellipticité ε , on retrouve une modulation de signal en $\cos^2 \theta$, mais d'amplitude $(1 - \varepsilon^2)$ (dans le cas où l'intensité maximale transmise est normalisée à 1). Dans le cas d'une polarisation circulaire ($\varepsilon = 1$), l'intensité transmise ne varie pas en fonction de l'angle et pour une polarisation linéaire ($\varepsilon = 0$), on retrouve l'équation de Malus classique 3.1.

La figure 3.1 représente l'intensité transmise en sortie de polariseur pour différents états de polarisation. L'enregistrement des courbes d'intensité transmise en fonction de l'angle du polariseur nous permet de caractériser le rayonnement incident :

- la position des maxima nous donne l'orientation des axes de polarisation du champ.
- l'amplitude des oscillations nous donne l'ellipticité du champ, selon la formule :

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{I_{min}}{I_{max}}} \quad (3.5)$$

Ainsi, en traçant ces courbes de Malus, on peut caractériser l'état de polarisation du champ. Cette caractérisation n'est pourtant pas complète. La première indétermination réside dans le signe de ε qui reste inconnu. Ensuite, on ne peut savoir si le champ incident est polarisé ou s'il s'agit d'un champ partiellement polarisé, c'est à dire étant la somme d'une lumière définie en polarisation et d'une lumière dite naturelle ou non polarisée (dont l'extrémité du champ électrique se déplace de manière aléatoire). En effet, l'intensité transmise par un polariseur soumis à une onde non polarisée ne varie pas si on tourne l'axe du polariseur. Si on obtient une courbe de Malus avec un contraste différent de 1, on ne peut donc pas discerner un champ elliptique d'un champ linéaire auquel s'ajoute la contribution d'un champ non polarisé (voir figure 3.2). La valeur mesurée de l'ellipticité est donc une limite supérieure (ε_{max}) à l'ellipticité du champ (ε), ces deux grandeurs étant égales dans le cas d'un champ totalement polarisé.

Pour caractériser complètement l'état de polarisation d'un champ, il est nécessaire de disposer, en plus de polariseurs, de lames d'onde dont on connaît les axes (rapide et lent). Dans le visible et l'infrarouge, la caractérisation et la modification de l'état de polarisation d'un rayonnement lumineux est généralement réalisable sans trop de difficultés, car nous disposons à ces longueurs d'onde d'éléments optiques de bonnes qualités.

De telles optiques existent dans le domaine VUV/XUV. Dans cette région du spectre, l'utilisation de matériaux en transmission est difficile et ces optiques sont constituées de miroirs métalliques, sur lesquels les angles d'incidence doivent être déterminés de façon

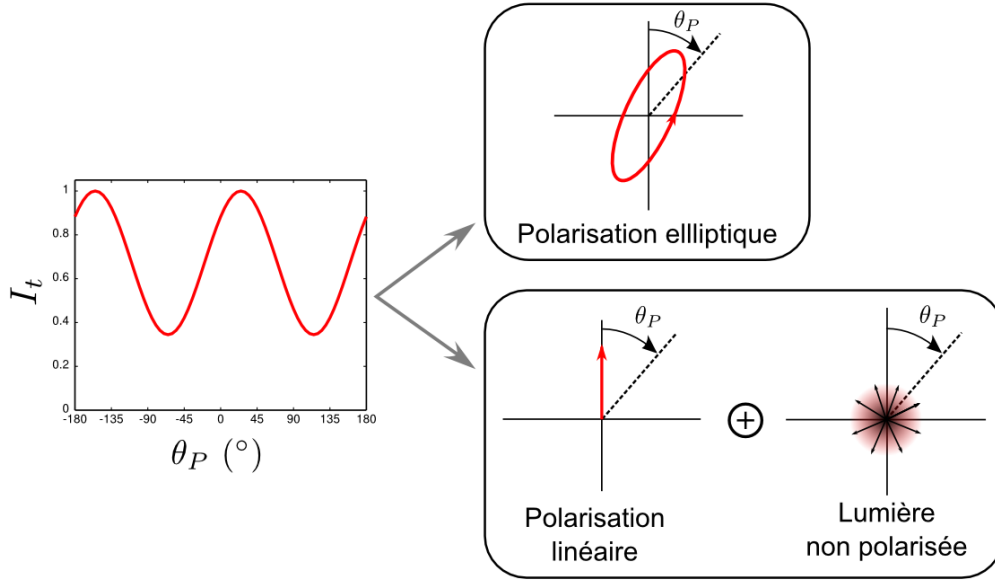


FIGURE 3.2 – Indétermination associée aux courbes de Malus : sans autres mesures, on ne peut distinguer une polarisation elliptique d’une polarisation partielle (somme d’un champ polarisé et d’un champ non polarisé).

précise ([Westerveld 85, Döhring 92, Azzam 95]). Ces dispositifs, couramment utilisés sur des lignes de lumière synchrotron, sont néanmoins difficilement adaptables sur notre montage de génération d’harmoniques : ils sont encombrants, leur transmission est faible et ils ne fonctionnent que sur une gamme spectrale limitée. Dans nos mesures, nous nous sommes donc limités à la mesure de l’angle de polarisation et de l’ellipticité du champ harmonique. Pour cela, nous avons utilisé des polariseurs XUV, fonctionnant grâce à des réflexions sur des miroirs métalliques.

3.1.2 Polariseur XUV

Nous avons utilisé, pour nos polariseurs, des miroirs en argent non traité (sans couche de protection évitant l’oxydation du métal). La figure 3.3 montre pour différentes énergies de photon les courbes de réflectivité R_s en polarisation S (champ électrique perpendiculaire au plan d’incidence, parallèle à la surface du miroir) et R_p en polarisation P (champ électrique dans le plan d’incidence) en fonction de l’angle d’incidence. Les réflectivités sont ici des réflectivités en intensité, et obtenues grâce à [CXRO].

Les tendances pour ces courbes sont les mêmes pour toutes les énergies.

Réflectivité s : elle vaut 1 pour une incidence rasante, et décroît au fur et à mesure qu’on se rapproche de l’incidence normale. La valeur de R_s en incidence normale décroît avec l’énergie de photon.

Réflectivité p : elle rejoint R_s aux incidences rasante et normale, et passe par un minimum autour de 45° .

Coefficient d’extinction : défini comme le rapport entre R_s et R_p . En raison du minimum de R_p , il passe par un maximum. Plus l’énergie de photon est importante, plus

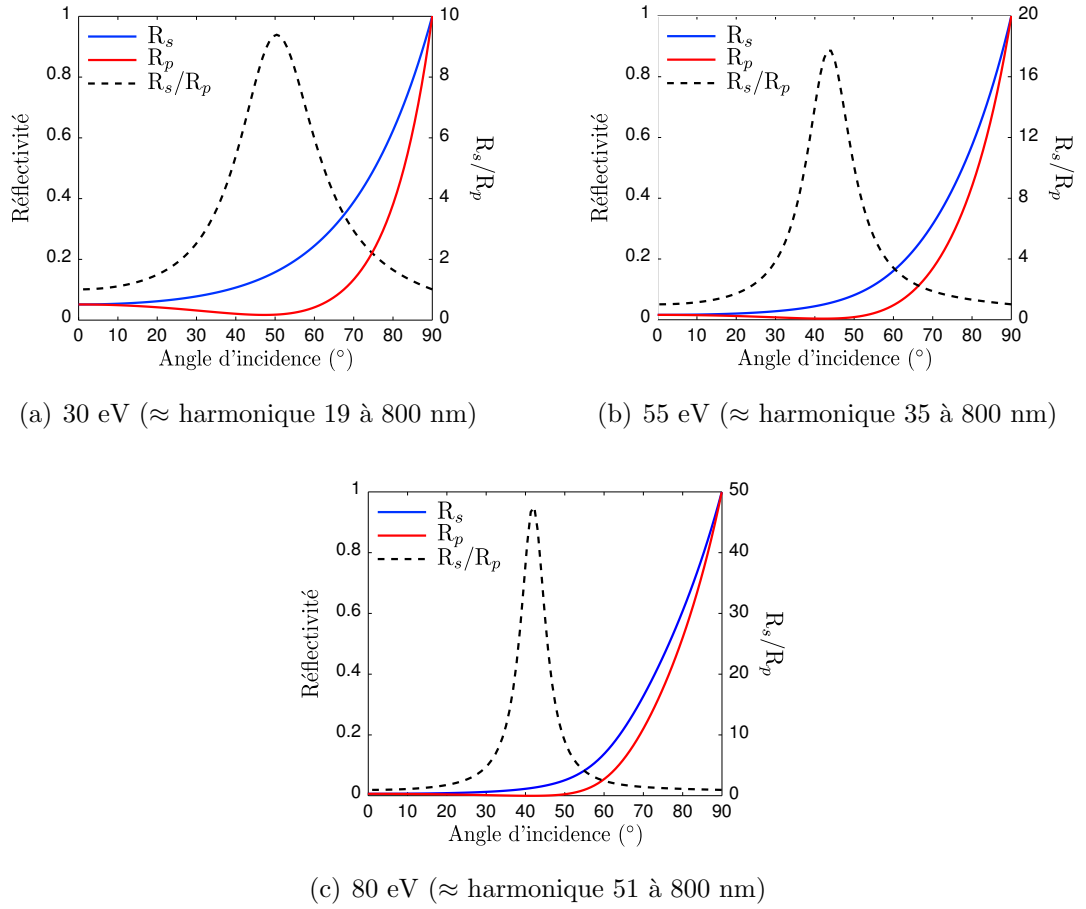
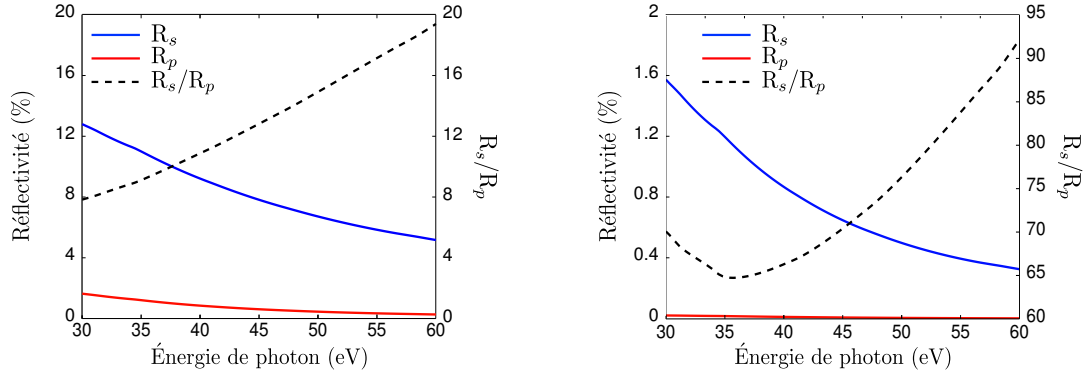


FIGURE 3.3 – Courbes de réflectivité d'un miroir en argent non traité en fonction de l'angle d'incidence, pour différentes énergies de photon



(a) Configuration 1 : un miroir sous incidence de 45° .

(b) Configuration 2 : 3 miroirs sous incidence de $42, 59$ et 79° .

FIGURE 3.4 – Courbes de réflectivité pour les deux configurations de polariseurs XUV utilisées lors des campagnes expérimentales.

ce minimum est piqué et possède une valeur maximale importante.

Un miroir en argent non traité¹³ sous incidence proche de 45° permet donc d'obtenir un polariseur dans le domaine XUV, la composante s étant beaucoup plus réfléchi que la composante p du champ. Ce polariseur est néanmoins imparfait, car il ne coupe pas complètement la composante p et ne transmet qu'une faible partie de la composante s (de l'ordre de 20 à quelques pourcents selon l'énergie considérée).

Dans le cas d'un polariseur imparfait, il faut prendre en compte le coefficient de réflectivité non nul de la composante p pour remonter à l'ellipticité qui devient ([Antoine 97]) :

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\frac{R_s I_{min} - R_p I_{max}}{R_s I_{max} - R_p I_{min}}} \quad (3.6)$$

qui correspond à la formule 3.5 dans le cas limite $R_s/R_p \rightarrow \infty$. L'angle de polarisation du champ est toujours dans ce cas donné par la position des maxima.

3.1.2.1 Configuration expérimentale

Lors des expériences de polarisation menées au CELIA, nous avons utilisé deux configurations de polariseurs XUV.

Dans un premier temps nous avons utilisé un simple miroir sous incidence 45° comme polariseur. Les courbes de réflectivité pour ce polariseur sont représentées sur la figure 3.4(a) sur une gamme spectrale comprise entre 30 et 60 eV. Dans cette configuration, le coefficient d'extinction augmente avec l'énergie de photon, passant de 8 à 20. La réflectivité R_s décroît elle avec l'énergie, passant de 13 % à 30 eV à 5 % à 60 eV.

13. L'utilisation de couches de protection dégrade le caractère polarisant des miroirs en argent. L'inconvénient d'utiliser des miroirs non protégés est qu'ils sont facilement oxydables, et doivent être conservés sous vide.

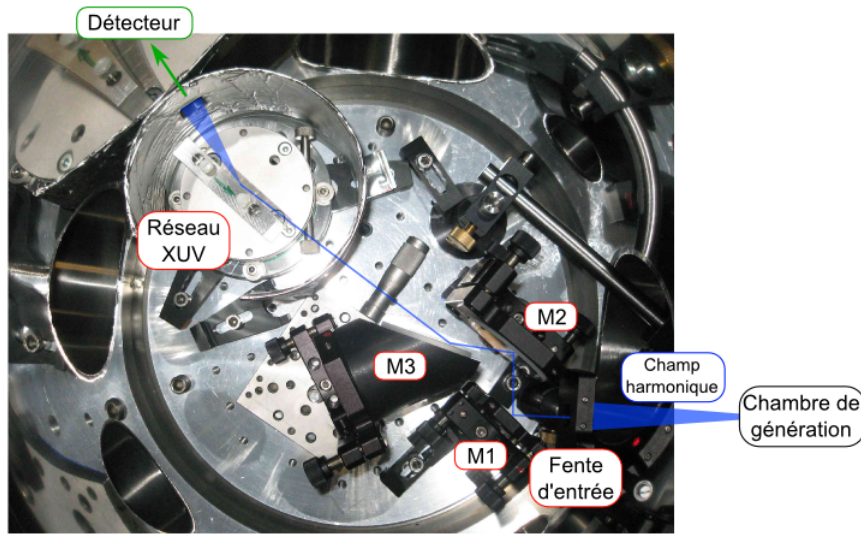


FIGURE 3.5 – Photographie du spectromètre harmonique avec le polariseur XUV, dans la configuration avec trois miroirs en argent (M1,M2,M3).

Nous avons par la suite développé un polariseur bien plus sélectif, constitué de 3 miroirs sous incidence de 42° , 59° et 79° . Ces angles ont été choisis afin d'optimiser la sélectivité du polariseur, tout en étant compatibles avec les contraintes d'encombrement de l'enceinte expérimentale. La figure 3.5 montre une photographie de ce polariseur à trois miroirs d'argent, inséré dans le spectromètre entre la fente d'entrée et le réseau.

Comme le montre la figure 3.4(b), le coefficient d'extinction pour ce polariseur est bien meilleur et est compris entre 65 et 90. Son inconvénient est sa très faible transmission qui reste inférieure à 2%. Des mesures de polarimétrie avec ce polariseur sont donc très difficiles avec des sources peu efficaces (notamment en générant avec le TOPAS autour de 1800 nm). Par rapport à la première configuration, ce montage permet de monter et démonter le polariseur sans déplacer d'autres parties du spectromètre (réseau ou galettes de microcanaux), la combinaison des trois miroirs permettant de transmettre le faisceau harmonique dans la même direction qu'en l'absence du polariseur. Dans le cas du polariseur à 1 miroir sous incidence 45° , il est nécessaire de déplacer l'axe de détection des harmoniques, ce qui est plus contraignant.

3.1.3 Traitement des données

3.1.3.1 Dynamique et bruit électronique de la caméra CCD

Afin de pouvoir correctement extraire l'ellipticité du rayonnement harmonique, il est nécessaire d'avoir un détecteur qui fonctionne dans sa plage de fonctionnement linéaire quelle que soit l'intensité du signal reçu. Il faut notamment pour cela que la caméra CCD, qui enregistre le signal de l'écran de phosphore, vérifie :

- **qu'au minimum de signal** (polarisation croisée par rapport à l'axe du polariseur),

le seuil de détection doit être inférieur au niveau de signal reçu.

- **qu'au maximum de signal** (polarisation parallèle), la caméra ne soit pas saturée par le signal émanant de l'écran de phosphore.

Si ces deux conditions ne sont pas remplies, les courbes de Malus seront déformées (présence d'un plateau autour des minima ou des maxima) et vont ainsi artificiellement modifier la valeur de l'ellipticité du champ. La valeur de l'angle de polarisation ne sera par contre pas modifiée, car elle s'obtient à partir de la position des minima et maxima.

Au début de cette thèse, la caméra dont nous disposions était une caméra 8 bits (codage de l'intensité sur $2^8=256$ valeurs), et ne permettait pas de travailler dans un régime linéaire lorsque l'on faisait varier l'angle du polariseur de 180° . Il nous était alors nécessaire d'acquérir une caméra possédant une meilleure dynamique d'enregistrement, et nous avons par la suite fait l'acquisition d'une caméra 12 bits (codage de l'intensité sur $2^{12}=4096$ valeurs), dont les images peuvent être accumulées dans une mémoire tampon codée sur 16 bit ($2^{16}=65\ 536$).

Cette caméra est refroidie à 30°C en dessous de la température ambiante (21°C en salle expérimentale), afin de limiter le bruit électronique. Il est néanmoins nécessaire de prendre pour chaque acquisition une image de référence (*dark*), qui enregistre le bruit électronique lié à la caméra. Cette image est ensuite soustraite à chaque image enregistrée pour avoir un signal sans bruit de fond. Cette opération est absolument nécessaire si on veut remonter à l'ellipticité des différentes harmoniques : le fait d'avoir un bruit de fond diminue le contraste des oscillations de Malus, et donc augmente artificiellement l'ellipticité mesurée.

3.1.3.2 Méthodes d'analyse

Une fois le traitement des images effectué, on peut tracer l'évolution de l'intensité du signal de chaque harmonique en fonction de l'angle du polariseur, et à partir de cette courbe remonter à l'angle de polarisation et à l'ellipticité.

Nous utilisons deux méthodes différentes pour remonter à ces paramètres.

La première consiste à utiliser une courbe d'ajustement, obtenue par la méthode des moindres carrés. En utilisant comme fonction d'ajustement une fonction :

$$f(\theta_p) = a_0 + a_1 \cos^2(\theta_p - a_2) \quad (3.7)$$

avec θ_p l'angle du polariseur, l'angle de polarisation est directement donné par le paramètre a_2 , et l'ellipticité par :

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\frac{a_0}{a_0 + a_1}} \quad (3.8)$$

La deuxième méthode utilisée consiste à effectuer la transformée de Fourier rapide (FFT) de la courbe de Malus. Cette FFT nous donne alors trois pics correspondant à la composante continue du signal et à la composante oscillante (une fréquence positive, une fréquence négative). L'angle de polarisation est directement donné par la phase de la composante oscillante, l'ellipticité est donnée par :

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\frac{I_0 - 2I_1}{I_0 + 2I_1}} \quad (3.9)$$

avec I_0 et I_1 les amplitudes des composantes continue et oscillante.

Nous avons voulu estimer la précision de ces deux méthodes d'analyse. Pour cela, nous avons généré une courbe de Malus correspondant à une ellipticité ε_{sig} et un angle de polarisation α_{sig} donné, à laquelle on ajoute un bruit aléatoire, dont l'amplitude est de l'ordre de celle du bruit mesuré expérimentalement (environ 10 % du signal maximum). Nous avons ensuite déterminé par les deux méthodes la valeur de l'ellipticité ε_{mes} et de l'angle de polarisation α_{mes} . La figure 3.6 représente l'erreur commise par chacune des méthodes en fonction de l'ellipticité ε_{sig} du signal initial.

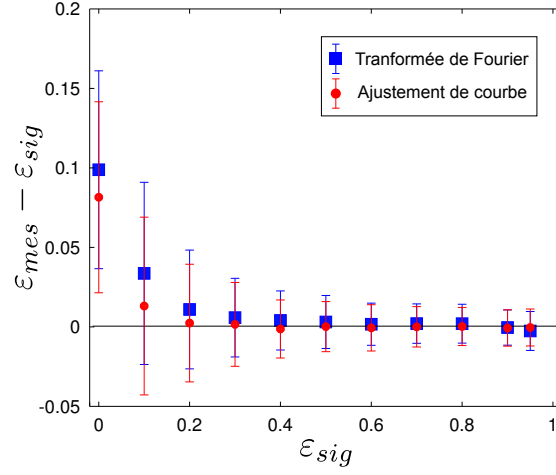
Que ce soit sur l'ellipticité ou l'angle de polarisation, les erreurs commises sont très semblables pour les deux méthodes. Ici, les incertitudes sur les valeurs expérimentales proviennent essentiellement du bruit ajouté et pas de la méthode d'analyse. Pour les deux méthodes, les incertitudes sur la valeur de l'angle de polarisation augmentent lorsqu'on se rapproche de $\varepsilon_{sig}=1$ (l'angle de polarisation n'étant plus défini pour une polarisation circulaire).

Si on s'intéresse à la rapidité de l'analyse, la transformée de Fourier se montre nettement plus efficace. Pour effectuer les mesures de la figure 3.6, correspondant à 3300 analyses de courbes (11 valeurs d'ellipticité et 300 courbes par ellipticité), il faut plus de 3 minutes 30 secondes avec l'ajustement de courbe, contre moins de 2 secondes par transformée de Fourier. On peut cependant nuancer cette rapidité de la méthode par transformée de Fourier. En effet, les courbes d'essai correspondent à une variation de l'angle du polariseur entre 0 et 360°, avec un pas de 7.5° (correspondant à l'échantillonnage généralement utilisé lors des mesures). Si on réduit l'amplitude de variation de l'angle du polariseur, les incertitudes deviennent beaucoup plus importantes pour la transformée de Fourier que pour l'ajustement de courbe (en diminuant le nombre d'oscillations, les pics de la FFT seront moins bien définis). Même si on perd en temps d'analyse, on peut tout de même gagner du temps sur l'acquisition avec l'ajustement de courbe.

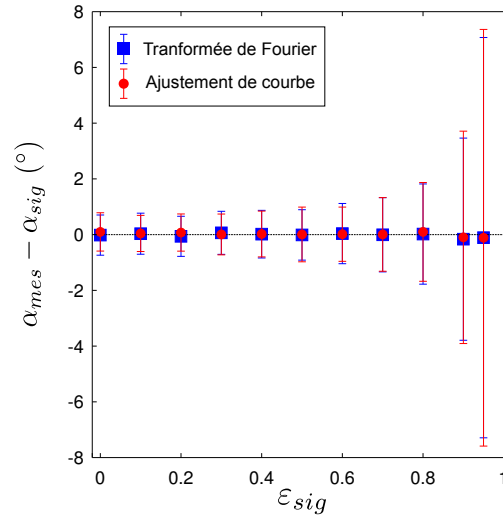
Le débat n'est pas complètement tranché entre les supporters de M. Fourier et ceux de M. Fit, au sein même de l'équipe Harmonique du CELIA ! Pour la plupart des mesures présentées dans cette thèse, nous avons analysé les données avec les deux méthodes sans trouver de différences notables.

3.2 Etat de polarisation des harmoniques générées dans l'argon par un champ elliptique

Par raison de symétrie, le champ harmonique généré dans l'argon par un champ infrarouge polarisé linéairement est polarisé linéairement, parallèlement au champ infrarouge (comme vu précédemment dans la section 2.3). Afin de créer un composante perpendiculaire au champ harmonique, il est nécessaire de briser la symétrie du système. De précédentes expériences ont pour cela superposé aux impulsions de génération à 800 nm des impulsions lumineuses à 400 nm de faible intensité ([Shafir 10]). Dans les mesures que nous présentons dans cette partie, la symétrie du système sera brisée par l'ellipticité du champ de génération.



(a) Erreur entre l'ellipticité mesurée ε_{mes} et l'ellipticité du signal ε_{sig} en fonction de l'ellipticité du signal (300 mesures par points)



(b) Erreur entre l'angle de polarisation mesuré α_{mes} et l'angle de polarisation du signal α_{sig} en fonction de l'ellipticité du signal (300 mesures par points)

FIGURE 3.6 – Comparaison des erreurs sur la mesure de l'angle de polarisation α_{mes} et de l'ellipticité ε_{mes} par transformée de Fourier (carrés bleus) ou par ajustement de courbe (disques rouges)

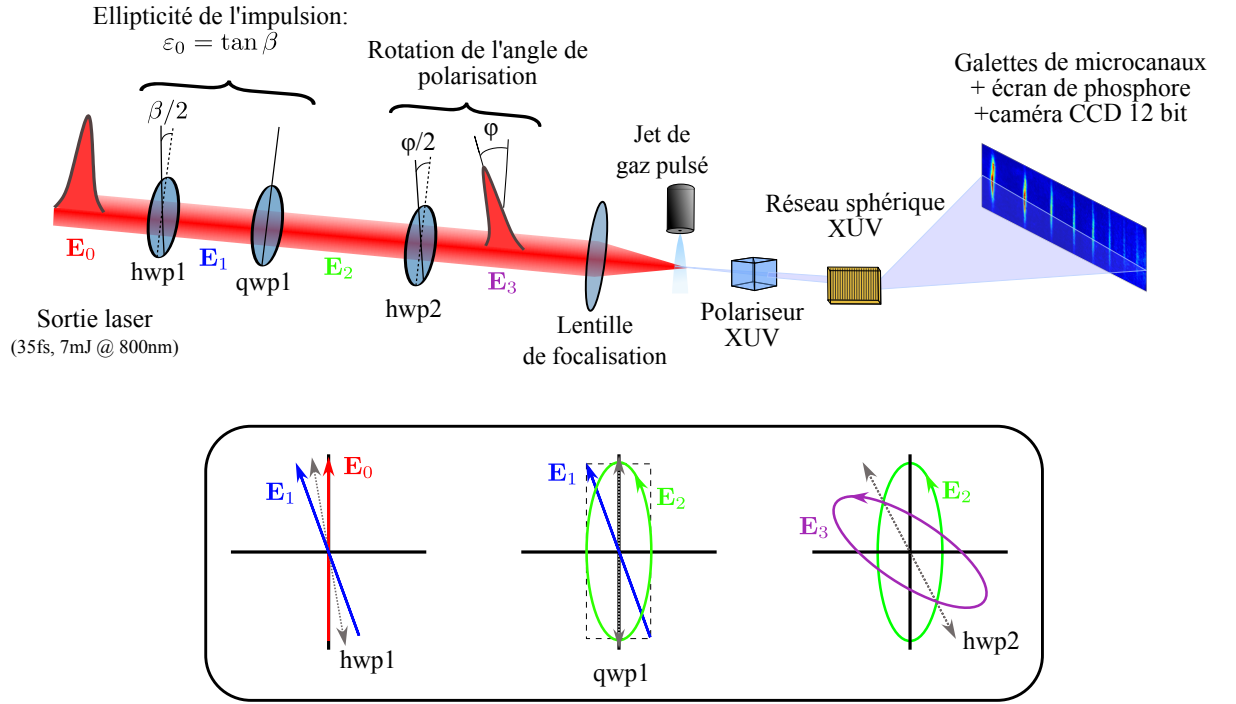


FIGURE 3.7 – Montage expérimental utilisé pour les mesures de polarimétrie dans l'argon. En insert, l'état de polarisation des impulsions de génération à la sortie des lames demi ondes (hwp1 et hwp2) et quart d'onde (qwp1).

3.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 3.7.

Les impulsions, en entrée du montage, sont polarisées verticalement. Elles traversent un premier ensemble constitué d'une lame demi onde (hwp1) et d'une lame quart d'onde (qwp1). L'axe de la quart d'onde est vertical, et celui de la lame demi onde est tourné d'un angle $\beta/2$ par rapport à l'axe vertical. En sortie de ces deux lames, la polarisation des impulsions est elliptique, d'ellipticité $\tan \beta$ et de demi grand axe vertical (voir section 2.3.3).

Notre montage ne permet pas de tourner l'axe du polariseur sans modifier l'axe de propagation des harmoniques. Pour nos mesures de polarimétrie, plutôt que de tourner l'axe du polariseur, nous tournons l'axe de polarisation des harmoniques par rapport à l'axe du polariseur. Nous utilisons pour cela une deuxième lame demi onde (hwp2) qui va tourner le demi grand axe de l'ellipse des impulsions de génération : un décalage de l'axe de la lame demi onde d'un angle $\varphi/2$ par rapport à la verticale tourne l'ellipse d'un angle φ . Cette lame demi onde (tout comme la lame quart d'onde) doit être de bonne qualité pour ne pas dégrader l'état de polarisation du champ de génération en plus de tourner l'axe principal de l'ellipse. Notamment, la gamme spectrale des lames d'onde doit couvrir la largeur spectrale des impulsions de génération (environ 30 nm). Toutes ces lames d'onde

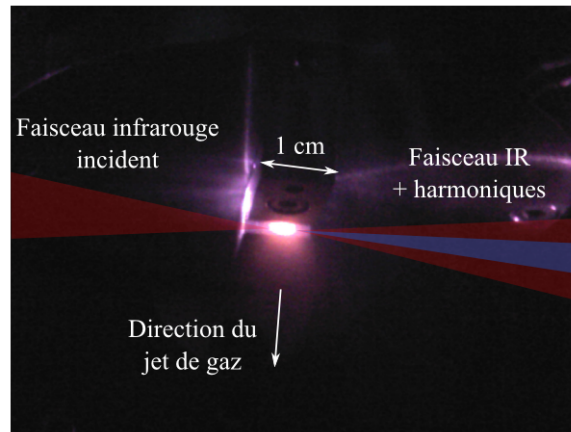


FIGURE 3.8 – Photographie du plasma en sortie de la vanne pulsée. Le faisceau infrarouge se propage de la gauche vers la droite.

sont motorisées et contrôlées par un programme LabviewTM qui prend également en charge l'enregistrement des images de la caméra CCD.

Les impulsions sont ensuite focalisées dans un jet de gaz pulsé (avec une pression d'argon en amont du jet de 2 bar), par un miroir sphérique de rayon 75 cm. L'angle d'incidence sur ce miroir doit être le plus faible possible afin de minimiser l'astigmatisme au foyer et de ne pas modifier l'état de polarisation du champ de génération. Pour des raisons d'encombrement, nous n'avons pas pu réduire cet angle d'incidence en dessous de 15° . Afin de permettre la création d'un champ macroscopique provenant des trajectoires longues, le foyer était focalisé quelques mm avant le jet, avec un paramètre confocal de l'ordre de 5 mm. Le jet de gaz, en sortie de la vanne pulsée que nous avons utilisée (vanne pulsée Attotech), n'est pas caractérisé, il est donc difficile de donner une valeur précise de la longueur du milieu de génération ainsi que sa densité. Nous pouvons cependant estimer cette valeur à partir de la photographie du jet en présence de l'impulsion de génération (figure 3.8). Sur cette photographie, le faisceau de génération est focalisé dans le jet de gaz, ce qui crée un plasma dont on peut clairement observer la luminescence. La dimension longitudinale du support de buse étant de 1 cm, nous pouvons estimer la longueur du milieu de génération, à partir de la taille du plasma, à environ 3 mm. Nous pouvons également constater à partir de cette photographie que le jet en sortie de buse est très divergent : le faisceau étant focalisé à environ 500 microns de la buse, dont le diamètre est également de 500 microns, si on considère que la longueur du plasma est égale à celle du cône de diffusion du jet de gaz, on trouve que ce cône possède une demi angle au sommet d'environ 65° .

Afin d'alléger le schéma, le miroir de focalisation est en fait représenté par une lentille. Le fait d'utiliser un miroir n'est cependant pas anodin, car il permet d'éviter les aberrations chromatiques des lentilles. Avec le même miroir, nous pouvons générer des harmoniques à 800 nm ou avec le TOPAS sans avoir à compenser la différence de distance focale qu'il y aurait avec une lentille (dont le traitement anti-reflet est également efficace pour une longueur d'onde donnée). Nous pouvons également réaliser des expériences pompe sonde avec pompe et sonde de longueurs d'onde différentes, mais néanmoins focalisées par le

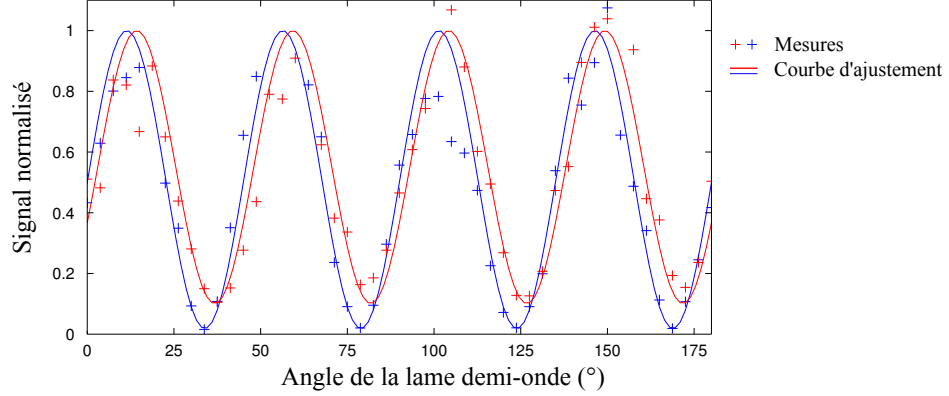


FIGURE 3.9 – Signal transmis par le polariseur pour l'harmonique 15 en fonction de l'angle de la lame demi onde hwp2 (commandée par le programme d'acquisition). Les mesures (+) sont réalisées pour une ellipticité du champ de génération nulle (en bleu) ou de 14 % (en rouge). Les courbes en trait continu représentent les courbes d'ajustement des mesures.

même élément optique.

Les harmoniques sont ensuite transmises par le polariseur (configuration à 3 miroirs), puis sont enregistrées à l'aide du spectromètre harmonique (présenté sur la figure 2.5).

3.2.2 Mesures

3.2.2.1 Exemples de loi de Malus

Après avoir installé le polariseur XUV, nous avons mesuré l'état de polarisation des harmoniques générées dans l'argon. La figure 3.9 montre l'évolution du signal de l'harmonique 15 en fonction de l'angle commandé de la lame demi onde hwp2, mesuré pour une ellipticité du champ générateur infrarouge nulle puis égale à $\varepsilon_{IR} = 14\%$. Pour ces deux courbes, l'éclairement est de $1.2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$.

La courbe bleue, correspondant à une ellipticité de génération nulle, correspond à un champ polarisé linéairement et dont l'axe de polarisation est le même que celui des impulsions de génération. Cette courbe nous permet donc à la fois :

- de déterminer la position des axes de la lame d'onde : un des axes (rapide ou lent) de la lame sera aligné avec l'axe du polariseur lorsque le signal transmis sera maximum.
- de déterminer le rapport de réflectivité R_s/R_p nécessaire pour la détermination de ε_{max} . Ce rapport est ici d'environ 30, ce qui correspond à l'action des trois miroirs en argent du polariseur, mais également à celle du réseau XUV. Pour le réseau, le rapport R_s/R_p est cependant proche de 1, en raison de l'angle d'incidence rasant des harmoniques sur le réseau (angle d'incidence de 87° , voir section 1.3.1.3). Cette valeur semble en dessous des valeurs données par le CXRO : la raison de cette baisse de performance peut être due à une oxydation partielle des miroirs en argent composant le polariseur.

Sur la courbe rouge, correspondant à une ellipticité infrarouge de 14%, la position des maxima est décalée par rapport à l'ellipticité nulle, ce qui traduit un décalage de l'angle

de polarisation de l'harmonique 15, et donc la création d'un dipôle orthogonal au champ de génération. Le contraste des oscillations est également diminué, ce qui correspond ici à une ellipticité non nulle du champ harmonique, et donc à l'existence d'une phase non nulle (modulo π) entre les deux composantes du dipôle. En prenant en compte la valeur de R_s/R_p précédemment obtenue, on trouve $\varepsilon_{max} \approx 0.25$.

3.2.2.2 Détermination de l'état de polarisation des harmoniques

Sur la figure 3.10, on a représenté l'angle de polarisation α et l'ellipticité maximale ε_{max} des harmoniques 15 à 25, générées avec un éclairement de $1.2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$. Sur cette série de mesure, nous étions dans une configuration où nous pouvions séparer la contribution des trajectoires courtes et des trajectoires longues (la figure 1.15 fait partie de cette série de mesure). Nous avons donc étudié la polarisation de ces harmoniques pour les deux familles de trajectoires. Il est à noter que pour cet éclairement, les harmoniques 23 et 25 sont proches de la coupure, et la séparation des deux trajectoires sur le détecteur est difficile. La comparaison entre les deux familles de trajectoire s'appliquent donc plutôt aux harmoniques 15 à 21.

Trajectoires courtes Pour ces trajectoires, l'angle de polarisation α augmente avec l'ellipticité, pour un ordre harmonique donné. Pour les plus hautes valeurs d'ellipticité infrarouge (36%), les angles de polarisations prennent des valeurs allant de près de 23° pour l'harmonique 15 à 10° pour l'harmonique 25. Si l'on compare les harmoniques entre elles, nous remarquons que l'angle de polarisation augmente lorsque l'on passe de l'harmonique 15 à 17 (à l'exception du dernier point de mesure), puis qu'il décroît ensuite avec l'ordre harmonique jusqu'à l'harmonique 21. Cet angle de polarisation reste ensuite globalement constant pour les harmoniques d'ordres supérieurs.

L'ellipticité maximale du champ harmonique augmente avec l'ellipticité du champ infrarouge, et atteint des valeurs maximales proches de 50% (pour une ellipticité de génération de 36%). La valeur d'ellipticité mesurée décroît de l'harmonique 15 à 19, tandis que les harmoniques 19 à 23 présentent des ellipticités semblables. L'harmonique 25 ayant un niveau de signal très faible pour les fortes valeurs d'ellipticité, les valeurs associées sont difficilement exploitables.

L'évolution observée de l'angle de polarisation et de l'ellipticité en fonction de l'ordre harmonique est similaire aux précédentes mesures de [Antoine 97], obtenues pour un éclairement de génération de $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$.

Trajectoires Longues Pour ce qui est de l'angle de polarisation, les trajectoires longues présentent un profil très différent. L'harmonique 15 voit son angle de polarisation décroître avec l'ellipticité du champ de génération. Au maximum de l'ellipticité du champ infrarouge, l'angle de polarisation de cette harmonique est de -5° . Pour les autres harmoniques, l'angle de polarisation des harmoniques est très faible et légèrement positif (compris entre 0° et 5°).

Sur la figure 3.11, on a résolu, pour chaque pixel de la partie de l'image correspondant à l'harmonique 15, la valeur de l'angle de polarisation correspondant (sur les mesures

3.2. Etat de polarisation des harmoniques générées dans l'argon par un champ elliptique

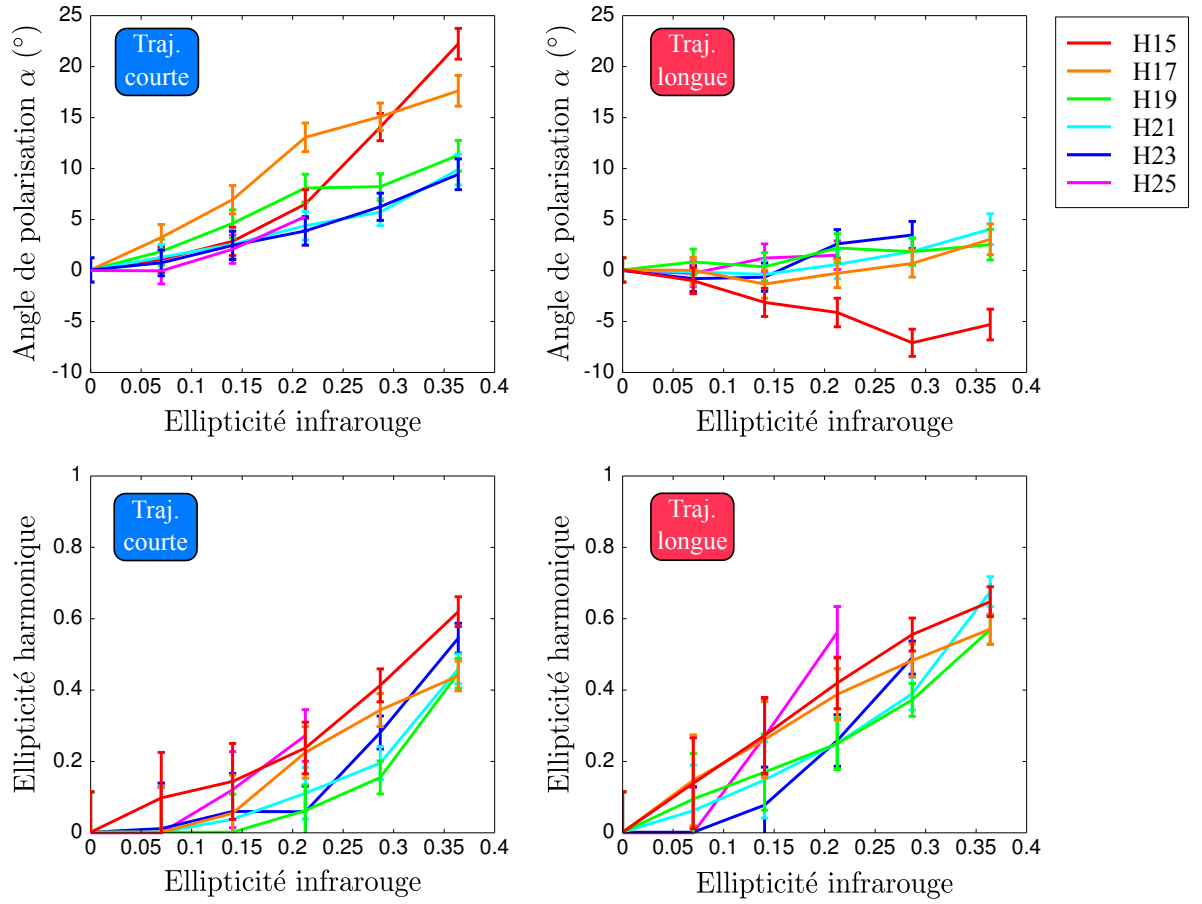


FIGURE 3.10 – Angle de polarisation α et ellipticité maximale du champ harmonique mesurés dans l'argon en fonction de l'ellipticité du champ infrarouge de génération, pour les harmoniques 15 à 25.

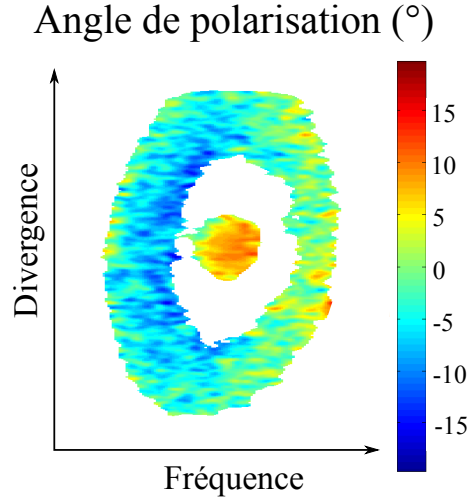


FIGURE 3.11 – Valeur de l’angle de polarisation résolu spatialement pour l’harmonique 15, pour la trajectoire courte (tache centrale) et la trajectoire longue (tache annulaire). La mesure de l’angle a été réalisée pour chaque pixel, à partir de la loi de Malus correspondante.

présentées sur la figure 3.10, l’extraction de l’angle de polarisation et de l’ellipticité s’effectuait en intégrant toute une zone de l’image, correspondant aux trajectoires courtes ou aux trajectoires longues). L’ellipticité du champ de génération est pris, pour cette image, égale à 14%. On observe clairement, dans le cas de l’harmonique 15, la différence de signe sur l’angle de polarisation correspondant aux trajectoires courtes (tache centrale) et longues (tache annulaire).

En ce qui concerne l’ellipticité mesurée, les valeurs ainsi que leurs évolutions, en fonction de l’ordre harmonique ou de l’ellipticité du champ de génération, sont très semblables à celles des trajectoires courtes.

3.3 Simulations numériques

Nous avons voulu reproduire, de façon numérique, les mesures de l’état de polarisation des harmoniques générées dans l’argon. Pour cela, il est nécessaire d’avoir accès à l’amplitude de deux composantes orthogonales du champ, ainsi qu’à leur phase relative. Dans cette partie, nous présenterons le résultat de simulations calculant l’angle de polarisation et l’ellipticité du champ harmonique à partir du calcul des composantes du champ parallèle (axe x) et perpendiculaire (axe y) au grand axe de l’ellipse du champ générateur.

Ces simulations ont été réalisées par Dror Shafir et Nirit Dudovich, du Weizmann Institute of Science (Tel Aviv, Israël), qui ont collaboré aux expériences réalisées au CELIA. La modélisation utilisée est identique à celle présentée dans la section 2.3.2 (et plus généralement dans la section 2.1), dont on rappelle les principales caractéristiques :

- **Axe de quantification de l’orbitale atomique** déterminé par la direction du champ générateur lors de l’ionisation tunnel.

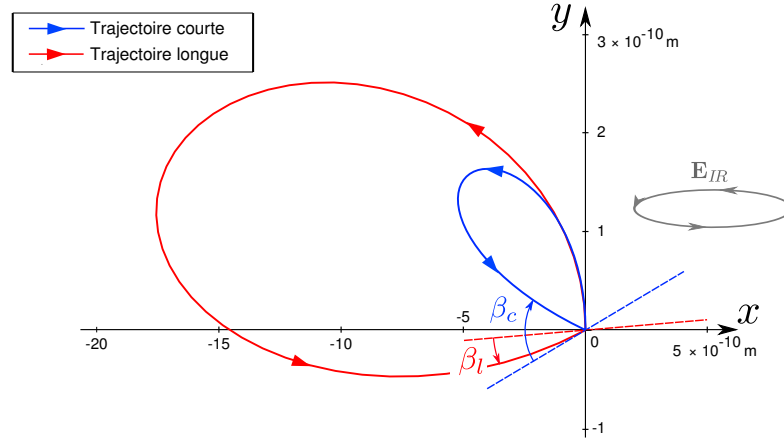


FIGURE 3.12 – Trajectoires électroniques correspondant à l’harmonique 21 du fondamental à 800 nm ($h\nu \approx 33$ eV), pour un éclairement de 1×10^{14} W/cm² et une ellipticité de 0.2 (champ infrarouge représenté en grisé). La trajectoire courte est représentée en bleue, la trajectoire longue en rouge. En ligne pointillée, la direction du champ à l’instant d’ionisation. On notera la différence entre les échelles des axes x et y .

- **Trajectoire de l’électron** étudiée de manière classique, avec un angle de recombinaison β sur l’orbitale atomique.
- **Calcul des composantes du dipôle** $d_{x,y} = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{u}_{x,y} | \Psi_{3,1,0} \rangle$. La fonction d’onde de l’argon $\Psi_{3,1,0}$ est obtenue grâce au potentiel modèle de Müller, et la fonction d’onde électronique à la recombinaison $\Psi_{\mathbf{k}}$ est calculée dans le modèle des ondes planes ou celui des ondes de diffusion. L’angle de recombinaison β fixe la direction du vecteur d’onde $\mathbf{k}$ de la fonction d’onde de l’électron dans le continuum.

Les trajectoires électroniques sont très différentes pour les trajectoires courtes et longues d’une harmonique donnée. La figure 3.12 montre ces deux trajectoires pour l’harmonique 21, pour une longueur d’onde de 800 nm, un éclairement de 1×10^{14} W/cm² et une ellipticité du champ infrarouge de 0.2. Sur cette figure, les angles de recombinaison correspondant aux deux trajectoires sont de signes opposés. L’état de polarisation du champ harmonique, qui dépend de cet angle β , sera donc *a priori* différent selon la trajectoire considérée.

3.3.1 Calcul de l’angle de polarisation

3.3.1.1 Modèle des ondes de diffusion

La figure 3.13 compare les résultats de la section précédente au calcul de l’angle de polarisation dans le modèle des ondes de diffusion.

Trajectoires courtes L’harmonique 15 présente un décalage par rapport au calcul. Son angle de polarisation est plus faible pour les basses ellipticités du champ infrarouge, puis il augmente avec une pente similaire aux calculs mais avec une valeur inférieure d’environ 10°. Pour les harmoniques 17 à 25, l’accord entre les résultats expérimentaux et le calcul dans le modèle des ondes de diffusion est bon. Des déviations par

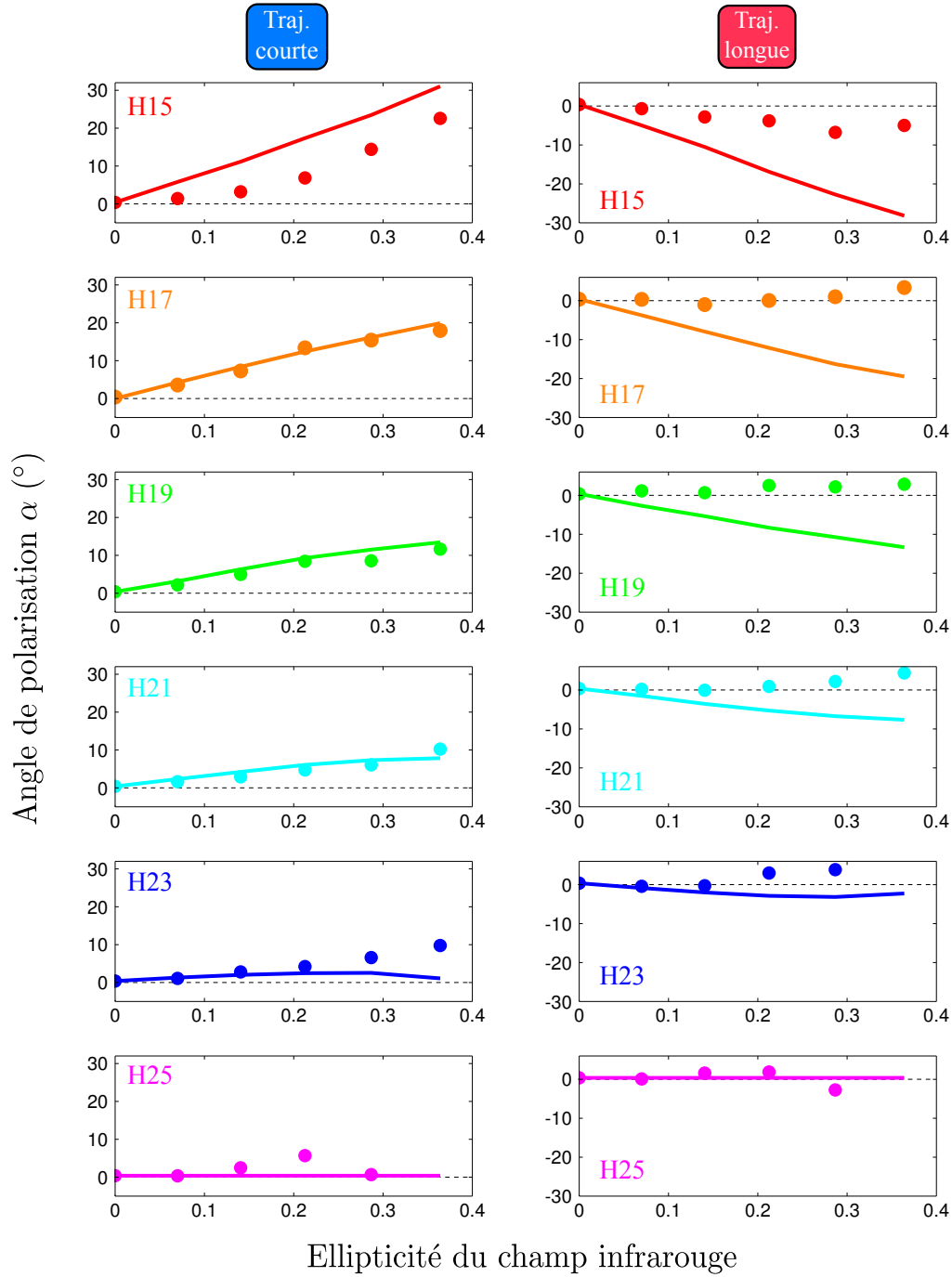


FIGURE 3.13 – Comparaison entre l'angle de polarisation α mesuré (disque) et calculé avec le modèle des ondes de diffusion (trait plein). Cette comparaison est effectuée pour les trajectoires courtes (colonne de gauche) et les trajectoires longues (colonne de droite), pour les harmoniques 15 à 25 de haut en bas. La dimension des disques correspond aux barres d'erreurs.

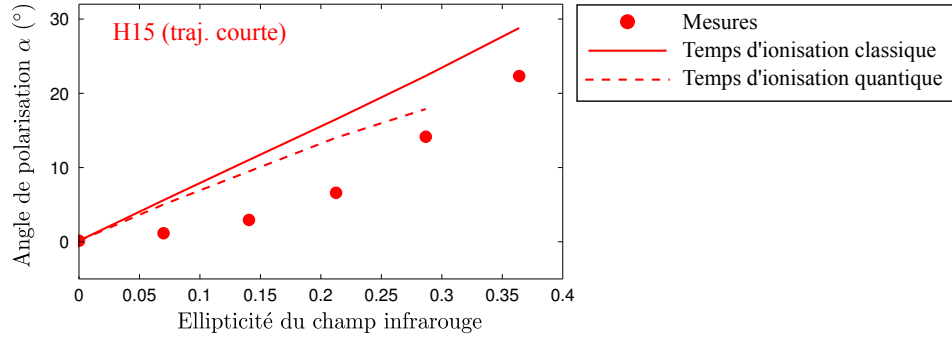


FIGURE 3.14 – Comparaison entre les angles de polarisation de l’harmonique 15 (trajectoire courte) mesurés (disques pleins) et calculés, avec (trait pointillé) ou sans (trait plein) correction du temps d’ionisation.

rapport au modèle sont visibles sur les harmoniques 23 et 25, et sont dues aux faibles rapports signal/bruit pour ces harmoniques les plus élevées (et pour des ellipticités du champ générateur importantes).

Nous avons émis plusieurs hypothèses pour expliquer le décalage de l’harmonique 15 par rapport aux résultats des simulations.

Nous avons tout d’abord supposé que le potentiel atomique affectait la trajectoire de l’électron (qui a été calculée en ne prenant en compte que l’influence du champ elliptique de génération). L’influence du potentiel est *a priori* plus importante sur les trajectoires courtes des harmoniques basses pour lesquelles l’électron reste le plus proche du noyau (voir figure 1.4). La trajectoire de l’électron a été calculée en prenant en compte le potentiel, par des simulations de type CTMC (*Classical trajectory Monte Carlo*, voir [Botheron 09]), sans montrer de différences notables sur les temps d’émission et angle de recombinaison sur l’orbitale (qui déterminent le calcul des deux composantes du dipôle harmonique).

Notre deuxième hypothèse concerne l’instant d’ionisation. La figure 1.6 montre que le désaccord sur les temps d’ionisation entre le modèle à trois étapes classique et le modèle quantique de Lewenstein est important pour les harmoniques basses des trajectoires courtes. Nous avons pris en compte ce décalage, et nous avons refait les calculs en prenant le temps d’ionisation quantique (et en gardant la même trajectoire classique), ce qui revient à considérer que l’orbitale est « alignée » selon un angle différent lors de l’ionisation. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure 3.14. La prise en compte du temps d’ionisation quantique permet de trouver un angle de polarisation plus faible, mais qui cependant n’est pas en accord avec les mesures.

Trajectoires longues Le calcul prévoit une diminution de l’angle de polarisation avec l’ellipticité du champ harmonique, avec une valeur pratiquement opposée à celle des trajectoires courtes. Les valeurs observées ne s’accordent clairement pas avec le modèle. Seule l’harmonique 15 décroît légèrement avec l’ellipticité, mais avec des valeurs bien en dessous de celles attendues.

Une des raisons possibles de ce désaccord pourrait venir de l’inhomogénéité de polarisation apparaissant sur le profil spatial des trajectoires longues. Sur la figure 3.11, on peut

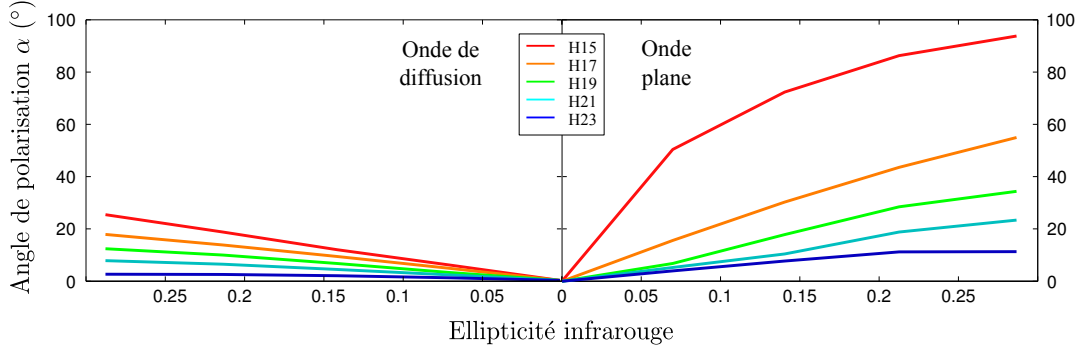


FIGURE 3.15 – Comparaison entre les angles de polarisation calculés dans le modèle des ondes de diffusion (à gauche) et le modèle des ondes planes (à droite), pour les trajectoires courtes.

observer que, contrairement à la trajectoire courte, l'angle de polarisation de la trajectoire courte n'est pas uniforme entre la partie gauche de la tache annulaire (qui correspond aux basses fréquences, donc au front descendant de l'impulsion de génération voir figure 1.16) et la partie droite (front montant de l'impulsion). Les fréquences basses de la trajectoire sont polarisées avec un angle négatif, compris entre -10 et 0° , alors que les fréquences hautes sont polarisées selon un angle nul ou légèrement positif. Cette propriété se vérifie sur les autres ordres harmoniques, de façon cependant moins prononcée. Nous n'avons pour l'instant pas d'explication claire sur ce phénomène, et des analyses sont en cours afin d'étudier séparément la contribution des deux parties des trajectoires longues.

3.3.1.2 Modèle des ondes planes

La figure 3.15 compare le résultat des simulations réalisées dans les deux modèles.

Le modèle des ondes planes prévoit également un angle de polarisation qui croît avec l'ellipticité du champ générateur et qui décroît avec l'ordre harmonique. Les valeurs des angles de polarisation trouvées sont néanmoins beaucoup plus importantes que pour le modèle des ondes de diffusion, et sont donc en désaccord avec les valeurs mesurées.

3.3.2 Calcul de l'ellipticité

3.3.2.1 Mise en défaut de l'approximation des ondes planes

Comme pour la modélisation des angles de polarisation des harmoniques, la modélisation en onde plane est mise en défaut car elle ne prévoit aucune ellipticité du champ harmonique généré par des atomes ou par des molécules centrosymétrique.

Pour expliquer cette propriété des ondes planes, considérons la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ du système atomique ou moléculaire, que l'on peut supposer réelle. Pour des atomes ou des molécules centrosymétriques, cette fonction d'onde doit être paire ou impaire :

$$\psi(-\mathbf{r}) = (-1)^p \psi(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

Supposons que le champ se propage selon l'axe z . L'état de polarisation du champ harmonique est déterminé à partir du calcul des éléments de matrice dipolaire $d_x =$

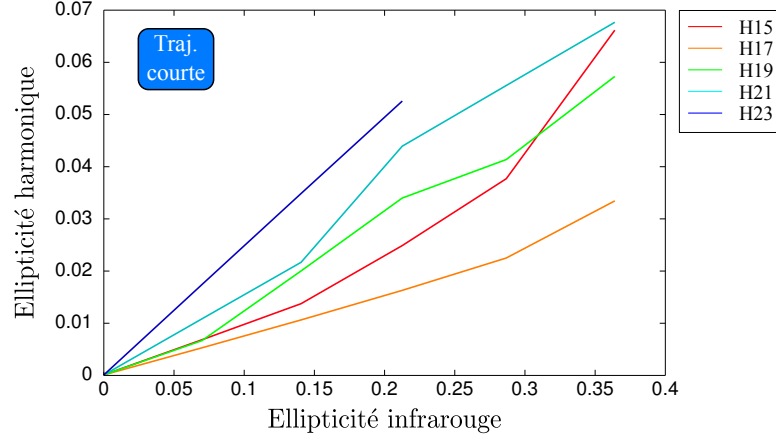


FIGURE 3.16 – Ellipticité harmonique calculée, dans le modèle des ondes de diffusion, pour les harmoniques 15 à 23 correspondant aux trajectoires courtes.

$\langle \psi | x | \phi_e \rangle$ et $d_y = \langle \psi | y | \phi_e \rangle$. Dans cette expression, $|\phi_e\rangle$ est la fonction d'onde du paquet d'onde électronique qui se recombine, que nous modélisons par une onde plane selon x d'impulsion k :

$$\phi_e(\mathbf{r}) \propto e^{ikx} \quad (3.11)$$

On obtient alors :

$$d_x(k) \propto \int \psi(\mathbf{r}) \cdot x \cdot e^{ikx} d\mathbf{r} = \text{TF}[f(x)] \quad (3.12)$$

$$d_y(k) \propto \int \psi(\mathbf{r}) \cdot y \cdot e^{ikx} d\mathbf{r} = \text{TF}[g(x)] \quad (3.13)$$

$$(3.14)$$

les fonctions f et g étant définies par :

$$f : x \mapsto x \cdot \iint \psi(x, y, z) dydz \quad (3.15)$$

$$g : x \mapsto \iint y \cdot \psi(x, y, z) dydz \quad (3.16)$$

En effectuant le changement de variable $(y, z) \mapsto (-y, -z)$, on peut vérifier facilement que les fonctions f et g sont de parité opposée à la fonction d'onde ψ . Les propriétés de la transformée de Fourier imposent alors à $d_x(k)$ et $d_y(k)$ d'être tout deux réels purs (si ψ est impaire) ou imaginaires purs (si ψ est paire). La différence de phase entre les deux composantes du dipôle sera donc égale à 0 ou π , ce qui correspond à un champ polarisé linéairement.

3.3.2.2 Calcul dans le modèle des ondes de diffusion

La figure 3.16 présente les résultats des calculs d'ellipticité du champ harmonique réalisés dans le modèle des ondes de diffusion, pour les trajectoires courtes.

Globalement, l'ellipticité du champ harmonique augmente avec l'ellipticité du champ infrarouge. En fonction de l'ordre harmonique, ses valeurs décroissent de l'harmonique 15 à 17 puis augmentent de l'harmonique 17 à 23. Les valeurs calculées de l'ellipticité sont cependant très inférieures aux valeurs mesurées, de près d'un ordre de grandeur (ellipticité maximale calculée d'environ 6% contre près de 50% pour les valeurs mesurées).

Cette différence entre grandeurs calculées et mesurées ne signifie pas nécessairement un désaccord de notre modèle. En effet, la grandeur mesurée dans nos expériences n'est pas l'ellipticité du champ, mais son **ellipticité maximale** puisqu'on ne connaît pas le degré de polarisation du champ harmonique.

L'article [Antoine 97] compare ses résultats expérimentaux à des simulations. Ces simulations se déroulent en deux étapes :

- **Réponse de l'atome unique** : elle est calculée dans l'approximation de l'électron actif unique. Les auteurs calculent la valeur du moment dipolaire dépendant du temps dans le modèle quantique de Lewenstein (voir section 1.1.2). Le champ harmonique s'obtient ensuite comme la transformée de Fourier de ce moment dipolaire.
- **Effet de la propagation** : les auteurs calculent la propagation du champ harmonique et du champ infrarouge dans le milieu de génération, en prenant comme source locale de champ la réponse de l'atome unique calculée précédemment.

La prise en compte des effets de propagation permet aux auteurs de [Antoine 97] de calculer l'ellipticité réelle ε du champ (c'est à dire l'ellipticité de la composante polarisée du champ) ainsi que l'ellipticité maximale ε_{max} (telle que mesurée avec le dispositif expérimental dont nous disposons). Les résultats des mesures (prises avec un éclairement de $2 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ et une durée d'impulsion de 150 fs) et des simulations de [Antoine 97] pour l'harmonique 17 de l'argon sont présentés sur la figure 3.17. Cette figure montre un bon accord entre les mesures et la valeur calculée de ε_{max} , mais pas avec la valeur calculée de ε qui est inférieure à ε_{max} d'un facteur 2 environ. Pour une ellipticité du champ générateur de 0.35, [Antoine 97] calcule des valeurs $\varepsilon \approx 10\%$, $\varepsilon_{max} \approx 20\%$ et $\mathcal{P} \approx 0.9$.

La prise en compte des effets macroscopiques de génération semble donc nécessaire pour pouvoir comparer la validité de notre calcul de l'ellipticité du champ harmonique avec nos mesures. Cependant, l'écart entre nos valeurs calculées et nos mesures est bien plus grand que dans [Antoine 97], et pourrait traduire un défaut de notre modélisation.

Pour ce qui est des trajectoires longues, les courbes de l'ellipticité calculée sont similaires à celles des trajectoires courtes, avec des valeurs néanmoins inférieures d'un facteur 2 à 3.

3.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté les résultats d'une campagne expérimentale dont le but était de mesurer l'état de polarisation des harmoniques d'ordre élevé générées dans l'argon. Cette étude montre notamment qu'une augmentation de l'ellipticité du champ générateur entraîne une augmentation de l'ellipticité du champ harmonique, pouvant aller jusqu'à près de 50%. Nos mesures montrent également, en ce qui concerne l'angle

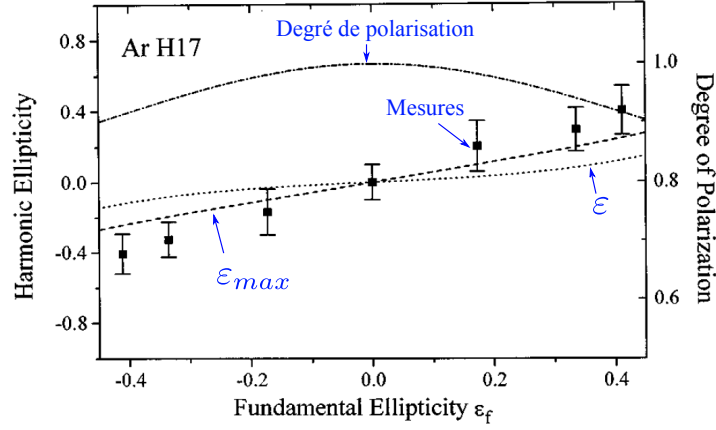


FIGURE 3.17 – Comparaison entre les mesures de l’ellipticité de l’harmonique 17 de l’argon avec des simulations de ε et de ε_{max} prenant en compte les effets de propagation du champ, et notamment un degré de polarisation non égal à 1. Figure extraite de [Antoine 97]

de polarisation, un comportement différent entre les trajectoires courtes et les trajectoires longues.

Nous avons comparé ces mesures aux simulations basées sur le modèle présenté dans le chapitre précédent. Comme pour la description du minimum de Cooper, la modélisation en ondes planes du paquet d’onde électronique à la recombinaison est insuffisante, car elle ne permet de reproduire ni les valeurs mesurées de l’angle de polarisation, ni celles de l’ellipticité. En modélisant le paquet d’onde électronique par des ondes de diffusion subissant l’influence du potentiel coulombien, on trouve un très bon accord entre les valeurs calculées de l’angle de polarisation et les mesures, à l’exception de l’harmonique la plus basse (harmonique 15). A nouveau, cet écart pourrait suggérer que l’approximation de l’électron actif unique est trop grossière pour modéliser les harmoniques les plus basses, proches du seuil d’ionisation. Pour ce qui est de l’ellipticité, la comparaison entre nos simulations et nos mesures est difficile car nous ne tenons pas en compte les effets de propagation du champ. Des simulations seraient nécessaires afin de quantifier le degré de polarisation dans nos conditions expérimentales, et permettraient ainsi de valider ou non nos calculs d’ellipticité. Il est important de noter que la mesure de l’angle de polarisation (déterminée à partir de la position des maxima et minima dans les courbes de Malus) est indépendante du degré de polarisation du champ. Ainsi, la prise en compte des effets de propagation dans nos simulations ne dégradera pas le bon accord trouvé sur les angles de polarisation.

Si nos simulations reproduisent fidèlement les mesures d’angle de polarisation pour les trajectoires courtes, elles présentent un profond désaccord pour les trajectoires longues. Pour l’instant, l’origine de ce désaccord nous est inconnu. Des vérifications doivent cependant être menées, afin de vérifier que ce comportement observé n’est pas dû à un artefact expérimental. Notamment, l’asymétrie entre le front montant et le front descendant de l’impulsion de génération doit être étudiée plus en détail.

Des mesures de polarimétrie d’harmoniques générées par des sources à grandes longueurs d’onde sont envisageables. Il serait notamment intéressant de mesurer l’état de

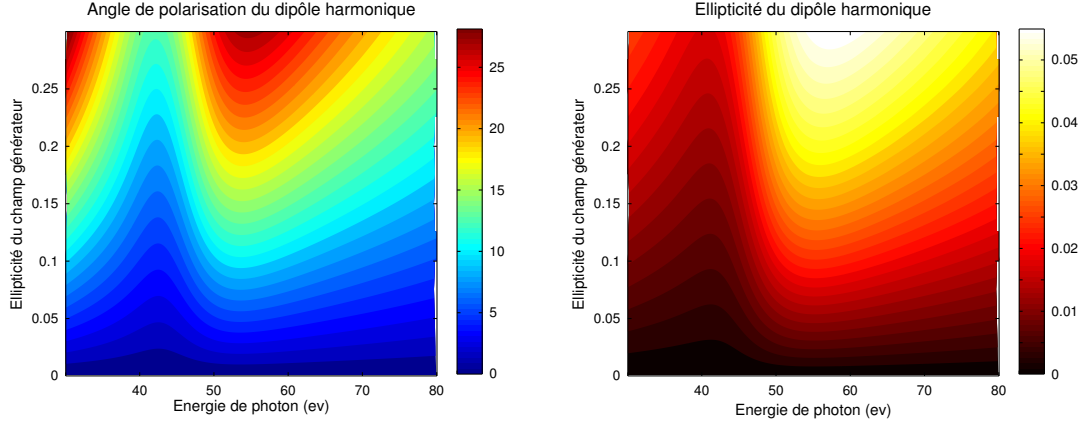


FIGURE 3.18 – Angle de polarisation et ellipticité du dipôle harmonique, calculé dans le modèle des ondes de diffusion (voir chapitre 2), en fonction de l'ellipticité des impulsions de génération. La longueur d'onde du laser de génération est de 1830 nm et l'éclairement de génération de $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$.

polarisation des harmoniques autour du minimum de Cooper. Le calcul de l'angle de polarisation et de l'ellipticité du rayonnement, effectué pour une longueur d'onde de génération de 1830 nm et un éclairement de $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ dans le modèle des ondes de diffusion (comme défini dans le chapitre 2), est représenté sur la figure 3.18. Cette figure met en évidence de fortes modulations de l'angle de polarisation autour de la position du minimum de Cooper : pour une ellipticité de génération de 0.25, l'angle de polarisation diminue entre 30 et environ 43 eV (passant de 25 à 10°) puis augmente pour atteindre environ 25° pour une énergie de photon de 55 eV. L'angle de polarisation adopte par la suite un comportement similaire à celui mesuré à 800 nm, à savoir une diminution de l'angle de polarisation avec l'ordre harmonique (à ellipticité de génération constante). La mesure de telles modulations permettrait d'avoir de nouvelles données expérimentales permettant de tester la validité de notre modèle de calcul. Des variations de l'ellipticité du rayonnement harmonique apparaissent également dans nos simulations, mais avec une amplitude trop faible (ellipticité harmonique maximale de 5%) pour pouvoir être mesurées avec notre système de détection actuel.

Chapitre 4

Etude du champ harmonique généré dans des molécules alignées

Les expériences de spectroscopie à base de génération d’harmoniques que nous avons menées au CELIA ont pour but de remonter à des informations (structurelles ou dynamiques) sur un émetteur, à partir d’un signal macroscopique qui est la somme cohérente des réponses de tous les émetteurs du milieu de génération.

Par rapport à un milieu atomique, la réponse macroscopique d’un milieu moléculaire contient en plus un moyennage sur les différentes orientations des molécules, réparties *a priori* de façon aléatoire et isotrope. La réponse d’une molécule émettrice peut dépendre fortement de son alignement¹⁴ par rapport à l’axe de polarisation de l’impulsion génératrice. Pour remonter plus facilement aux caractéristiques d’une molécule et non pas d’une molécule moyennée sur les différents angles d’alignement, on peut briser l’isotropie du milieu en alignant tous les émetteurs selon un même axe. Nous verrons dans ce chapitre comment cet alignement moléculaire est réalisé à l’aide d’impulsions lumineuses, et comment cet alignement se répercute sur le signal harmonique.

Nous verrons également comment les mesures de l’état de polarisation du champ harmonique, présentées dans le chapitre précédent dans le cas de l’argon, permettent d’acquérir des informations complémentaires, particulièrement dans le cas de N_2 dans les expériences que nous avons réalisées. La modélisation de la génération d’harmoniques d’ordre élevé dans les molécules présente de nombreuses difficultés (théoriques ou numériques), et acquérir de nouvelles mesures sur le champ harmonique permet d’obtenir de nouveaux point de confrontation entre les résultats de simulations et les expériences.

14. Les molécules étudiées dans ce chapitre étant linéaires (N_2 , CO_2 , O_2), l’orientation n’est pas nécessaire pour décrire les molécules, le sens haut/bas étant indiscernable. On parlera donc ici uniquement d’alignement. Dans le système de coordonnées sphérique, cela revient à assimiler les angles (θ, φ) avec $(\pi - \theta, \varphi + \pi)$.

4.1 Eléments de théorie sur l'alignement moléculaire en champ fort

Les molécules étant généralement polarisables, en leur appliquant un champ électrique, on crée un couple qui tend à aligner la molécule selon les lignes de champ. Plutôt que d'utiliser des champs statiques créés par des électrodes, des travaux théoriques ont montré la possibilité d'utiliser le champ électrique intense d'une impulsion laser focalisée [Seideman 99] pour réaliser cet alignement. Cette méthode a été mise en place expérimentalement peu de temps après par [Rosca-Pruna 01] et a été depuis largement utilisée dans des expériences de spectroscopie moléculaire.

4.1.1 Interaction champ laser/molécule

Les molécules, soumises à une impulsion laser intense de champ électrique $\mathbf{E}_0(t) \cos(\omega t)$, vont se polariser et présenter un dipole induit $\mathbf{p} = \alpha \times \mathbf{E}$. Le tenseur de polarisabilité α de la molécule possède une composante $\alpha_{\parallel}$ selon l'axe principal de la molécule et une composante $\alpha_{\perp}$ dans le plan perpendiculaire (avec $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} > 0$). Ce dipôle induit va alors interagir avec le champ électrique qui l'a créé, avec le Hamiltonien :

$$U(\theta, t) = -\frac{1}{2} \mathbf{p}(t) \cdot \mathbf{E}(t) = -\frac{1}{2} [\alpha_{\perp} + \Delta\alpha \cos^2 \theta] E_0^2(t) \cos^2(\omega t) \quad (4.1)$$

θ étant l'angle entre l'axe de polarisation du champ laser et l'axe principal de la molécule. Le premier terme de cette expression (terme en $\alpha_{\perp}$) étant indépendant de l'angle d'alignement de la molécule, il n'introduit aucun couple de rotation et ne participe donc pas à l'alignement moléculaire. Par souci de simplification, il sera omis dans la suite des calculs.

La fréquence d'oscillation du champ électrique étant très grande devant les fréquences de rotation des molécules, le potentiel peut être exprimé sous sa forme moyennée à l'échelle de la période optique :

$$\tilde{U}(\theta, t) = -\frac{1}{4} \Delta\alpha E_0^2 f^2(t) \cos^2 \theta = -U_0(t) \cos^2 \theta \quad (4.2)$$

où $f(t)$ est l'enveloppe lentement variable du champ électrique.

Le couple associé à ce potentiel, $-\frac{d\tilde{U}}{d\theta} \propto \sin 2\theta$, va tendre à aligner l'axe de plus grande polarisabilité¹⁵ de la molécule sur l'axe de polarisation de l'impulsion d'alignement.

4.1.2 Formalisation quantique

Considérons la molécule étudiée comme un rotateur rigide, dont les seuls paramètres pour notre étude sont les angles θ et ϕ des coordonnées sphériques. Il est alors naturel d'exprimer la fonction d'onde rotationnelle dans la base des harmoniques sphériques $Y_{J,M}(\theta, \phi) = |J, M\rangle$, J étant le moment cinétique total (orbitaire et de spin, avec $J = 0, 1, 2, \dots$) et M sa projection sur l'axe de polarisation du laser ($M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$).

15. l'équation 4.2 montre que le couple d'alignement n'est non nul que pour des molécules présentant une asymétrie dans leur tenseur de polarisabilité, c'est-à-dire telles que $\Delta\alpha \neq 0$.

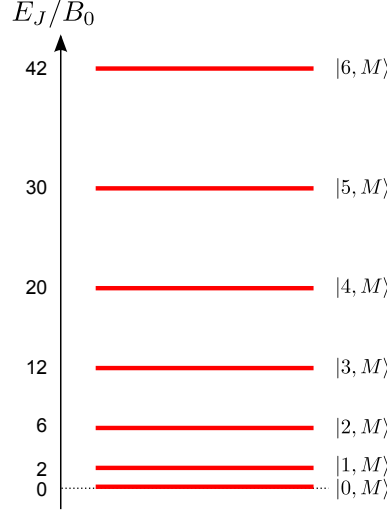


FIGURE 4.1 – Répartition des niveaux d'énergie pour un rotateur libre (correction centrifuge négligée).

Considérons une molécule dans un état rotationnel $|J, M\rangle$. Ce rotateur est soumis à l'Hamiltonien libre de rotation H_0 dont les harmoniques sphériques sont fonctions propres :

$$\begin{aligned} H_0 |J, M\rangle &= \frac{J(J+1)}{2I} |J, M\rangle = B_0 J(J+1) |J, M\rangle \\ &= E_J |J, M\rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule, et B_0 une constante appelée constante rotationnelle. Cette constante est homogène à une fréquence et caractéristique de la molécule considérée. Les niveaux d'énergie d'un rotateur libre sont présentés sur la figure 4.1.

On peut corriger les énergies propres de cet Hamiltonien en prenant en compte l'effet centrifuge : en effet, une vitesse de rotation élevée va étirer les liaisons internucléaires, augmentant ainsi le moment d'inertie I et diminuant donc l'énergie E_J . Cette correction est prise en compte en écrivant $E_J = B_0 J(J+1) - D_0 [J(J+1)]^2$. Cependant, le rapport D_0/B_0 reste très faible pour les molécules qui nous intéressent ($\simeq 10^{-6}$ pour N_2 , CO_2 , O_2), et cette correction en énergie n'intervient que pour les états de J élevé ([Herzberg 67]). On négligera toute correction à l'énergie venant des excitations vibrationnelles des molécules : la proportion entre les molécules dans le premier état vibrationnel excité et celle dans l'état fondamental est compris entre 10^{-4} et 10^{-5} à température ambiante (et cela est d'autant plus négligeable dans nos expériences qu'en sortie de la vanne pulsée, le gaz moléculaire subit une détente qui amène sa température rotationnelle bien en dessous de la température ambiante).

Le rotateur est en plus soumis à l'Hamiltonien d'interaction $-U_0(t) \cos^2 \theta$ avec l'impulsion d'alignement. L'opérateur $\cos \theta$ va projeter $|J, M\rangle$ selon $|J+1, M\rangle$ et $|J-1, M\rangle$ (voir l'équation C.5), le potentiel $-U_0(t) \cos^2 \theta$ ne va donc coupler uniquement des états tels que $\Delta M = 0$ et $\Delta J = 0, 2, -2$ via des processus Raman stimulés.

A partir d'une molécule dans l'état rotationnel $|J, M\rangle$, l'excitation se produit donc

vers de nouveaux états $|J', M\rangle$ ce qui crée un paquet d'onde rotationnel $|\Psi_{J,M}\rangle$ ¹⁶ :

$$|\Psi_{J,M}\rangle(t) = \sum_{k=-J/2}^{\infty} a_{J+2k,M}(t) |J+2k, M\rangle \quad (4.4)$$

Chaque molécule est, à l'instant initial, dans un état rotationnel donné, la probabilité de trouver une molécule dans cet état étant donnée par une distribution statistique de Boltzmann :

$$P_J \propto g_J(2J+1)e^{-\frac{E_J}{k_B T}} \quad (4.5)$$

avec $E_J = B_0 J(J+1) - D_0[J(J+1)]^2$. Le terme $(2J+1)$ vient de la dégénérescence des énergies en M , et g_J est un terme prenant en compte le poids relatif des états de J pairs et de J impairs (effet de spin nucléaire)

4.1.3 Observation de l'alignement, récurrence rotationnelle

On peut définir plusieurs observables pour caractériser le degré d'alignement des molécules dans le milieu. Une façon couramment utilisée est de mesurer $\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle_{stat}$, la moyenne étant à la fois quantique (au sens valeur moyenne de l'opérateur $\cos^2\theta$ sur les paquets d'onde rotationnels) et statistique (moyennage selon la distribution de Boltzmann) :

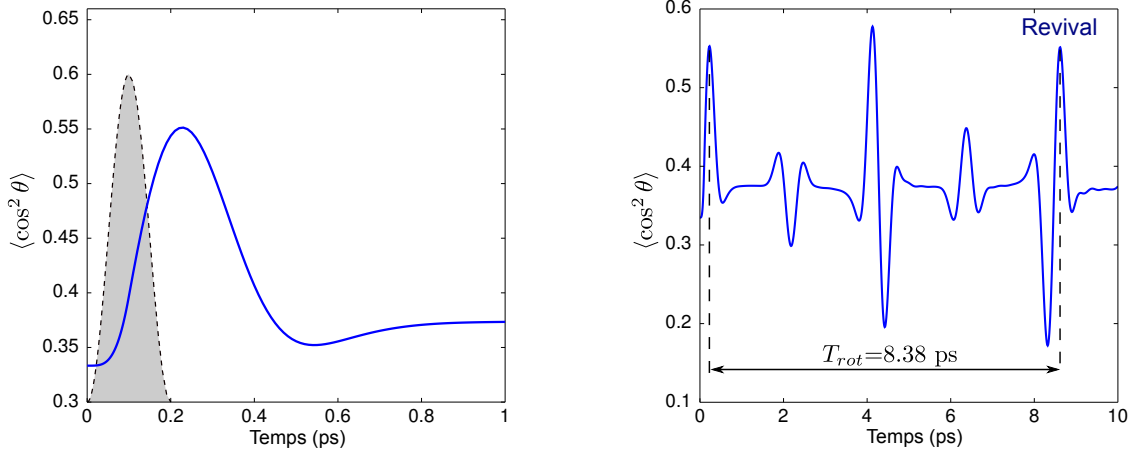
$$\langle\langle\cos^2\theta\rangle\rangle_{stat}(t) = \frac{\sum_{J,M} g_J e^{-\frac{E_J}{k_B T}} \langle\Psi_{J,M}|\cos^2\theta|\Psi_{J,M}\rangle(t)}{\sum_J P_J} \quad (4.6)$$

Dans le cas d'une répartition isotrope des molécules, $\langle\cos^2\theta\rangle = 1/3$, alors que $\langle\cos^2\theta\rangle = 1$ lorsque toutes les molécules sont alignées et $\langle\cos^2\theta\rangle = 0$ lorsque toutes les molécules sont antialignées (contenues dans le plan perpendiculaire à l'axe de polarisation du laser). C'est cette grandeur que nous utiliserons pour définir le degré d'alignement des molécules du milieu générateur.

Deux méthodes sont principalement utilisées afin d'aligner des molécules avec une impulsion laser ([Seideman 99]).

La première consiste à utiliser des impulsions longues, de l'ordre de la période rotationnelle des molécules (cette notion sera définie plus loin). De cette façon, on piège de manière adiabatique les molécules dans le puits de potentiel $-U_0(t)\cos^2\theta$. Cette méthode, si elle permet d'atteindre des degrés d'alignement satisfaisants, est difficilement exploitable dans nos expériences de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Comme nous le verrons par la suite, nous sommes amenés dans notre montage expérimental à diviser en deux les impulsions infrarouges en sortie de la chaîne laser : une partie de l'impulsion sert à l'alignement moléculaire, l'autre à la génération d'harmoniques. Avec cette technique d'alignement adiabatique, les molécules sont alignées en présence de l'impulsion d'alignement, qui peut interférer avec l'impulsion de génération : les modulations d'intensité dans le milieu de génération associées à ces interférences dégradent considérablement les conditions d'accord de phase et réduisent considérablement l'efficacité de génération.

16. l'indice J, M faisant référence à l'état rotationnel initial $|J, M\rangle$



(a) Peu après le passage de l'impulsion d'alignement (représentée en grisée sur le graphique), on observe un alignement des molécules, le facteur $\langle \cos^2 \theta \rangle$ passant de $1/3$ à $t=0$ (distribution isotrope) à 0.55 vers 250 fs

(b) Variation de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ sur une période rotationnelle complète : au bout d'un temps T_{rot} , $\langle \cos^2 \theta \rangle$ retrouve sa valeur de l'alignement soudain.

FIGURE 4.2 – Simulation de l'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ dans N_2 soumis à une impulsion d'alignement de 100 fs d'éclairement $5 \times 10^{13} \text{W/cm}^2$. La température rotationnelle est de 50 K, et le calcul a été réalisé en prenant des valeurs de J allant de 0 à 20.

La seconde méthode d'alignement moléculaire, que nous avons mise en oeuvre, consiste à utiliser des impulsions de durée très courte devant la période rotationnelle des molécules (environ 50-100 fs dans nos conditions expérimentales, à comparer à la période rotationnelle de N_2 de 8.4 ps par exemple). Sur une telle durée, la molécule n'a pas le temps de bouger pendant l'interaction, mais elle subit l'action d'un couple extrêmement soudain qui va la pousser vers la position « alignée ». Il s'ensuit un alignement soudain des molécules (ou *prompt alignment*) quelques centaines de femtosecondes après l'impulsion d'alignement (figure 4.2(a)). Une façon de comprendre intuitivement l'alignement qui résulte de cette impulsion brève est de considérer le fait le couple appliqué aux molécules $-d\tilde{U}/d\theta$ est proportionnel à $-\sin 2\theta$. Les molécules peu écartées de l'axe de polarisation du laser vont subir un faible couple, alors que celles qui sont très écartées vont subir un couple plus violent et vont revenir plus vite vers l'axe d'alignement. Toutes les molécules vont alors se retrouver pratiquement simultanément alignées selon l'axe de polarisation du laser.

Pour autant, ce prompt alignment n'est pas réellement exploitable pour nous, car il se produit très peu de temps après l'impulsion d'alignement et il pourrait toujours y avoir un recouvrement, même partiel, avec l'impulsion de génération. Cependant, comme les états $|J, M\rangle$ sont des fonctions propres de l'Hamiltonien libre, l'évolution libre d'un paquet d'onde $|\Psi_{J,M}\rangle$ après le passage de l'impulsion est donnée par :

$$|\Psi_{J,M}\rangle(t) = \sum_{k=-J/2}^{\infty} a_{J+2k,M}(t_1) e^{iB_0 J(J+1)t} |J+2k, M\rangle \quad (4.7)$$

t_1 étant une référence de temps après le passage de l'impulsion (c'est-à-dire à partir de

Molécule	B_0 (cm ⁻¹)	D_0 (cm ⁻¹)	$\Delta\alpha$ (Å ³)	$g_{\text{pair}}/g_{\text{impair}}$	T_{rot} (ps)
H ₂	59.32	4.7×10^{-2}	0.2	1/3	0.27
D ₂	29.90	1.1×10^{-2}	0.2	6/3	0.56
N ₂	1.99	5.7×10^{-6}	1.0	6/3	8.38
O ₂	1.43	5.7×10^{-6}	1.15	0/1	11.66
CO ₂	0.39	1.3×10^{-7}	2.0	1/0	42.70

TABLE 4.1 – Valeur des grandeurs intervenant dans l’alignement moléculaire en champ fort pour différentes espèces en phase gazeuse ([Herzberg 67, NIST]).

laquelle il n’y a plus de couplage par processus Raman stimulés et les $a_{J+2k,M}$ deviennent stationnaires en module). Or, comme $J(J+1)$ est un entier pair :

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{J,M}\rangle(t + \frac{\pi}{B_0}) &= \sum_{k=-J/2}^{\infty} a_{J+2k,M}(t_1) e^{iB_0 J(J+1)t} e^{iJ(J+1)\pi} |J+2k, M\rangle \\
 &= \sum_{k=-J/2}^{\infty} a_{J+2k,M}(t_1) e^{iB_0 J(J+1)t} |J+2k, M\rangle \\
 &= |\Psi_{J,M}\rangle(t)
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Au bout un temps $T_{\text{rot}} = \pi/B_0$ appelé **période rotationnelle**, le paquet d’onde se rephase à l’identique. Tous les multiples de cette période rotationnelle, l’alignement soudain réapparaît en l’absence de l’impulsion d’alignement : il y a récurrence rotationnelle (*revival*). L’évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ sur une période rotationnelle complète est représentée sur la figure 4.2(b). En plus de la récurrence rotationnelle, cette simulation montre la présence d’alignements et d’antialignements moléculaires au niveau de la demi récurrence rotationnelle (où la phase des différents termes de la somme 4.7 par rapport au temps de référence t_1 vaut 0 ou π) ainsi qu’au niveau des quarts et trois quarts de la récurrence rotationnelle (phase de 0, $\pi/2$, π ou $3\pi/2$).

Le calcul présenté sur la figure 4.2 est réalisé à partir d’un code Matlab écrit par Sébastien Wéber et que nous avons optimisé. Ce code prend comme paramètres d’entrée les caractéristiques du milieu moléculaire (température rotationnelle, valeurs de B_0 , D_0 , g_J et $\Delta\alpha$) et de l’impulsion d’alignement (durée et éclairement, le profil temporel variant comme $\sin^2(t)$), et tronque le calcul à une valeur J_{max} définie par l’utilisateur.

En prenant en compte le terme correctif D_0 , on perd la périodicité temporelle du paquet d’onde qui s’étale au niveau des récurrences rotationnelles. Cependant, le rapport D_0/B_0 étant très faible, cet étalement ne devient perceptible que pour des multiples élevés de la période rotationnelle ($\approx 10 T_{\text{rot}}$ dans N₂).

Les grandeurs nécessaires pour déterminer le comportement rotationnel de différentes molécules linéaires sont données dans la table 4.1.

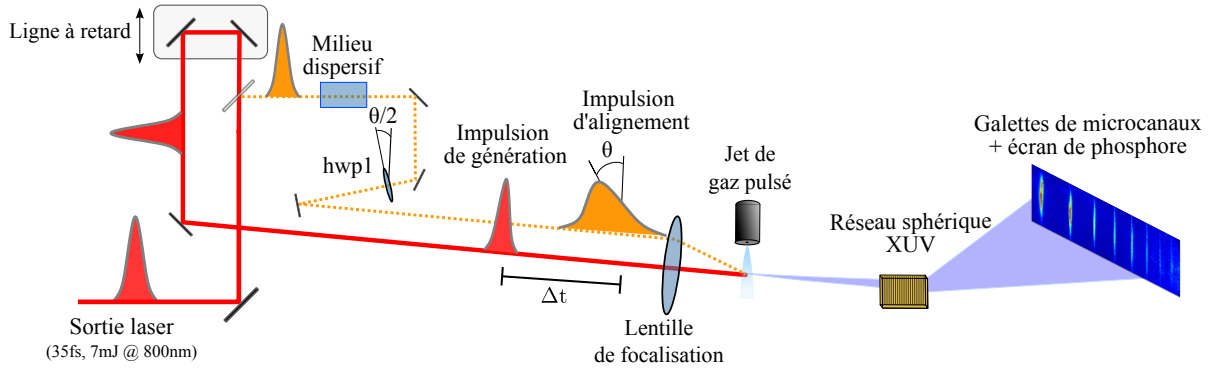


FIGURE 4.3 – Montage expérimental. La lame demi-onde $hwp1$ permet de contrôler l'angle θ entre l'axe de polarisation du laser et l'axe d'alignement des molécules.

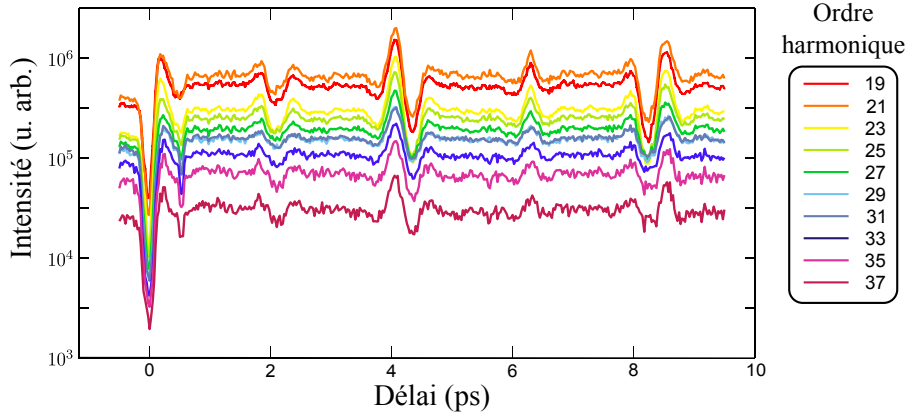
4.2 Observation de l'alignement dans le spectre harmonique

Le montage expérimental mis en place est présenté sur la figure 4.3. Les impulsions en sortie de chaîne laser sont séparées en deux par un interféromètre de type Michelson : une impulsion d'alignement et une impulsion de génération. Une ligne à retard motorisée permet de contrôler le délai entre les deux impulsions. Une lame demi-onde permet de contrôler l'angle θ entre l'axe de polarisation des impulsions de génération et celui d'alignement des molécules (une rotation de $\theta/2$ de la lame entraînant une rotation de θ de l'axe d'alignement). Les impulsions d'alignement peuvent éventuellement traverser un milieu dispersif afin d'allonger leur durée (ce qui améliore la qualité de l'alignement).

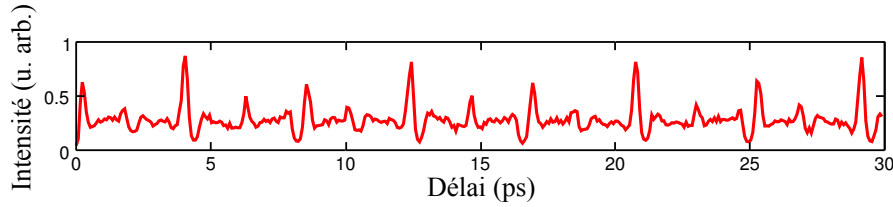
Le faisceau d'alignement est parallèle au faisceau de génération mais décalé verticalement. Ainsi, les harmoniques qui pourraient être générées par le faisceau d'alignement sont émises hors axes et sont bloquées par le trou de pompage différentiel entre la chambre de génération d'harmoniques et la chambre du spectromètre. Seules les harmoniques générées par le faisceau de génération parviennent donc sur le détecteur.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées afin de régler le délai nul entre les deux impulsions ainsi que leur recouvrement spatial au niveau du foyer. En prélevant une partie des deux faisceaux avant la chambre de génération grâce à une lame de verre (qui réfléchit environ 4% de l'intensité, non représentée sur la figure 4.3), on peut focaliser les impulsions de génération et d'alignement dans l'air et imager le foyer sur le capteur CCD d'une caméra. Lorsque les deux faisceaux se propagent parallèlement, les impulsions sont superposées spatialement au niveau du foyer et lorsqu'elles sont synchronisées, des franges d'interférences horizontales apparaissent¹⁷ (les faisceaux étant décalés verticalement). Une autre technique consiste à contrôler directement le signal harmonique : lorsque les impulsions sont superposées spatialement et temporellement dans le milieu

17. si on positionne au préalable les axes de la lame demi onde pour que les deux impulsions soient polarisées parallèlement.



(a) Signal des harmoniques 19 à 37 sur une période rotationnelle.



(b) Variation du signal de l'harmonique 19 sur 3.5 périodes rotationnelles.

FIGURE 4.4 – Variation du signal harmonique dans N_2 en fonction du délai entre les faisceaux d'alignement et de génération, pour un angle d'alignement $\theta = 0^\circ$.

de génération, elles interfèrent en produisant des franges d'interférences horizontales. Les fortes variations d'éclairement associées à ces interférences dégradent considérablement les conditions d'accord de phase et suppriment presque entièrement l'efficacité de génération. Lors de la mise en place du dispositif expérimental, nous avons en fait combiné ces deux techniques : réglage sur une caméra de prélèvement dans un premier temps, puis sur le signal harmonique en optimisant son extinction.

4.2.1 Alignement dans N_2

La figure 4.4 présente la variation du signal harmonique en fonction du délai entre les faisceaux d'alignement et de génération, les molécules étant alignées parallèlement aux impulsions de génération ($\theta=0^\circ$). On voit que pour chaque harmonique, le signal reflète parfaitement la structure du $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (voir figure 4.2(b)), notamment :

- Au demi-revival (4.1 ps) passage par un maximum de signal (alignement) puis par un minimum (anti-alignement).
- Au revival (8.3 ps), passage par un minimum puis par un maximum.
- Au quart et trois-quart de revival, évolution similaire entre le signal harmonique et $\langle \cos^2 \theta \rangle$.

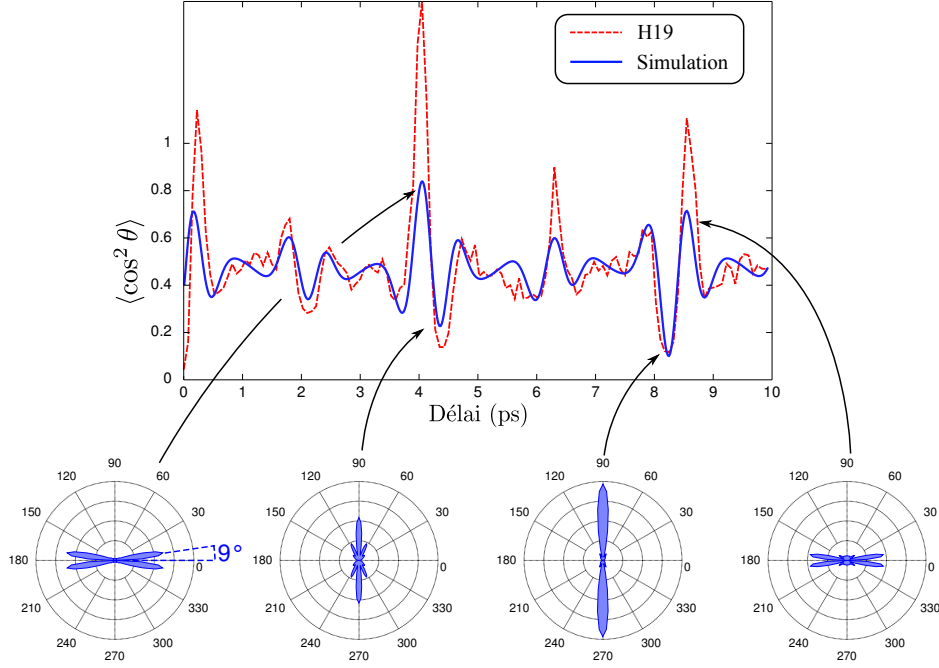


FIGURE 4.5 – Comparaison entre le signal harmonique normalisé (tiret rouge) et le $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (trait plein bleu) simulé pour une durée d'impulsion de 70 fs, une température rotationnelle de 5 K et une éclaircissement d'alignement de $6.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$. Les courbes polaires représentent les probabilité d'alignement au niveau des pics d'alignement et d'anti-alignement au demi-revival et au revival.

La figure 4.4(b) montre l'évolution du signal sur plus de trois périodes rotationnelles : sur ces délais, la répétition de la structure d'alignement est très bonne et les effets de corrections centrifuges ne sont pas visibles.

Le fait que le signal harmonique dans N_2 varie comme $\langle \cos^2 \theta \rangle$ permet de comparer directement les résultats expérimentaux avec les résultats de simulation. Sur la figure 4.5, on a superposé le signal de l'harmonique 19 aux résultats de simulations. Les paramètres du calcul permettant de mieux reproduire les résultats expérimentaux (largeur des structures, modulation du signal) sont :

- une durée d'impulsion d'alignement de 70 fs
- un éclaircissement du faisceau d'alignement de $6.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$
- une température rotationnelle initiale des molécules (en sortie du jet pulsé) de 5 K

Ici la comparaison a été effectuée directement sur le signal harmonique, mais on peut comparer également les transformées de Fourier du signal harmonique et du résultat de simulation ([Spanner 04, Miyazaki 05]). La figure 4.5 met également en évidence une différence de contraste (rapport entre le maximum et le minimum du signal) entre le signal harmonique et le $\langle \cos^2 \theta \rangle$ calculé, ce qui traduit une relation non linéaire entre ces deux grandeurs.

Les paramètres expérimentaux étant déterminés, on peut alors estimer la probabilité d'alignement $P(\theta, t)$, qui est la probabilité pour une molécule d'être alignée selon un axe

faisant un angle θ avec l'axe de polarisation de l'impulsion d'alignement. Si on note la distribution angulaire $p(\theta, \varphi, t) = p(\theta, t)$ (par symétrie autour de l'axe $\theta=0$), on a

$$P(\theta, t) = \int_{\varphi} p(\theta, t) \sin \theta d\varphi = 2\pi \sin \theta p(\theta, t) \quad (4.9)$$

$$\iint_{\theta, \varphi} p(\theta, t) \sin \theta d\theta d\varphi = \int_{\theta} P(\theta, t) d\theta = 1 \quad (4.10)$$

La probabilité d'alignement est représentée sur les tracés polaires de la figure 4.5, pour les alignements et anti-alignements du demi-revival et du revival.

A l'alignement, cette probabilité est piquée autour d'un angle de 9° pour ces paramètres expérimentaux. Le fait que cet angle soit non-nul provient de la prise en compte de l'angle solide compris entre θ et $\theta + d\theta$ dans l'intégrale 4.9, qui vaut $2\pi \sin \theta d\theta$. La probabilité $P(\theta, t)$ tend donc vers 0 lorsque θ tend vers 0. A l'antialignement, la distribution est piquée autour de 90° .

On peut remarquer sur ces courbes polaires que la qualité de l'alignement et de l'antialignement n'est pas la même que l'on se place à la récurrence rotationnelle ou à la demi-récurrence rotationnelle : l'alignement est meilleur à la demi-récurrence rotationnelle, l'anti-alignement est meilleur à la récurrence rotationnelle. Par la suite, pour étudier les molécules alignées, on se placera donc à la demi-récurrence rotationnelle. On retrouve ce résultat sur la courbe expérimentale, qui présente un pic de signal plus important à 4.1 ps et une diminution de signal plus prononcée à 8.3 ps.

4.2.2 Alignement dans CO₂

La figure 4.6(a) montre l'évolution du signal des harmoniques 19 à 31 générées dans CO₂ autour de la demi-récurrence rotationnelle (située à 21 ps), pour un axe d'alignement des molécules parallèle à l'axe de polarisation du laser. Comme dans N₂, on observe bien des modulations dans le signal de CO₂, que l'on retrouve aussi au quart, trois-quart et à la récurrence rotationnelle. Les variations du degré d'alignement sont donc bien présentes dans le signal harmonique, mais la relation entre signal harmonique et degré d'alignement est plus complexe que dans N₂.

Sur la figure 4.6(b), on a superposé le signal de l'harmonique 19 au calcul de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ en prenant en compte les paramètres du jet, de l'impulsion d'alignement et les caractéristiques moléculaires de CO₂. On voit clairement que contrairement à N₂, l'évolution du signal harmonique ne suit pas celle de $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Le signal harmonique est même minimal lorsque l'alignement est maximal.

Une autre caractéristique notable par rapport à N₂ est que les différentes harmoniques ne présentent pas la même évolution. A l'alignement, le signal est clairement minimum pour l'harmonique 19, un maximum local apparaît à l'alignement pour les harmoniques suivantes et le signal devient maximum à l'alignement pour les harmoniques 29 et supérieures.

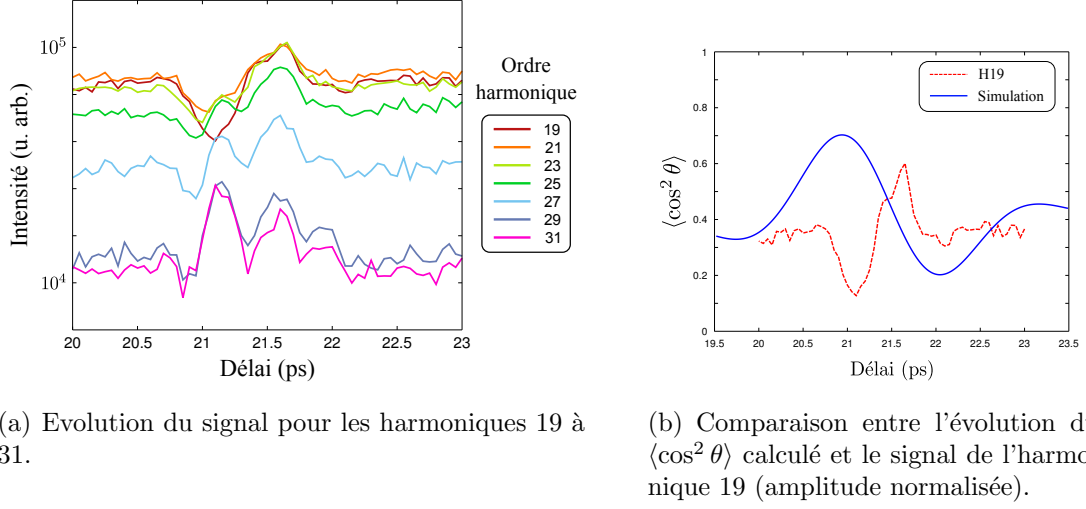


FIGURE 4.6 – Evolution du signal harmonique généré dans CO_2 autour de la demi récurrence rotationnelle, pour un angle d'alignement $\theta = 0^\circ$.

4.2.3 Influence des orbitales moléculaires sur la génération d'harmoniques

4.2.3.1 Différences entre N_2 et CO_2

Afin de comprendre pourquoi de telles différences sont observées entre N_2 et CO_2 , il faut s'intéresser aux différentes orbitales de Dyson qui interviennent dans le processus de génération. Un rappel sur les propriétés des orbitales de Dyson, ainsi que la forme des premières orbitales de Dyson pour N_2 et CO_2 sont présentés dans l'annexe D.

Dans N_2 , pour la plus haute orbitale occupée HOMO (*highest occupied molecular orbital*), la probabilité d'ionisation est maximale pour une molécule alignée selon le champ laser ($\theta = 0^\circ$), et décroît ensuite de façon monotone pour devenir minimale à $\theta = 90^\circ$. Cette probabilité d'ionisation peut s'expliquer en prenant en compte la géométrie de l'orbitale de Dyson associée (voir figure 4.8). Lorsque l'ionisation se fait pour un angle $\theta = 0^\circ$, l'électron va être ionisé à partir d'un des lobes à l'extrémité de la molécule (celui étant le plus au bord de la barrière de potentiel), alors que pour $\theta = 90^\circ$, l'ionisation va venir des trois lobes de la fonction d'onde, les deux lobes périphériques étant de signes opposé à celui du lobe central : ces lobes vont interférer de façon destructive, ce qui va réduire l'efficacité d'ionisation.

L'étape d'ionisation est la première des étapes conduisant à la génération d'harmoniques d'ordre élevé, il faut donc que cette étape soit efficace pour pouvoir générer efficacement des harmoniques. Ainsi, lorsque le degré d'alignement augmente, et si on utilise une impulsion de génération polarisée parallèlement à l'axe d'alignement des molécules, la probabilité moyenne d'ionisation du milieu augmente et le signal harmonique augmente de même. A l'antialignement, on observe le phénomène inverse, l'ionisation étant défavorisée. Le signal harmonique suit donc l'évolution de $\langle \cos^2 \theta \rangle$, ce qui est vérifié sur la figure 4.5. Il est à noter que la relation entre le signal harmonique et $\langle \cos^2 \theta \rangle$ n'est cependant pas nécessairement linéaire.

Dans CO_2 , la géométrie de la HOMO rend la probabilité d'ionisation minimale à 0° et 90° , où il y a interférence destructive entre deux lobes de signes opposés. En prenant un angle d'alignement de 45° , on favorise l'ionisation à partir d'un seul lobe et la probabilité d'ionisation passe par son maximum. Ainsi, en augmentant le degré d'alignement autour de l'axe de polarisation de l'impulsion de génération, on inhibe l'ionisation et la génération est moins efficace, ce qu'on observe sur la figure 4.6(b). A l'antialignement, la probabilité d'ionisation est minimale et on devrait donc avoir un minimum de signal harmonique ; le signal expérimental semble également passer par un minimum peu marqué.

4.2.3.2 Contribution de multiples orbitales

Pour autant, la géométrie de la HOMO pour CO_2 ne permet pas d'expliquer la différence de comportement entre les différents ordres harmoniques. Pour comprendre ces différentes réponses, il est nécessaire de prendre en compte la contribution de plusieurs canaux d'ionisation/recombinaison.

En effet, lors de l'ionisation tunnel, la molécule peut être ionisée vers son état ionique fondamental (X) ou vers des états ioniques excités (A,B,...). Ces états excités étant plus élevés en énergie, ils seront globalement moins accessibles, la probabilité d'ionisation tunnel P_k vers un état ionique donné k suivant une loi en exponentielle décroissante avec son potentiel d'ionisation $I_p^{[k]}$ ([Ammosov 86, Ivanov 01]) :

$$P_k \propto \exp\left(-\frac{2(2I_p^{[k]})^{3/2}}{3E}\right) \quad (4.11)$$

E étant l'amplitude du champ électrique appliqué.

Cependant, les orbitales de Dyson correspondant aux transitions vers ces états ioniques excités présentent des géométries différentes de la HOMO, et donc une dépendance de la probabilité d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire différente. Là où la probabilité d'ionisation est minimale à 0° et 90° pour la HOMO de CO_2 (état ionique X), elle est maximale à 90° pour la HOMO-1 (état ionique A) et à 0° pour la HOMO-2 (état ionique B). La contribution d'orbitales excitées peut donc être défavorisée énergétiquement, mais favorisée angulairement par l'alignement des molécules, et peut ainsi être comparable en amplitude à la contribution de la HOMO. La géométrie des orbitales de Dyson X, A et B de CO_2 (resp. N_2), ainsi que la probabilité d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire sont représentés sur la figure 4.7 (resp 4.8).

La contribution des états excités est d'autant plus favorisée pour les harmoniques hautes qu'elles ont une coupure étendue par rapport à la HOMO. En effet, la loi de coupure pour l'état k s'écrit :

$$(\hbar\nu)_{max}^{[k]} = I_p^{[k]} + 3,17 U_p \quad (4.12)$$

Plus les orbitales ont un potentiel d'ionisation élevé, plus l'énergie de coupure harmonique associée est élevée en énergie. Les harmoniques les plus hautes observées dans CO_2 peuvent donc correspondre à la coupure pour la HOMO, avec une efficacité de génération très diminuée, et en même temps au plateau pour les orbitales plus excitées, avec une efficacité de génération importante. Cet effet contribue à encore augmenter la contribution relative des orbitales excitées sur les harmoniques très élevées.

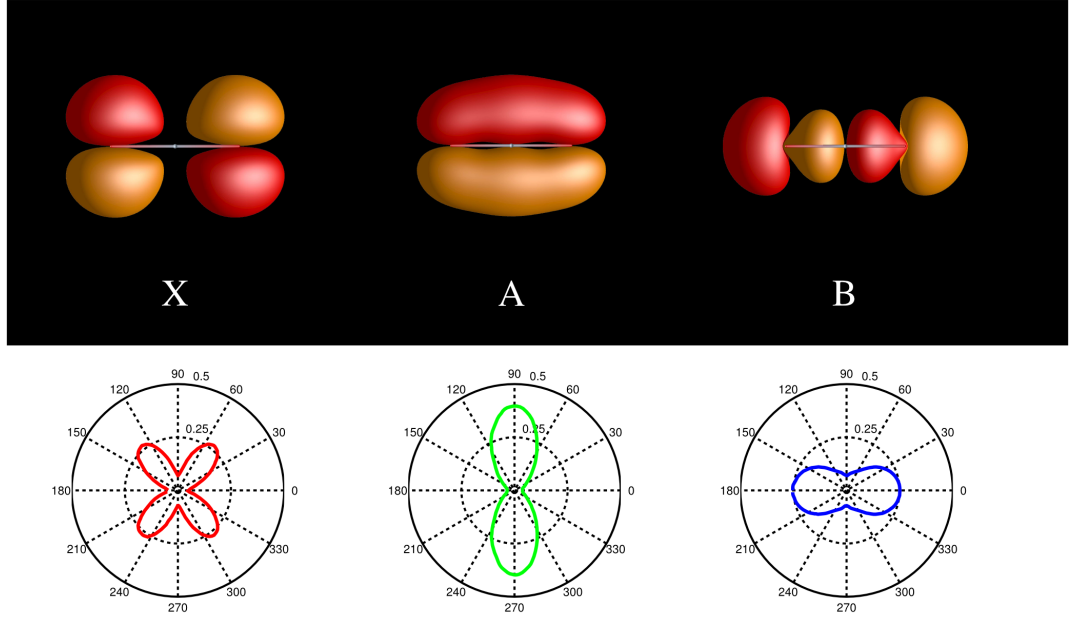


FIGURE 4.7 – Orbitales de Dyson correspondant aux transitions entre l'état fondamental et les états ioniques X (fondamental), A et B de CO_2 . Les courbes polaires représentent pour chaque orbitale la probabilité normalisée d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire (l'axe $\theta=0^\circ$ étant l'axe de la molécule)

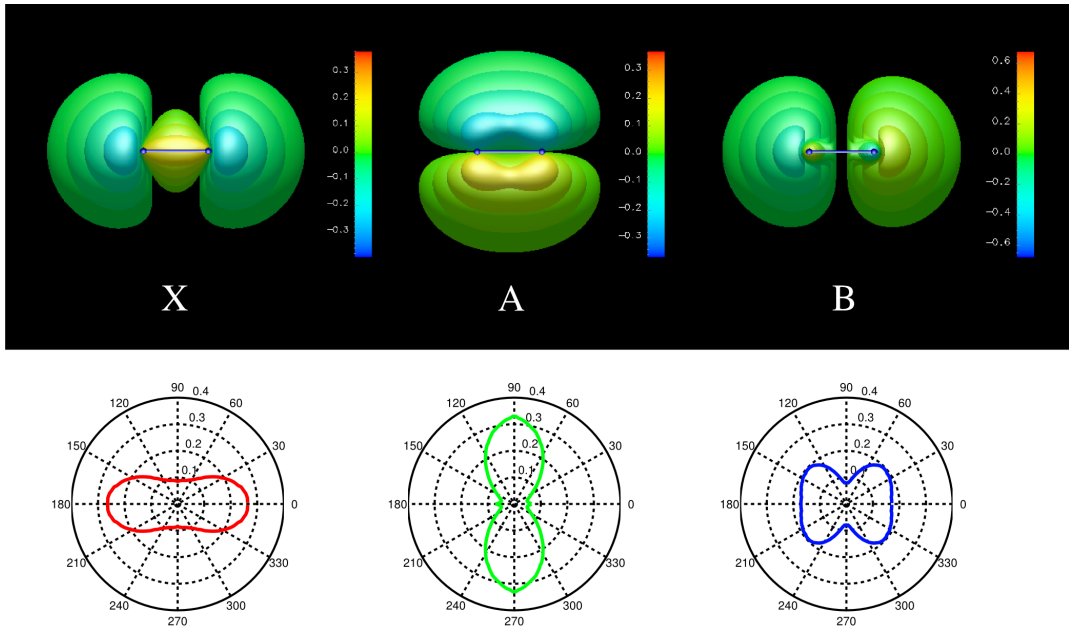


FIGURE 4.8 – Orbitales de Dyson correspondant aux transitions entre l'état fondamental et les états ioniques X (fondamental), A et B de N_2 . Les courbes polaires représentent pour chaque orbitale la probabilité normalisée d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire (l'axe $\theta=0^\circ$ étant l'axe de la molécule)

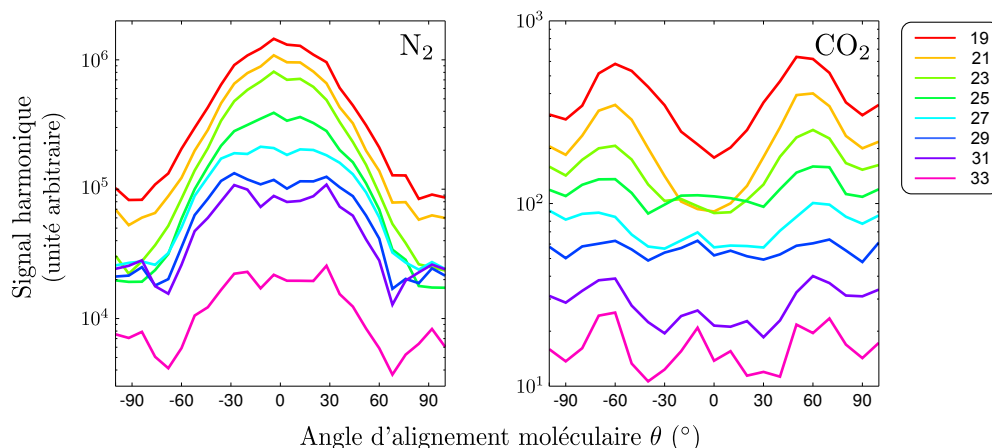


FIGURE 4.9 – Signal harmonique en fonction de l'angle d'alignement moléculaire θ , pour les harmoniques 19 à 33 générées dans N_2 et CO_2 . Pour plus de lisibilité, les courbes de CO_2 ont été décalées verticalement.

Sur la figure 4.6(a), le signal des harmoniques semble contenir la contribution de l'orbitale HOMO-2 de CO_2 . En effet, le maximum local lors de l'alignement des molécules est dû à la probabilité d'ionisation de la HOMO-2 de CO_2 qui est maximale à 0° . La contribution de l'orbitale HOMO-2 est confirmée par les courbes d'évolution du signal harmonique en fonction de l'angle d'alignement moléculaire (figure 4.9). Pour les harmoniques 19 et 21, on retrouve la « signature » de la HOMO, avec un minimum de signal à 0° et un maximum autour de $\pm 50^\circ$, avant de rediminuer jusqu'à $\pm 90^\circ$. Pour les harmoniques plus élevées, on aperçoit un maximum local de signal à 0° qui montre la contribution de la HOMO-2.

Bien que moins facilement discernable que pour le CO_2 , la contribution de multiples orbitales semble également présente dans N_2 . Sur le signal de la figure 4.9, les harmoniques basses passent par un signal maximal à 0° et minimal à 90° . Lorsque l'on augmente l'ordre harmonique, le maximum autour de 0° s'aplatit, et devient même un minimum local pour les harmoniques 29 et 31. Parallèlement à cela, la position du minimum global passe d'un angle de 90° à un angle de 70° , pour les harmoniques les plus hautes, pour lesquelles il y a même un maximum local à 90° . Ces caractéristiques semblent mettre en évidence la contribution au signal harmonique de la HOMO-1, qui possède dans le cas de N_2 une probabilité d'ionisation minimale à 0° et maximale à 90° .

Dans N_2 , la contribution d'autres orbitales que la HOMO peut également se voir dans le signal des différentes harmoniques à l'antialignement de la récurrence rotationnelle (voir figure 4.4(a)) : le signal passe par un minimum, dont le contraste diminue avec l'ordre harmonique. Pour l'harmonique 19, le signal est diminué d'un ordre de grandeur par rapport à l'alignement, puis cette amplitude diminue progressivement et il y a un maximum local pour l'harmonique 37. De telles modulations, associées à la diminution du contraste du minimum à l'anti-alignement, n'ont à notre connaissance pas été reportées à ce jour. Nous pensons que nous sommes capables de détecter ces détails dans le spectre harmonique grâce à la qualité de notre alignement moléculaire : nous estimons notre distribution d'alignement piquée autour d'environ 10° , alors que les expériences jusque là

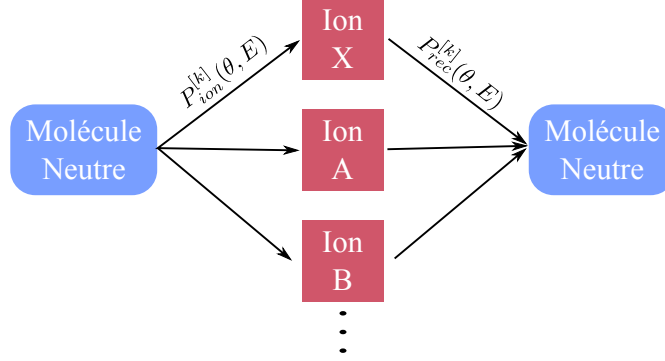


FIGURE 4.10 – Schématisation de contributions des différents canaux de génération, auxquels sont associés des probabilités d’ionisation $P_{ion}^{[k]}(\theta, E)$ et de recombinaison $P_{rec}^{[k]}(\theta, E)$.

réalisées avaient des distributions piquées autour d’environ 30° (voir section 4.2.4). Nous verrons par la suite que la contribution de multiples orbitales se traduit également dans l’état de polarisation des harmoniques générées dans N_2 .

La prise en compte de multiples canaux d’ionisation complexifie la modélisation de la génération d’harmoniques dans les molécules. En effet, on ne peut pas considérer ces différents canaux indépendamment les uns des autres, mais il faut considérer que ce sont différents chemins quantiques, partant du même état initial et finissant sur le même état final, et auxquels sont associés des probabilités d’ionisation $P_{ion}^{[k]}(\theta, E)$ et de recombinaison $P_{rec}^{[k]}(\theta, E)$ (voir figure 4.10). Ces chemins vont interférer, et il faut donc sommer leurs contributions de façon cohérente. En jouant sur l’angle θ , on peut modifier les probabilités d’ionisation et de recombinaison et ainsi faire varier la contribution relative de chacune des orbitales.

La contribution de plusieurs orbitales au processus de génération d’harmoniques d’ordre élevé a été confirmé, dans CO_2 , par des travaux récents théoriques et expérimentaux ([Smirnova 09b, Smirnova 09a]). Comme nous le verrons par la suite, nos travaux ont permis de révéler qu’il était possible d’avoir, en plus de ces différents canaux d’ionisation, des canaux d’ionisation croisés.

4.2.4 Différentes configurations expérimentales

Jusqu’à présent, les courbes présentées dans ce chapitre ont été enregistrées au début de l’année 2010, alors que nous avons fait l’acquisition d’une vanne pulsée Even-Lavie, synchronisée sur les impulsions en sortie de la chaîne Aurore. Cette vanne a été conçue afin de créer des jets moléculaires et atomiques supersoniques particulièrement denses et collimatés. On peut ainsi générer des harmoniques à une suffisamment grande distance de la sortie du jet (environ 40 fois le diamètre de l’ouverture), où la thermalisation du jet est complète et où l’on peut atteindre des températures rotationnelles inférieures à 10K, voir sub-Kelvin ([Hillenkamp 03, Even 00]). Cette vanne a également l’avantage d’avoir un temps d’ouverture particulièrement court. Afin de mesurer ce temps d’ouverture, nous avons utilisé une jauge à ionisation rapide, qui mesure la pression instantanée dans le jet moléculaire avec une précision de l’ordre de la microseconde. Nos mesures montrent un

temps d'ouverture minimal d'environ 35 μ s à mi-hauteur (voir figure 4.11).

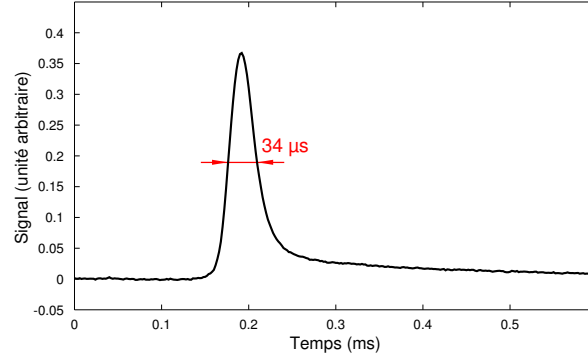


FIGURE 4.11 – Variation de la pression instantanée en sortie du jet pulsé Even-Lavie. Les mesures ont été réalisées dans l'hélium, avec une pression en amont de la vanne de 10 bar.

Les travaux antérieurs ont été réalisés à l'aide d'une vanne AttoTech, pulsée au kHz. En sortie de cette vanne, qui n'a pas été optimisée pour créer des jets moléculaires froids, nous avons estimé la température rotationnelle des molécules à 50K (la distance entre la zone de génération est d'environ 4 fois le diamètre de l'ouverture du jet). La probabilité d'alignement pour cette vanne, dans les conditions expérimentales utilisées, est comparée avec celle obtenue avec la vanne Even-Lavie sur la figure 4.12.

Le fait d'avoir une température rotationnelle beaucoup plus importante sur la vanne Attotech diminue clairement la qualité de l'alignement. La probabilité d'alignement est maximale pour un angle θ_{max} de 27° (contre 9°), et le rapport entre la probabilité pour la molécule d'être alignée à 90° et la probabilité d'être alignée selon θ_{max} est d'environ 1/3, contre moins de 3% avec la vanne Even-Lavie.

L'acquisition de la vanne pulsée Even-Lavie permettra de réaliser des expériences de spectroscopie dans les molécules alignées plus précises, et a déjà permis de découvrir des structures fines dans le signal harmonique en fonction du délai dans CO₂ et N₂ [Ruf 10], qui étaient jusque là lissées par le moyennage sur la distribution d'alignement.

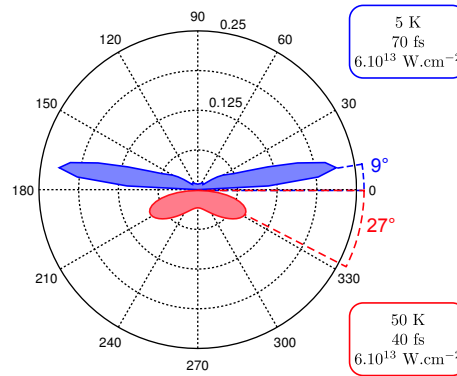


FIGURE 4.12 – Probabilité d'alignement calculée à l'alignement de la demi récurrence rotationnelle, pour les deux configurations expérimentales utilisées : vanne pulsée Even-Lavie en bleu, vanne pulsée AttoTech en rouge.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les travaux réalisés avec la vanne Attotech, antérieurement à l'acquisition de la vanne pulsée Even-Lavie.

4.3 Mesure de l'état de polarisation d'harmoniques générées dans des molécules alignées

4.3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 4.13(a). Au montage présenté sur la figure 4.3, nous avons ajouté un polariseur XUV avant le spectromètre (voir partie 3.1.2).

Une première lame demi-onde HWP1 permet comme précédemment de faire varier l'angle θ entre les axes de polarisation des impulsions de génération et d'alignement. Une deuxième lame demi-onde HWP2 permet elle de faire varier l'angle entre l'axe du polariseur et l'axe de polarisation du faisceau de génération.

La figure 4.14 rappelle les différentes notations utilisées : θ représente l'angle entre l'axe de polarisation de l'impulsion de génération et l'axe d'alignement moléculaire, φ mesure l'angle entre l'axe de polarisation de l'impulsion de génération et l'axe du polariseur. Le champ harmonique généré est *a priori* elliptique, avec un demi grand axe faisant un angle α avec la polarisation du laser de génération.

4.3.2 Etat de polarisation des harmoniques générées dans les molécules alignées

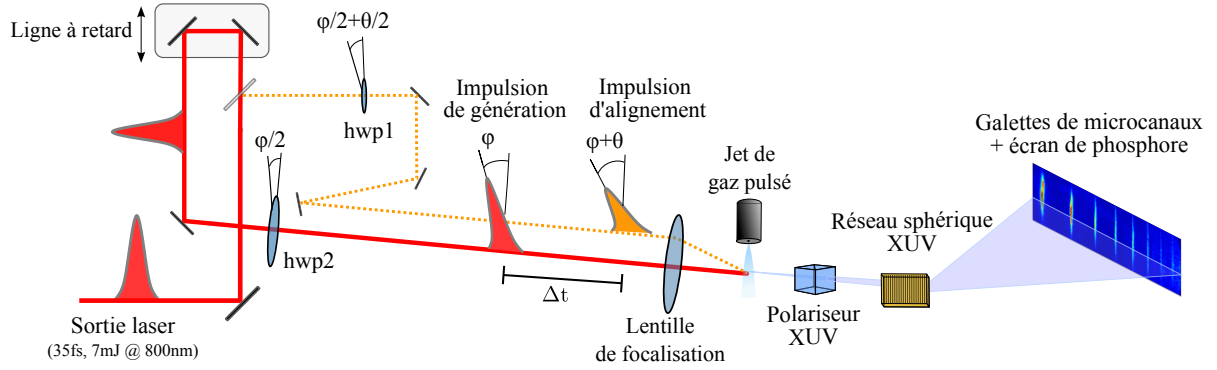
4.3.2.1 Mesures dans N₂

Sur la figure 4.13(b) sont représentées différentes courbes de Malus (normalisées à 1) obtenues avec l'harmonique 19 de N₂ pour un éclairage de $I=1.4 \times 10^{14}$ W.cm⁻² et des angles d'alignement moléculaire de 0, -50 et -90°.

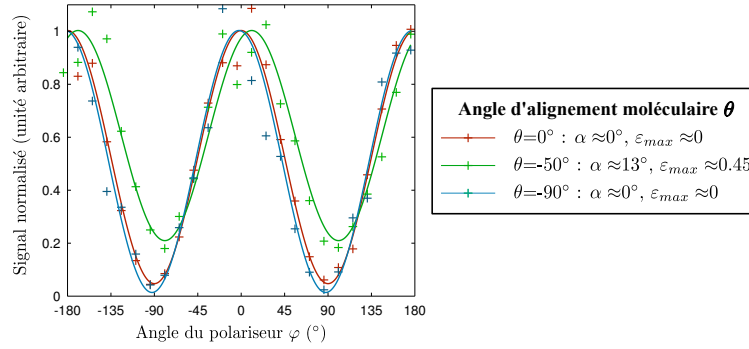
Pour $\theta=0^\circ$ et $\theta=-90^\circ$, on retrouve des courbes similaires : l'angle de polarisation α est nul, et le contraste des oscillations proche de 1 ce qui implique une ellipticité nulle du rayonnement. Ces résultats sont conformes à ce qui est attendu compte tenue de la symétrie cylindrique du système autour de l'axe d'alignement.

Pour ce qui est de $\theta=-50^\circ$, on observe un décalage des oscillations correspondant à un angle de polarisation $\alpha = +13^\circ$ (de sens opposé à l'angle θ d'alignement moléculaire). Le contraste des oscillations est réduit et correspond à une ellipticité maximale de 0.45. Cette mesure montre la génération d'un champ harmonique fortement elliptique, même avec des impulsions de génération polarisées linéairement, pour certains angles d'alignement moléculaire. Dans le chapitre 3, la rupture de symétrie du système permettant d'obtenir un champ elliptique venait de l'ellipticité du champ générateur : ici, elle provient de l'alignement moléculaire dans le milieu générateur.

La figure 4.15 montre les résultats des mesures de l'intensité du signal harmonique et de son état de polarisation en fonction de l'angle d'alignement moléculaire pour un éclairage de $I=1.4 \times 10^{14}$ W.cm⁻². Ici, et dans le reste du chapitre, seules les trajectoires courtes sont étudiées (sélectionnées lors de l'analyse des images de l'écran de phosphore).



(a) Montage expérimental. Les deux lames demi-onde **hwp1** et **hwp2** permettent de contrôler les angles entre l'axe du polariseur, l'axe de polarisation des impulsions de génération et l'axe d'alignement moléculaire.



(b) Lois de Malus obtenues pour l'harmonique 19 de N_2 , pour des angles d'alignement moléculaire θ de 0, 50 et 90°.

FIGURE 4.13 – Détermination de l'état de polarisation dans les harmoniques d'ordre élevé générées dans des molécules alignées

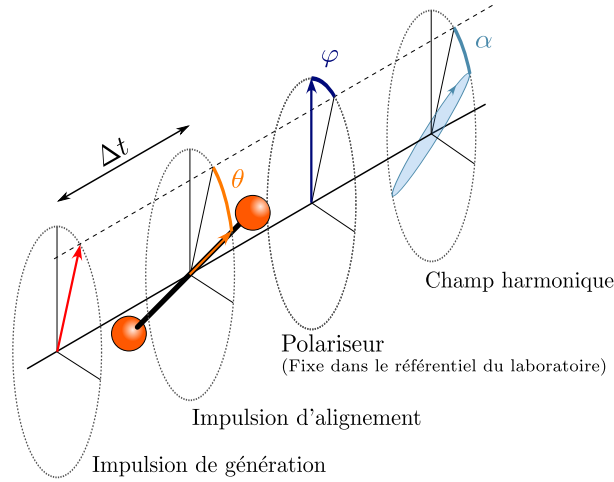


FIGURE 4.14 – Définition des différents angles employés.

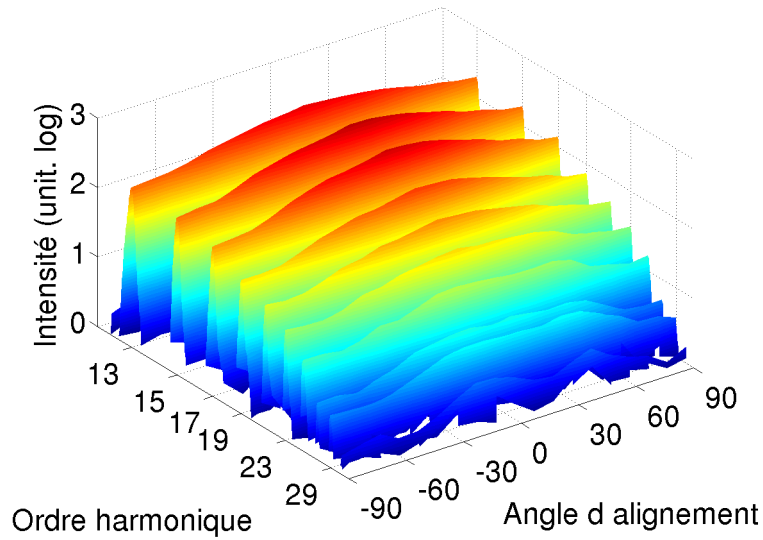
Intensité L'intensité représentée est l'intensité du champ harmonique, et non pas l'intensité transmise par le polariseur selon une composante. Expérimentalement, elle est obtenue en effectuant la somme sur tout les angles φ (entre le polariseur et l'impulsion de génération) du signal enregistré par la caméra CCD : cette somme est directement proportionnelle à $(R_s + R_p)(|E_x|^2 + |E_y|^2) \propto I_{\text{harm}}$ (l'axe x étant parallèle à l'axe de polarisation des impulsions de génération, et l'axe y perpendiculaire).

Quel que soit l'ordre harmonique considéré, on observe une diminution de l'intensité harmonique avec l'angle d'alignement. Le rapport entre l'intensité mesurée à 0° et celle mesurée à $\pm 90^\circ$ est d'environ 4, indépendamment de l'ordre harmonique considéré. Sur ces mesures, le degré d'alignement ne permet pas d'observer une remontée du signal pour les harmoniques élevées à $\theta \approx 90^\circ$, comme ce qui a été présenté sur la figure 4.9 (pour lequel le rapport entre intensité à 0° et intensité à 90° est de 8 à 10).

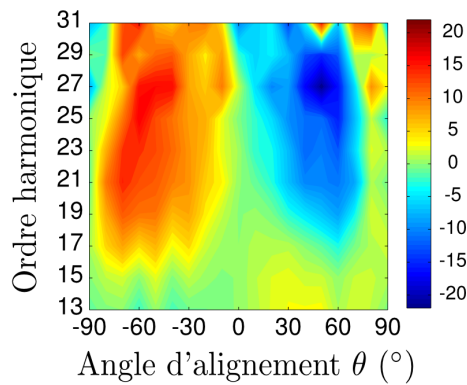
Angle de polarisation Par raison de symétrie, l'angle de polarisation α , représenté sur la figure 4.15(b) tend vers 0 pour un angle d'alignement nul ou égal à $\pm 90^\circ$. La carte de ces angles est bien antisymétrique par rapport à l'axe $\theta = 0^\circ$, ce qui confirme la bonne calibration de nos angles. Pour un angle d'alignement d'environ $+50^\circ$, on observe un changement de signe de l'angle de polarisation en fonction de l'ordre harmonique : positif pour l'harmonique 13 (donc de même signe que l'angle θ), nul pour l'harmonique 15 puis négatif et décroissante pour les harmoniques d'ordres supérieurs à 17, avec une valeur minimale d'environ -20° observée dans la coupure.

Ce changement de signe a déjà été reporté dans la littérature, mais à des ordres harmoniques différents : harmonique 23 pour [Levesque 07], harmonique 17¹⁸ pour [Zhou 09]. Dans [Levesque 07], la modélisation utilisée pour décrire le paquet d'onde électronique est celle des ondes planes, ce qui implique un champ harmonique polarisé linéairement (voir section 3.3.2.1). Par conséquent, le changement de signe de α ne peut être interprété dans

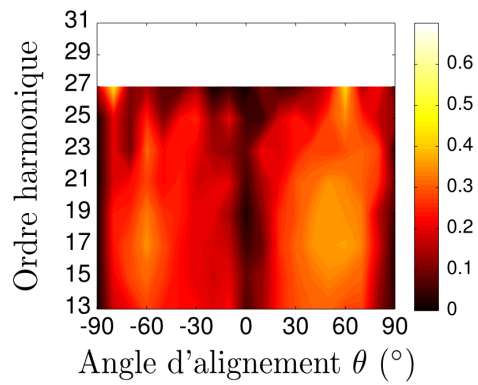
18. Les spectres présentés originellement dans l'article [Zhou 09] doivent être décalés, conformément aux corrections des auteurs rapportées dans [Le 09], de 2 ordres.



(a) Intensité du signal harmonique.



(b) Angle de polarisation (α)



(c) Ellipticité maximale (ϵ_{max}).

FIGURE 4.15 – Intensité et état de polarisation du champ harmonique en fonction de l'angle d'alignement moléculaire pour un éclaircissement de $I=1.4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$

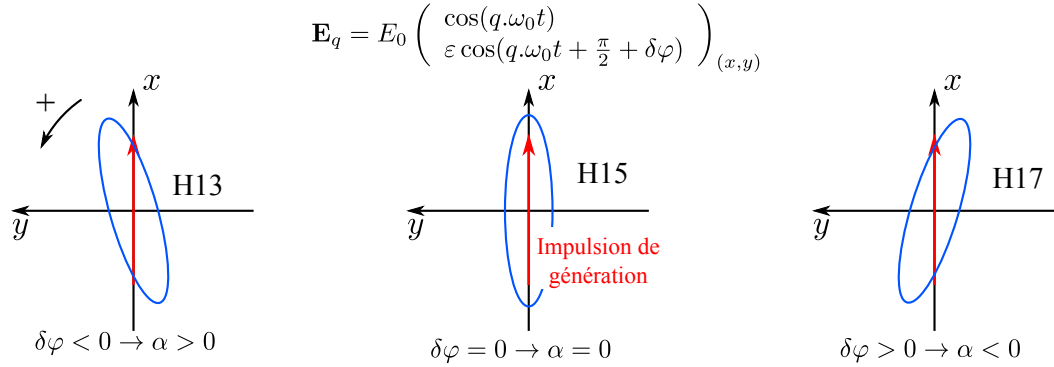


FIGURE 4.16 – Une variation de la phase entre les composantes x (parallèle au champ de génération) et y autour de la valeur $\pi/2$ entraîne le changement de signe de l'angle de polarisation des harmoniques

cette étude que comme un changement de signe de la composante perpendiculaire E_y du champ harmonique : les mesures que nous avons effectuées sur l'ellipticité du champ harmonique invalident cette interprétation.

Ellipticité En dehors des valeurs d'angle d'alignement de -90° , 0° et 90° où l'ellipticité du champ harmonique est nécessairement nulle, les mesures présentées sur la figure 4.15(c) montrent que le champ harmonique est pratiquement toujours elliptique. Les valeurs maximales d'ellipticité sont atteintes pour des angles d'alignement proches de 50° , en augmentant avec l'ordre harmonique. Les valeurs correspondant aux harmoniques 29 et 31 étant très bruitées, elles n'ont pas été reproduites sur cette figure.

Dans [Zhou 09], un profil similaire de l'ellipticité du champ harmonique a été reporté, avec cependant des valeurs légèrement inférieures. Dans [Levesque 07], le champ harmonique a été trouvé linéaire, quelle que soit la configuration du milieu de génération : nous supposons que la raison de l'écart avec nos observations provient de la qualité du polariseur utilisé.

Le fait de trouver une ellipticité globalement constante entre l'harmonique 13 et l'harmonique 17, c'est-à-dire lorsque l'angle de polarisation α change de signe, nous permet d'infirmer l'hypothèse de changement de signe de la composante orthogonale du champ harmonique, qui conduirait nécessairement à une polarisation linéaire de ce champ. Cette rotation de l'angle de polarisation vient d'une variation de la phase relative entre les deux composantes du champ autour de la valeur $\pi/2$ atteinte pour l'harmonique 15, comme le montre schématiquement la figure 4.16.

4.3.2.2 Dépendance avec l'éclairement de génération

Nous avons répété ces mesures en faisant varier l'éclairement de génération entre 1.4 et $0.4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, afin d'étudier l'influence de l'éclairement de génération sur l'état de polarisation harmonique. Ces mesures sont présentées sur les figures 4.17, 4.18 et 4.19.

Quel que soit l'éclairement, on observe toujours la même décroissance du signal harmonique total en fonction de l'angle d'alignement, avec un contraste sensiblement constant.

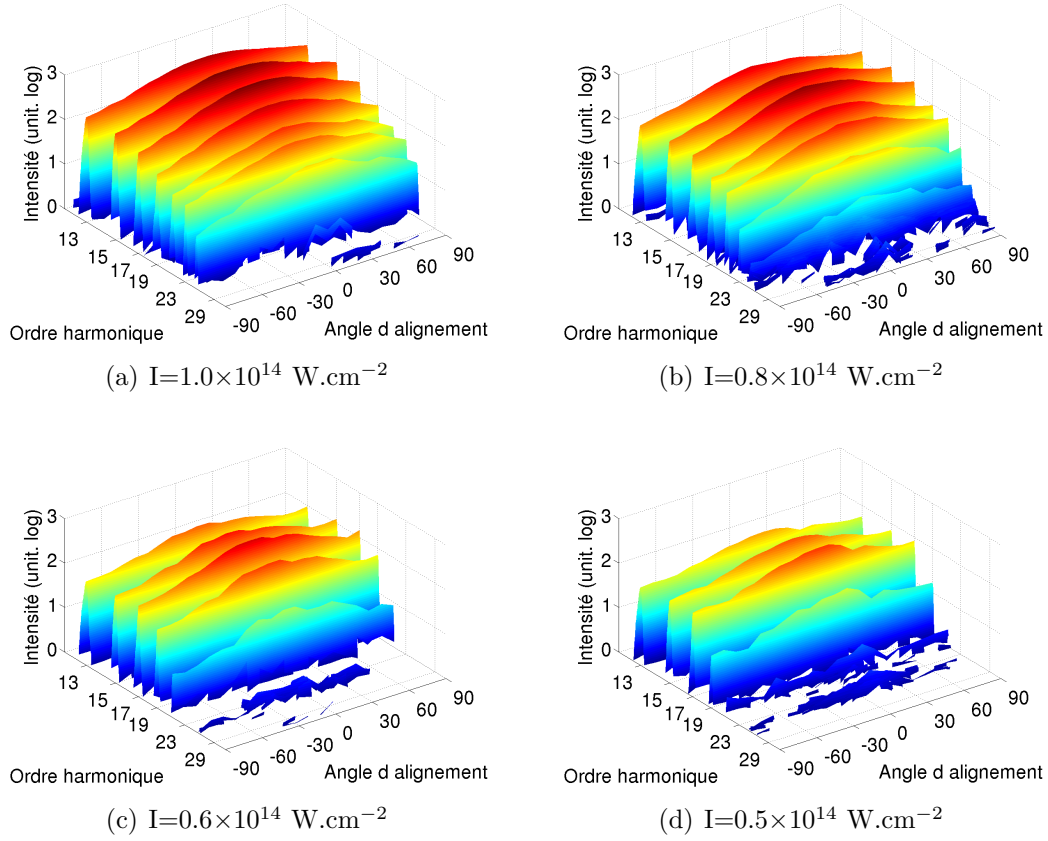


FIGURE 4.17 – Spectre généré dans N_2 en fonction de l'angle d'alignement θ , pour différents éclaircements I .

Le profil de la carte des angles de polarisation varie peu en fonction de l'éclairement (voir figure 4.18), et on retrouve le changement de signe de α au niveau de l'harmonique 15 (sauf sur la figure (d) où le signal est très bruité). Le fait que la position de ce changement de signe ne varie pas avec l'éclairement pourrait laisser penser que son origine vient de la structure électronique des orbitales intervenant dans la génération d'harmoniques. Cependant, nous avons vu que cette position a été reportée à différents ordres harmoniques dans d'autres expériences, ce qui met à mal cette hypothèse. L'origine exacte de ce changement de signe n'est donc pas clairement tranchée à l'heure actuelle.

Pour ce qui est de l'ellipticité, on retrouve également un profil similaire, avec un maximum d'ellipticité pour des angles d'alignement compris entre $\pm 40^\circ$ et $\pm 60^\circ$ (voir figure 4.19). Sur la figure 4.20, nous avons représenté l'ellipticité maximale mesurée du champ harmonique, en fonction de l'ordre harmonique et pour des éclaircements 1.4 et $0.4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. Ces mesures sont moyennées sur des angles d'alignement compris entre 40° et 60° et -40° et -60° , pour lesquels les valeurs mesurées ne varient pas sensiblement. Nous pouvons observer que pour les deux éclaircements les plus forts, la courbe de l'ellipticité passe par un maximum vers l'harmonique 17/19. Pour des éclaircements inférieurs, la variation de l'ellipticité est monotone et atteint son maximum dans la coupure.

A partir de la mesure de l'état de polarisation du champ harmonique (angle de polari-

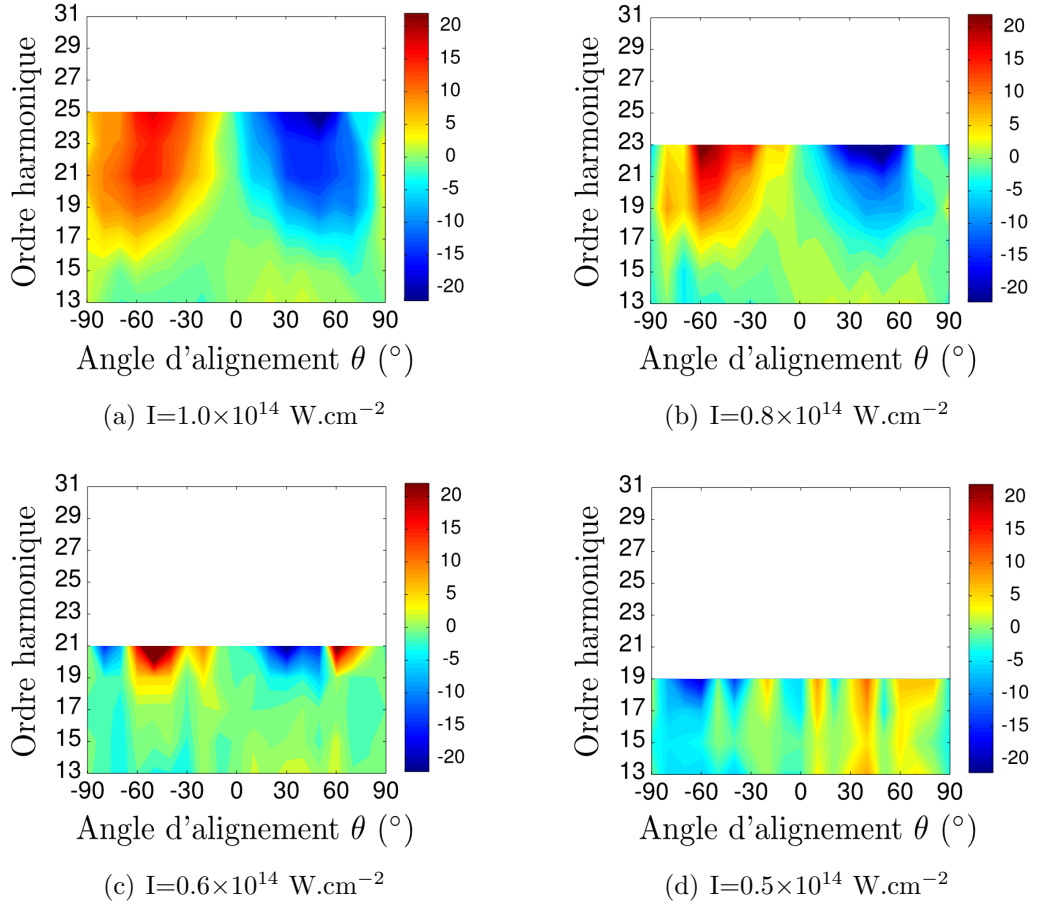


FIGURE 4.18 – Angle de polarisation α mesuré dans N_2 en fonction de l'angle d'alignement θ , pour différents éclaircements I .

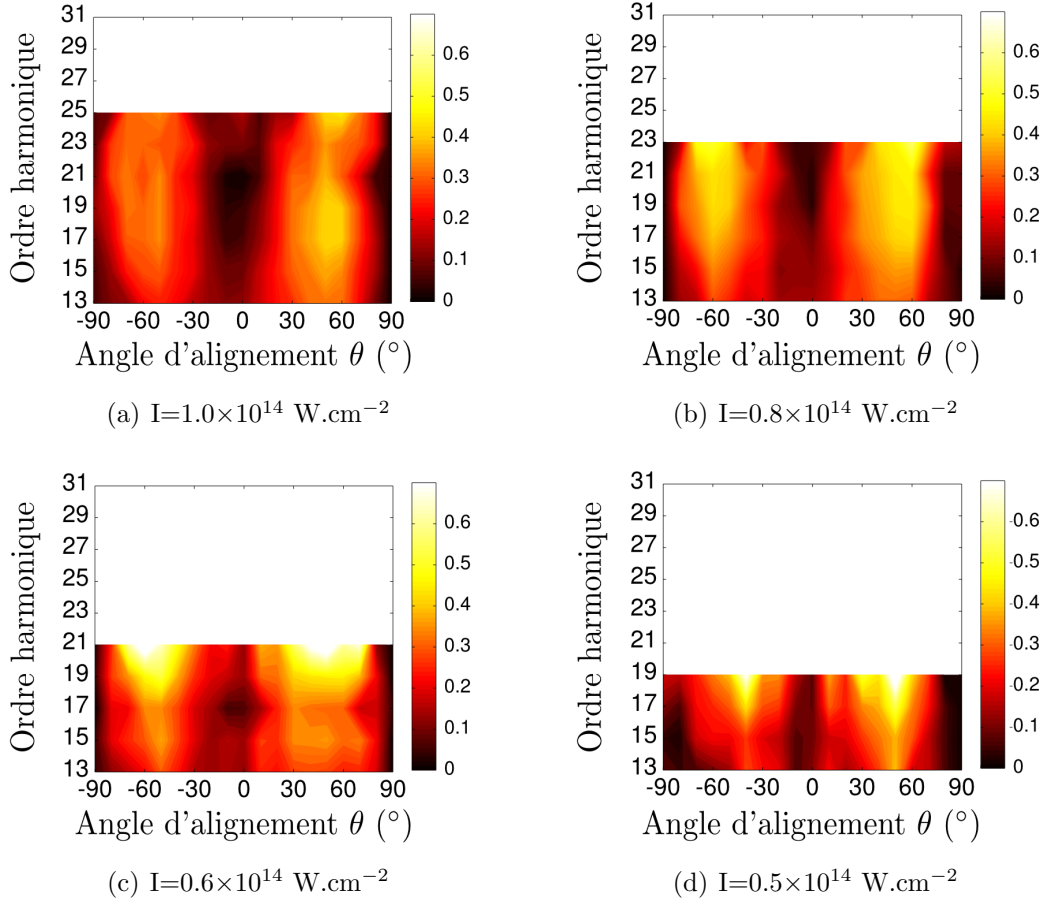


FIGURE 4.19 – Ellipticité maximale ε_{max} mesurée dans N_2 en fonction de l'angle d'alignement θ , pour différents éclaircements I .

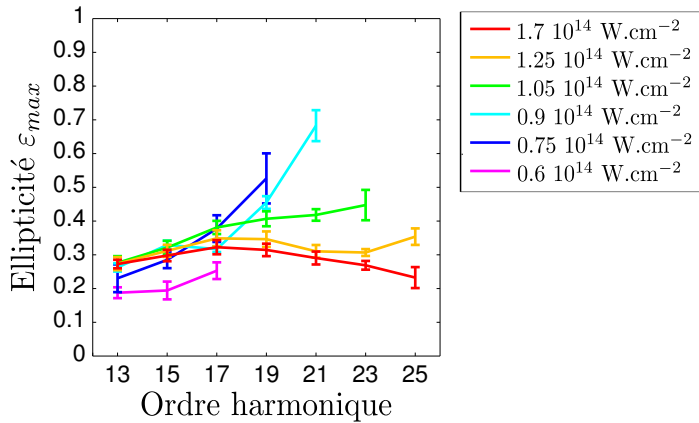


FIGURE 4.20 – Mesures de la polarisation du champ harmonique en fonction de l'ordre harmonique, pour différents éclaircements. Les mesures sont moyennées sur des angles d'alignement compris entre -60° et -40° et entre 40° et 60° .

sation α et ellipticité ε), on peut remonter à l'amplitude des composantes E_x (parallèle à l'axe de polarisation des impulsions de génération) et E_y (perpendiculaire), ainsi qu'à leur phase relative φ_{yx} ([Born 59]), le champ de l'harmonique q étant défini dans le référentiel du laboratoire comme¹⁹ :

$$\mathbf{E}_q(t) = \begin{pmatrix} E_x \cos(q.\omega_0 t) \\ E_y \cos(q.\omega_0 t + \varphi_{yx}) \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

La valeur du rapport E_y/E_x ainsi que de la phase φ_{yx} sont représentés sur la figure 4.21 (avec le même moyennage angulaire que pour la figure 4.20). Pour ces angles d'alignement, la valeur de la composante perpendiculaire du champ est toujours non nulle. Cette valeur croît avec l'ordre harmonique pour être maximale au niveau des harmoniques de la coupure, sauf pour l'éclairement maximal utilisé (1.4×10^{14} W.cm⁻²) où elle a tendance à stagner à partir de l'harmonique 19.

Pour ce qui est de la phase φ_{yx} , les valeurs sont identiques pour les trois éclairagements les plus intenses, montrant une variation linéaire avec l'ordre harmonique et un passage par $\pi/2$ pour l'harmonique 15 (correspondant au changement de signe de l'angle de polarisation). Pour des éclairagements compris entre 1.7 et 1.05×10^{14} W/cm², la pente de φ_{yx} est d'environ 0.025π par ordre harmonique. Dans [Zhou 09], la phase relative φ_{yx} , mesurée pour un éclairage de 2×10^{14} W.cm⁻², varie également linéairement avec l'ordre harmonique, mais avec une pente plus importante (environ 0.04π par ordre harmonique) et décalée vers les ordres harmoniques supérieurs (la position de changement de signe de l'angle de polarisation étant mesurée à l'harmonique 17). Pour des éclairagements inférieurs, nos mesures semblent indiquer que la pente de la courbe diminue légèrement (sauf pour l'éclairage le plus faible, mais pour lequel le faible niveau de signal et le faible nombre d'harmoniques mesurées empêchent d'avoir une conclusion définitive).

4.3.2.3 Comparaison avec CO₂ et O₂

Les figures 4.22, 4.23 et 4.24 présentent les résultats de mesures de polarimétrie similaires prises dans CO₂ et O₂.

Dans CO₂, le profil d'intensité (4.22(a)) varie assez peu avec l'angle d'alignement pour les harmoniques basses (jusqu'à l'harmonique 17), puis on observe que le signal enregistré passe par un minimum à 0° , pour être maximum à $\pm 90^\circ$. Lors de l'enregistrement de ces spectres, la qualité de l'alignement moléculaire ne nous permettait pas d'observer la remontée du signal à 0° pour les harmoniques de la coupure, comme mentionné précédemment (4.2.3.2). L'angle de polarisation est de signe opposé à l'alignement moléculaire, passant par un maximum (en valeur absolue) vers $\pm 45^\circ$. Les modulations de l'angle de polarisation ($\pm 8^\circ$) sont toutefois plus faibles que dans N₂ ($\pm 20^\circ$). Sur cette mesure, comme sur d'autres réalisées dans CO₂ à différents éclairagements, l'ellipticité mesurée (voir figure 4.24) est inférieure aux barres d'erreurs expérimentales, ce qui est en accord avec les mesures de [Zhou 09] qui indiquent également une ellipticité nulle dans CO₂.

Dans O₂, nous n'observons pratiquement aucune modulation du signal avec l'angle d'alignement moléculaire, quel que soit l'ordre harmonique. La carte des angles de polarisation est sensiblement opposée à celle de CO₂ : l'angle de polarisation augmente à partir

19. en supposant le degré de polarisation égal à 1.

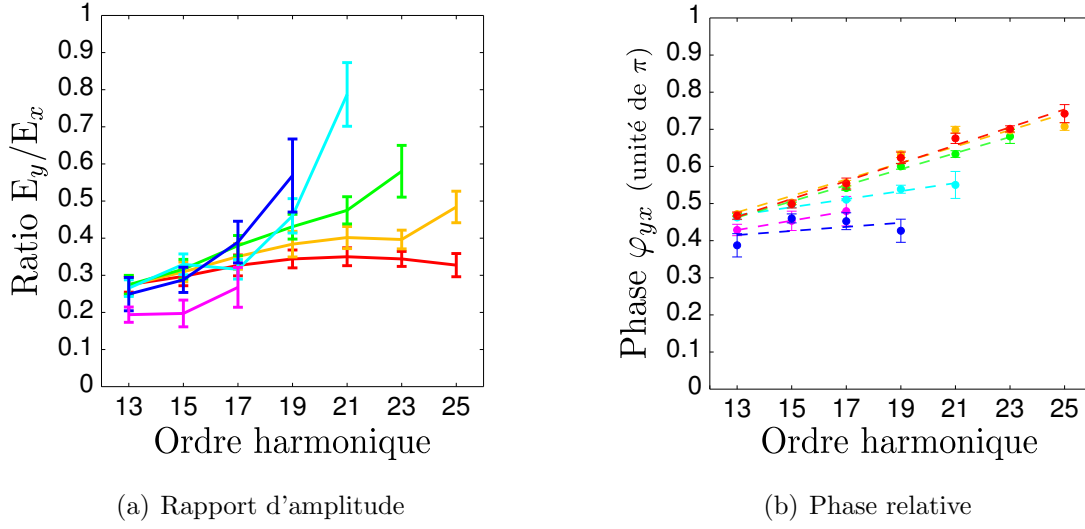


FIGURE 4.21 – Détermination du rapport E_y/E_x et de la phase relative φ_{yx} à partir de la mesure de l'état de polarisation du champ harmonique. Les courbes en traits pointillés de la figure (b) représentent l'ajustement des mesures par une droite. Le code couleur est le même que pour la figure 4.20.

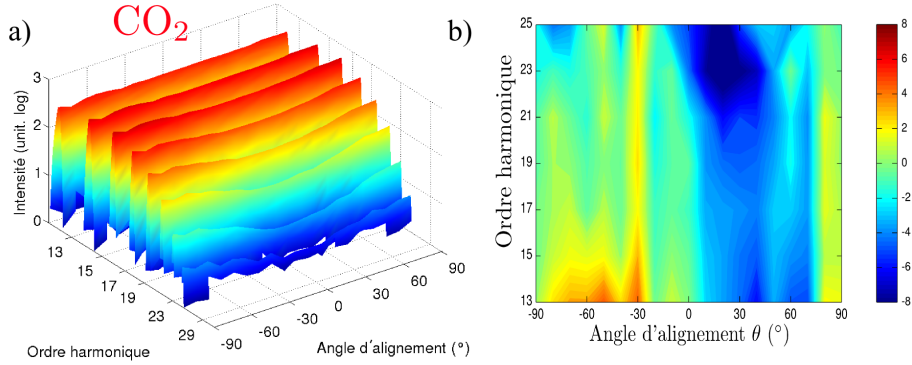


FIGURE 4.22 – Mesure du signal harmonique (a) et de l'angle de polarisation en fonction de l'ordre harmonique et de l'angle d'alignement moléculaire dans CO_2 , pour un éclairage de $1.2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

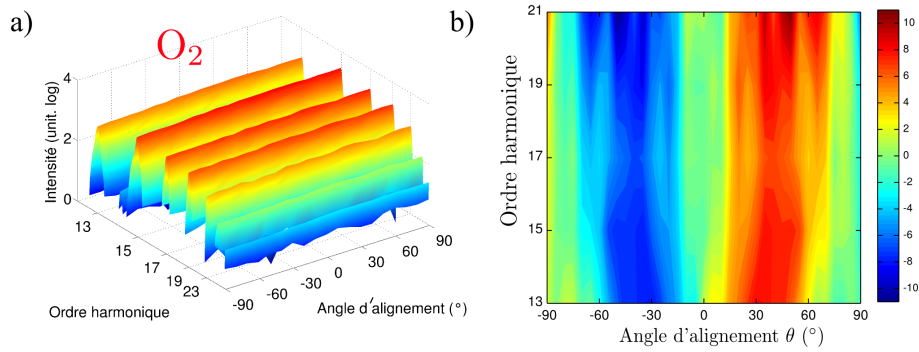


FIGURE 4.23 – Mesure du signal harmonique (a) et de l'angle de polarisation en fonction de l'ordre harmonique et de l'angle d'alignement moléculaire dans O_2 , pour un éclairage de $9 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$.

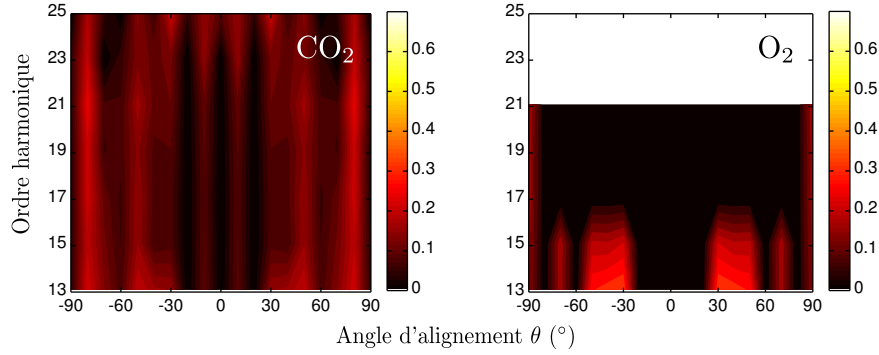


FIGURE 4.24 – Ellipticité mesurée dans CO_2 et O_2 , dans les conditions expérimentales des figures 4.22 et 4.23. Sur ces figures, le signal est symétrisé entre les angles d'alignement θ positifs et négatifs.

de $\theta = 0^\circ$, passe par un maximum vers $\theta = \pm 45^\circ$, du même signe, avec des valeurs proches de celles de CO_2 , puis l'angle de polarisation retombe à 0° pour un angle d'alignement de $\pm 90^\circ$. Pour ce qui est de l'ellipticité, la figure 4.24 montre qu'elle est pratiquement toujours nulle. Seules quelques mesures semblent indiquer une ellipticité non nulle du champ harmonique (pour l'harmonique 13 et 15, pour des angles d'alignements proches de 45°), mais sans être reproduites par la suite.

4.3.3 Excursion théorique

Comme nous l'avons vu précédemment (voir section 3.3.2.1), la modélisation en ondes planes ne parvient pas à expliquer les valeurs d'ellipticité mesurées dans N_2 : dans cette modélisation, la phase relative entre les deux composantes du champ E_x et E_y est nécessairement égale à 0 ou π (en raison des propriétés de symétrie des orbitales moléculaires), obligeant le rayonnement à être polarisé linéairement.

Pour arriver à reproduire les états de polarisation mesurés, il est donc nécessaire de prendre en compte, dans la modélisation du processus de génération d'harmoniques, une description correcte du paquet d'onde électronique et donc aussi son interaction avec l'ion parent.

La modélisation et les résultats de calculs numériques présentés dans cette section ont été réalisés par Olga Smirnova et Misha Y. Ivanov, afin de reproduire les mesures de l'intensité du signal harmonique généré dans N_2 et de son ellipticité en fonction de l'alignement moléculaire.

4.3.3.1 Modélisation

Multiples canaux d'ionisation Comme nous l'avons vu dans la section 4.3, le signal harmonique montre dans CO_2 et N_2 la contribution de multiples orbitales. Notre modélisation prend en compte cet effet, en incluant les différents canaux d'ionisation et de recombinaison associés aux états X (fondamental), A ou B de l'ion N_2^+ , dont la géométrie des orbitales de Dyson correspondantes est rappelée en annexe D.

L'utilisation de multiples canaux d'ionisation a permis de reproduire et d'expliquer les

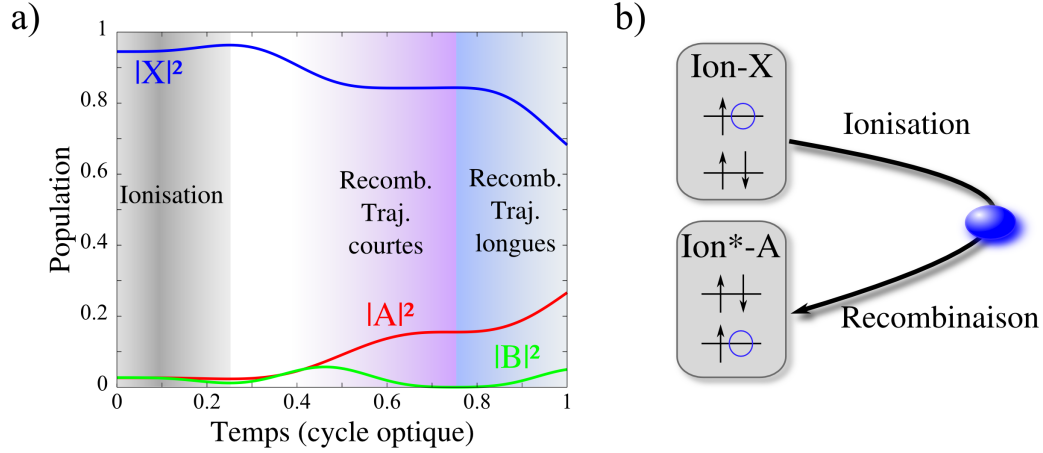


FIGURE 4.25 – Dynamique de l'ion N_2^+ à l'échelle du cycle optique. a) : population des états ioniques X, A et B pour un angle d'alignement moléculaire $\theta = 50^\circ$ et une intensité de génération de $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, pour une longueur d'onde de 800 nm. b) : schématisation des canaux croisés intervenant dans la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

spectres harmoniques enregistrés dans CO_2 , et notamment la présence d'un minimum de l'efficacité de génération observé pour un angle d'alignement $\theta=0^\circ$, dont la position en ordre harmonique varie en fonction de l'éclairement de génération ([Smirnova 09a]). Les conclusions de ces travaux montrent que la présence de ce minimum est dû à l'interférence entre les harmoniques générées par les différents canaux d'ionisation de CO_2 et que la variation de sa position est un effet dynamique induit par le champ laser. Ces travaux sont en contradiction avec une précédente étude, qui justifiait ce minimum par un effet d'interférence à deux centres. ([Vozzi 05a, Kanai 07]).

La modélisation dans N_2 se révèle plus complexe que dans CO_2 . Une raison expliquant cette complexité vient de l'écart en énergie entre les niveaux ioniques, et particulièrement entre l'état X et l'état A. Cet écart est de 1.3 eV, ce qui est proche de l'énergie d'un photon infrarouge (1.55 eV). Ce faible écart en énergie va induire une dynamique dans l'ion, avec un transfert de population entre les différents états ioniques. Cette dynamique se déroule à l'échelle du cycle optique, pendant la propagation de l'électron dans le continuum.

Sur la figure 4.25, on a tracé l'évolution des populations ioniques calculées en fonction du temps, pour un champ laser à 800 nm d'éclairement $8 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ et une ionisation à $t=0$. Cette population est calculée pour un angle d'alignement moléculaire $\theta = 50^\circ$, et les temps de recombinaison correspondant aux trajectoires courtes et longues sont indiqués sur la figure. Juste après l'ionisation, l'ion se trouve, à près de 95%, dans l'état ionique X. Cette population initiale va ensuite se redistribuer au cours du cycle optique. Au moment de la recombinaison, pour les trajectoires courtes, l'ion est dans une superposition d'états constituée à environ 85% de X et 15% de A. En d'autres termes, l'électron, en étant éjecté par effet tunnel, peut laisser l'ion dans un état, et le retrouver dans un autre état lors de la recombinaison (voir figure 4.25b)). Il faut donc prendre en compte, dans notre modélisation du processus de génération, en plus des canaux diagonaux *ii* (ionisation

laissant l'ion dans l'état i , recombinaison sur ce même état), les canaux non-diagonaux ou croisés ij (ionisation à partir de i , recombinaison sur j).

La contribution relative de chacun de ces états est fortement dépendante de l'angle d'alignement moléculaire. L'orbitale X de N_2^+ a une probabilité d'ionisation/recombinaison maximale à 0° , minimale à 90° , alors que l'orbitale A présente un comportement opposé (voir figure 4.8). En plus de cette considération géométrique, il faut tenir compte également de la décroissance exponentielle de la probabilité d'ionisation avec l'énergie d'ionisation.

En prenant en compte ces différents paramètres, les calculs montrent que la contribution du canal XA est importante pour des angles d'alignement importants (supérieurs à 45°) : à 90° , il bénéficie d'une meilleure ionisation par rapport à AA (ici, l'argument énergétique l'emporte sur l'argument géométrique) et d'une meilleure recombinaison par rapport à XX (argument géométrique). Pour les canaux incluant l'état B, même dans des conditions angulairement favorables, l'aspect énergétique l'emporte et leurs contributions restent faibles pour les harmoniques du plateau.

Dans la suite des calculs, les contributions de tous les canaux de génération (à partir des états ioniques X, A et B) seront prises en compte.

Dipôle harmonique Le calcul du rayonnement harmonique s'effectue sur la base du calcul du dipôle dépendant du temps t et de l'angle d'alignement moléculaire θ :

$$\mathbf{D}(t, \theta) = \sum_{i,j} \sum_{t_{\text{ion}}} a_{\text{ion},i} \cdot a_{\text{prop}} \cdot a_{ij}^{(N-1)} \cdot \langle \Psi^{(N)} | \mathcal{D} | \hat{A} \Psi_j^{(N-1)} \chi_j \rangle \quad (4.14)$$

t_{ion} correspondant à l'instant d'ionisation, i et j aux états de l'ion moléculaire à l'ionisation et à la recombinaison, $\mathcal{D}$ à l'opérateur dipolaire électrique et $\hat{A}$ à l'opérateur d'antisymétrisation. Nous rappelons la signification de chacun de ces termes, de plus amples détails sur les méthodes de calcul pouvant être trouvés dans [Smirnova 09a] :

- $a_{\text{ion},i} = a_{\text{ion},i}(t, t_{\text{ion}}, \theta)$ est l'amplitude associée à l'ionisation de l'état i .
- $a_{ij}^{(N-1)} = a_{ij}^{(N-1)}(t, t_{\text{ion}}, \theta)$ est l'amplitude associée aux dynamiques de l'ion induites par le champ laser (voir figure 4.25).

- $a_{\text{prop}} = a_{\text{prop}}(t, t_{\text{ion}}, \theta)$ est l'amplitude associée à la propagation du paquet d'onde électronique dans le continuum, prenant en compte son étalement transverse et longitudinal, ainsi que la structure de l'orbitale (« imprimée » sur la fonction d'onde électronique lors de l'ionisation).

- $\Psi^{(N)} = \Psi^{(N)}(t, \theta)$ est la fonction d'onde à N électrons de la molécule neutre, incluant sa polarisation induite par le champ (déformation de l'orbitale sous l'effet du champ, calculée de façon quasi-statique) et sa déplétion par ionisation.

- $\Psi_j^{(N-1)} = \Psi_j^{(N-1)}(t, \theta)$ est la fonction d'onde à $N - 1$ électrons de l'état ionique j . Tout comme l'état du neutre $\Psi^{(N)}$, ces fonctions d'onde sont déterminées en utilisant le code de chimie quantique GAMESS [Schmidt 89], avec la méthode CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent*) dans une base d'orbitales de valence triple-zeta.

• $\chi_j = \chi_j(t, \mathbf{k}, \theta)$ est la fonction d'onde associée à l'électron éjecté, ayant acquis une impulsion $\mathbf{k}$ dans le champ. Cette impulsion est déterminée par la relation $k^2/2 = E_{kin} + \Delta E$, E_{kin} étant l'énergie cinétique accumulée le long de la trajectoire classique de l'électron et ΔE une correction quantique, provenant notamment de la traversée de la barrière par effet tunnel. Pour calculer ces états, deux modélisations ont été utilisées :

- Soit nous avons utilisé l'approximation eikonal-Volkov en champ fort (*Strong Field Eikonal-Volkov Approximation*, SF-EVA [Smirnova 08]), qui correspond à l'approximation du champ fort (modélisation en onde plane du paquet d'onde électronique) à laquelle on rajoute la contribution du potentiel ionique.
- Soit les états de diffusion ont été calculés (sans champ) par le code FERM-3D [Tonzani 04].

Le champ harmonique s'obtient en effectuant la transformée de Fourier de $\mathbf{D}(t)$. Avant cette transformée de Fourier, $\mathbf{D}(t)$ est filtré temporellement pour ne garder que la contribution des trajectoires courtes : ce filtre conserve, pour chaque demi-cycle optique, le rayonnement émis avant l'énergie de coupure, et le supprime après (voir les temps de recombinaison en fonction de la famille de trajectoire sur la figure 1.4). Le signal harmonique, pour un angle d'alignement moléculaire θ donné, est moyenné sur une distribution d'alignement autour de θ (similaire à celle observée expérimentalement, voir 4.2.4).

L'expression 4.14 montre que le rayonnement harmonique calculé prend en compte les différents canaux de génération (diagonaux ou non diagonaux) qui peuvent donc interférer. Cette interférence est pilotée par différentes phases, associées aux différentes étapes du processus :

1. Phase correspondant à l'ionisation.
2. Phase correspondant à la propagation électronique dans le continuum : elle est calculée dans l'approximation SFA (voir 1.1.2), les calculs numériques montrant que la correction sur la phase due au potentiel ionique reste faible. Elle est similaire pour les différents états ioniques.
3. Phase correspondant à la dynamique de l'ion pendant la propagation, $\propto e^{-iE_j(t-t_{ion})}$.
4. Phase correspondant à la recombinaison, déterminée à partir du calcul des fonctions d'onde de la molécule neutre, de l'ion et des états de diffusion du paquet d'onde électronique.

Jusqu'à maintenant, la détermination de la phase d'ionisation pour les différents canaux d'ionisation reste mal comprise théoriquement, d'autant plus que la génération d'harmonique peut intervenir dans un régime intermédiaire entre ionisation tunnel et ionisation multiphotonique. Pour se débarrasser des phases liées à la propagation de l'électron dans le continuum et à la dynamique de l'ion, une idée simple serait de mesurer les impulsions des photoélectrons émis. Malheureusement, les états ioniques, auxquels les électrons émis sont corrélés, sont orthogonaux entre eux. Ainsi, les électrons ne peuvent pas interférer et la différence de phase à l'ionisation entre les différents canaux n'est pas accessible : on a accès uniquement au module de $a_{ion,i}$ et pas à sa phase. Les expériences de génération d'harmoniques, si elles sont plus complexes à modéliser, permettent d'enregistrer ce terme de phase, car les différents canaux de génération interfèrent.

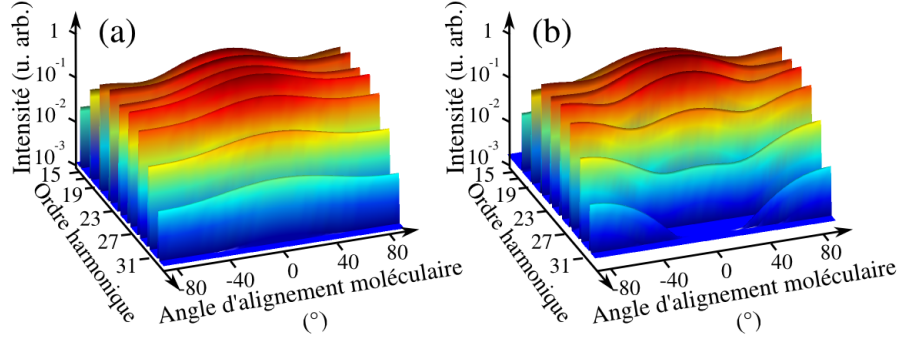


FIGURE 4.26 – Spectre harmonique calculé dans N_2 en fonction de l'angle d'alignement moléculaire θ , pour un éclairement de $1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, en prenant $\phi_{XA} = \pi$ (a) et $\phi_{XA} = 0$ (b). Calculs effectués avec SF-EVA.

Les autres grandeurs complexes étant accessibles numériquement, les phases d'ionisation ϕ_X , ϕ_A et ϕ_B vont nous servir, dans nos calculs, de paramètres afin de reproduire au mieux les observations expérimentales.

4.3.3.2 Intensité du signal harmonique en fonction de l'angle d'alignement

Sur la figure 4.26, on représente les spectres harmoniques calculés pour un éclairement de $1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$, en utilisant la méthode SF-EVA pour le calcul de la fonction d'onde électronique. Les calculs sont effectués en prenant $\phi_{XA} = \phi_A - \phi_X$, la phase relative entre les canaux d'ionisation X et A, égale à 0 ou à π . Quelle que soit sa valeur, ϕ_{XB} n'a que peu d'influence sur le résultat de ces simulations.

Nous pouvons observer que la valeur $\phi_{XA} = \pi$ permet de reproduire au mieux les résultats expérimentaux présentés sur la figure 4.17(a) : on retrouve un profil harmonique décroissant de façon monotone avec l'angle d'alignement moléculaire pour tous les ordres harmoniques. Dans le cas où $\phi_{XA} = 0$, ce comportement se vérifie uniquement pour les harmoniques les plus basses, et le signal devient maximum à 90° pour les harmoniques plus élevées. Un comportement analogue a été obtenu en utilisant le code FERM-3D. Quelle que soit la méthode utilisée, le meilleur accord avec les expériences est obtenu pour $\phi_{XA} = \pi \pm 0.2 \pi$.

Cette phase ϕ_{XA} contrôle l'interférence entre les canaux XA et AA, qui ne diffèrent que par leur phase d'ionisation : le canal XA correspond à un ion dans l'état X après l'ionisation et A à la recombinaison, le canal AA à un ion dans l'état A après l'ionisation et A à la recombinaison. Une phase de 0 correspond à une interférence constructive entre ces deux canaux, qui produisent un signal fort pour des angles d'alignement supérieurs à 50° . C'est pourquoi on observe, sur la figure 4.26(b), une remontée du signal pour des grands angles d'alignement. Au contraire, une phase de π conduit à une interférence destructive conforme aux résultats expérimentaux.

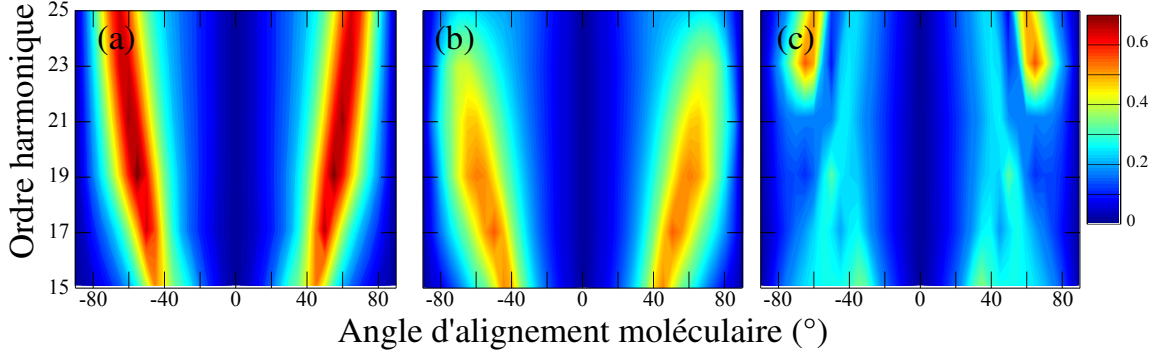


FIGURE 4.27 – Ellipticité calculée avec FERM-3D pour la canal XX seulement (a), puis en prenant en compte tous les canaux de génération et en fixant $\phi_{XA} = \pi$ (b) ou $\phi_{XA} = 0$ (c), pour un éclaircissement de $1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$.

4.3.3.3 Etat de polarisation

Sur la figure 4.27, l'ellipticité du champ harmonique est calculée en utilisant le code FERM-3D pour un éclaircissement de $1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$. La modélisation SF-EVA n'a pas été utilisée dans la modélisation de l'état de polarisation. Dans cette modélisation, l'approximation vient du fait que l'on néglige les électrons diffusés sur le potentiel avec un grand angle, et on se concentre sur ceux qui se propagent en étant peu déviés par le potentiel (restant le long de l'axe de polarisation du laser) : cette approximation tend à sous-estimer la contribution de la composante perpendiculaire, et donc à sous estimer l'ellipticité. Comme précédemment, la valeur de ϕ_{XB} influence peu le résultat des calculs.

Comme le montre la figure 4.27(a), la contribution du canal XX produit à lui tout seul des fortes valeurs d'ellipticité, en raison de la structure du paquet d'onde électronique ([Ramakrishna 10]), tout comme, dans l'argon, les simulations montrent de l'ellipticité dans le champ harmonique en prenant en compte un seul canal de génération. Il faut néanmoins prendre en compte les différents canaux d'ionisation dans nos simulations.

En fixant ϕ_{XA} à 0, le profil de l'ellipticité en fonction de l'ordre harmonique ou de l'angle d'alignement ainsi que les valeurs calculées ne correspondent pas aux mesures. A nouveau, fixer ϕ_{XA} à π permet d'avoir un bon accord avec les résultats expérimentaux, confirmant ainsi le résultat des simulations sur l'intensité harmonique en fonction de l'angle d'alignement moléculaire. Bien que nous nous attendions à ce que la phase ϕ_{XA} soit dépendante de l'éclaircissement de génération, les simulations réalisées entre $1.3 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ et $8 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ s'accordent le mieux avec les données expérimentales pour une phase $\phi_{XA} = \pi$.

4.3.4 Discussion

Les simulations que nous venons de montrer ont pour but de remonter à l'intensité du spectre harmonique et à son état de polarisation. Pour ces deux observables, les simulations s'accordent sur une différence de phase entre les canaux d'ionisation X et A de $\phi_{XA} = \pi$.

Du point de vue numérique, remonter à la même valeur de la phase relative à partir

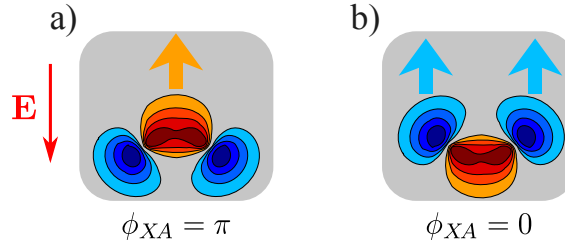


FIGURE 4.28 – Forme du trou lors de l'ionisation, la phase relative à l'ionisation ϕ_{XA} étant égale à π (a) ou 0 (b), pour des molécules faisant un angle de 90° avec l'axe de polarisation du champ laser $\mathbf{E}$. Les flèches indiquent la direction d'ionisation des électrons.

de la mesure de deux observables indépendantes nous rassurent quand à la cohérence de notre modélisation et à la confiance que nous pouvons lui accorder.

D'un point de vue plus fondamental, remonter à cette phase d'ionisation permet de fixer les conditions initiales à l'ionisation, en déterminant la forme du trou (la lacune électronique) créé lors de l'ionisation. La figure 4.28 montre la forme de ce trou, pour une différence de phase à l'ionisation de π (a) ou 0 (b) et un angle d'alignement moléculaire $\theta=90^\circ$. Le trou est défini comme la superposition cohérente des orbitales de Dyson (voir annexe D) correspondant aux canaux d'ionisation X et A (la contribution du canal B étant négligeable pour cet angle d'alignement). Pour cette figure, les poids des deux orbitales de Dyson ont été pris identiques, ce qui n'a pas été supposé dans les simulations.

La forme du trou impose la façon dont l'électron a été ionisé : avec une différence de phase d'ionisation de π , l'électron provient du lobe central du trou (en orange sur la figure 4.28), alors qu'avec une phase nulle, il est émis des deux lobes latéraux (en bleu). Cette configuration, qui n'est pas celle observée expérimentalement, est pourtant celle qui est attendue dans la vision quasi-statique de l'ionisation tunnel, car la densité électronique associée est localisée plus près de la barrière de potentiel. Nous n'avons pas pour l'instant de conclusion définitive sur la raison de cet écart. Une des pistes que nous envisageons serait que l'électron, très lent lors de son ionisation (dans le modèle classique à trois étapes, sa vitesse est nulle à l'ionisation), peut subir une interaction de la part des autres électrons. En plus de déterminer la forme du trou à l'ionisation, remonter aux phases d'ionisation permet de déterminer sa dynamique à l'échelle du cycle optique. Cette dynamique, est particulièrement importante dans N_2 où elle est induite par le champ laser (dont le photon est quasi résonant avec l'écart entre les états ioniques X et A).

Enfin, ces mesures mettent en évidence la possibilité de générer des rayonnements dans l'XUV, ici dans la gamme 20-50 eV, dont on peut contrôler l'ellipticité en agissant sur l'angle d'alignement moléculaire. Le développement (avec notamment la description complète de l'état de polarisation) et la fiabilisation de telles sources pourraient constituer une alternative aux rayonnements synchrotrons polarisés circulairement, utilisés notamment pour mesurer le dichroïsme circulaire lors de la photoionisation d'électrons de coeur ([Shidara 92]).

4.4 Application : spectroscopie pompe-sonde résolue en polarisation

Nous avons vu dans la partie 4.2 que la génération d'harmonique pouvait encoder la dynamique rotationnelle de molécules excitées, et d'autres travaux ont permis de résoudre leurs dynamiques vibrationnelles ([Baker 06, Lein 05, Wagner 06, Li 08]). Si on veut étendre ces mesures de spectroscopie à des molécules plus complexes ou à des excitations peu efficaces, les mesures peuvent être difficilement exploitables en raison d'un faible contraste de détection, le signal intéressant (provenant des molécules excitées) étant noyé par celui provenant des molécules non-excitées.

Nous allons voir que la mesure de l'état de polarisation des harmoniques, en plus de permettre d'acquérir des connaissances fines sur le processus de génération et sur le milieu générateur, permet aussi d'améliorer significativement le contraste de détection de dynamiques moléculaires.

Les expériences présentées dans cette partie ont fait l'objet d'une collaboration avec l'équipe *Attophysique* du Service Photons, Atomes et Molécules (SPAM) du CEA Saclay, et les mesures ont été réalisées à Bordeaux et à Saclay.

4.4.1 Principe

L'utilisation de techniques de spectroscopie pompe sonde résolues en polarisation est courante en optique non-linéaire conventionnelle (voir par exemple [Lavorel 00, Palese 96]). Nous avons voulu transposer ces techniques au domaine de la spectroscopie optique extrêmement non linéaire.

Le principe de nos mesures à base d'harmoniques d'ordre élevé est présenté sur la figure 4.29.

Dans un milieu isotrope, les harmoniques d'ordre élevé générées par une impulsion polarisée linéairement seront, par raison de symétrie, polarisées linéairement et parallèlement à l'axe de polarisation de l'impulsion de génération.

Supposons maintenant que le milieu de génération présente une anisotropie, provoquée par exemple par l'alignement des molécules selon un certain axe. Tout comme un cristal biréfringent (anisotrope) peut faire tourner l'axe de polarisation d'un rayonnement lumineux, la rupture de symétrie dans le milieu peut tourner l'axe de polarisation des harmoniques émises, et ainsi créer, en plus de la composant parallèle, une composante non nulle perpendiculaire au champ générateur. La mesure de cette composante perpendiculaire permet de sonder l'anisotropie du milieu générateur, qui sera due uniquement aux molécules excitées. Nous devrions donc en principe augmenter notre contraste de détection, en ne mesurant pas la contribution des molécules non excitées (non alignées ici) au signal harmonique.

4.4.2 Mesure de la dynamique rotationnelle dans N₂

Nous avons voulu tester cette technique de spectroscopie sur la mesure de la dynamique d'alignement moléculaire du diazote N₂, car ce signal est facilement détectable par

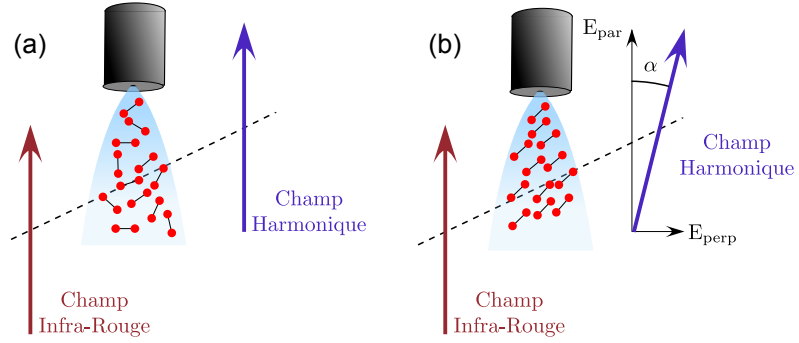


FIGURE 4.29 – Principe des expériences pompe-sonde résolues en polarisation. Dans un milieu isotrope (a), le champ harmonique généré est polarisé parallèlement au champ infra-rouge. Si on crée une anisotropie dans le milieu de génération (b), on peut avoir l'apparition d'une composante perpendiculaire non nulle du champ harmonique

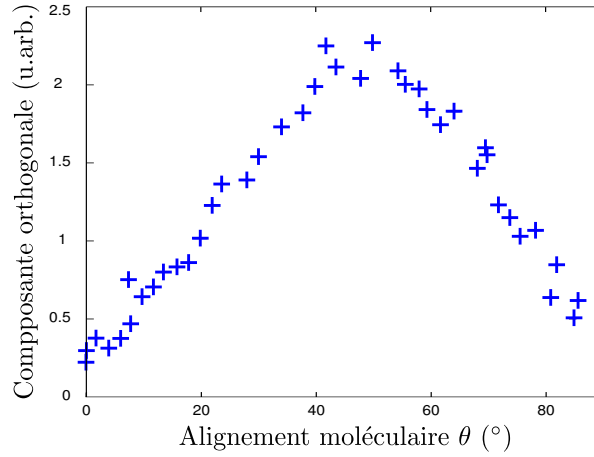


FIGURE 4.30 – Valeur de la composante orthogonale de l'harmonique 21 en fonction de l'angle d'alignement moléculaire θ

génération d'harmoniques et nous en maîtrisons la mise en oeuvre expérimentale.

La première étude à réaliser a été de rechercher l'angle d'alignement moléculaire pour lequel la composante orthogonale du signal lors de l'alignement est maximale. En effet, l'anisotropie du milieu ne va pas nécessairement tourner l'axe de polarisation des harmoniques : dans le cas où les molécules sont alignées parallèlement ou perpendiculairement à l'axe de polarisation du laser, le signal harmonique sera, par raison de symétrie, polarisé selon le même axe et la composante orthogonale que l'on cherche à mesurer sera nulle²⁰.

La figure 4.30 montre l'évolution de la composante orthogonale du signal harmonique (enregistrée en prenant $\varphi=90^\circ$) en fonction de θ (angle entre les axes de polarisation des faisceaux de génération et d'alignement) pour l'harmonique 21. Le délai entre la

20. De même, une lame demi-onde est faite d'un cristal anisotrope qui peut tourner l'axe de polarisation d'un faisceau incident, mais pas dans le cas où le faisceau incident est polarisé parallèlement à un des axes neutres de la lame.

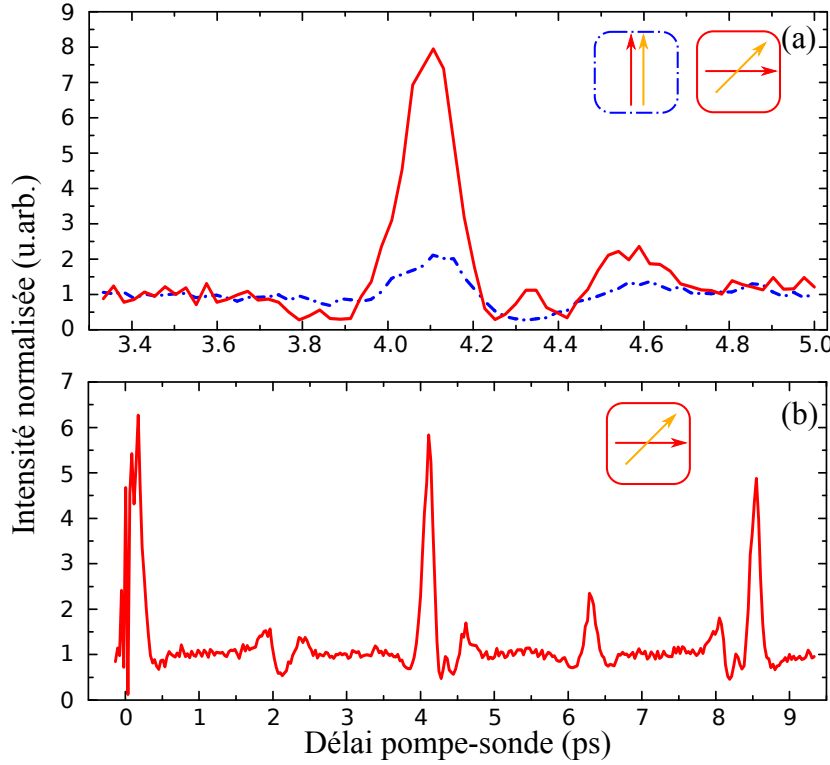


FIGURE 4.31 – Mesure pompe-sonde autour du demi-revival de N_2 . **(a)** : évolution du signal de l’harmonique 19. En trait mixte bleu, configuration classique avec pompe et sonde parallèles à l’axe du polariseur. En trait plein rouge, configuration SRP (*Spectroscopie Résolue en Polarisation*) avec le faisceau de génération perpendiculaire à l’axe du polariseur, le faisceau d’alignement faisant un angle $\theta=40^\circ$ avec le faisceau de génération. **(b)** : évolution du signal de l’harmonique 21 en configuration SRP sur une période rotationnelle complète.

pompe (faisceau d’alignement) et la sonde (faisceau de génération) est fixé à 4.1 ps (demi récurrence rotationnelle), correspondant à un alignement des molécules selon l’axe de polarisation de l’impulsion d’alignement. Ce signal prend des valeurs minimales à 0 et 90° (non nulles car le polariseur XUV a une réflectivité R_p non nulle), et présente un maximum lorsque les molécules sont alignées à 45° de l’axe de polarisation de la sonde. C’est autour de cette valeur de l’angle θ que nous ferons donc les mesures de dynamique rotationnelle de N_2 .

La figure 4.31(a) présente l’évolution de signal de l’harmonique 21 pour un délai pompe-sonde compris entre 3.3 et 5 ps. Ce signal est enregistré avec un éclairement pompe de $5 \times 10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ et un éclairement sonde de $1.2 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ dans deux configurations différentes :

configuration classique : les faisceaux pompe et sonde sont tous deux polarisés parallèlement à l’axe du polariseur afin de maximiser le signal transmis sur le détecteur (ce qui est équivalent à une détection de la dynamique rotationnelle sans polariseur).

configuration Spectroscopie Résolue en Polarisation (SRP) : on mesure la composante orthogonale du signal harmonique ($\varphi=90^\circ$), et on règle l’angle d’alignement

à 40° de façon à maximiser ce signal (voir figure 4.30).

Dans les deux cas, le signal est normalisé à 1 entre 3.3 et 3.6 ps où la distribution des molécules est quasi isotrope (pour cette éclaircissement de pompe, le $\langle \cos^2 \theta \rangle$ est estimé à 0.35, contre 0.33 pour une distribution isotrope).

En configuration classique, on observe, comme ce qui a été vu à la partie 4.2, que le signal passe par un maximum à 4.1 ps lorsque les molécules sont alignées et un minimum à 4.3 ps lors de l'anti-alignement. Dans cette configuration, le contraste de détection de l'alignement, défini comme le rapport entre le signal donné par une distribution alignée et le signal donné par une distribution isotrope, vaut 2.

L'utilisation de la configuration SRP nous permet d'obtenir un contraste de détection de 8, et donc d'augmenter la sensibilité de détection d'un facteur 4. En contre partie, l'intensité totale collectée sur le détecteur est inférieure d'un facteur 30 environ par rapport à la configuration classique. Ces mesures ont été réalisées au tout début de cette thèse, avec un polariseur XUV à un seul miroir et dans des conditions d'alignement moléculaire non optimales. L'utilisation d'un polariseur plus sélectif, ainsi que d'une meilleure distribution d'alignement, devrait permettre d'augmenter encore le contraste de détection. On peut noter, dans cette configuration, un maximum relatif du signal à l'anti-alignement (délai de 4.3 ps), contrairement à la configuration classique. Ce maximum est dû au fait qu'en configuration SRP, on mesure le degré d'anisotropie du milieu : si le signal total émis par les molécules antialignées est globalement plus faible, le degré d'anisotropie lui augmente ce qui contribue à un maximum local de la composante orthogonale.

Sur la figure 4.31(b) on a représenté le signal de l'harmonique 19 en configuration SRP sur toute une période rotationnelle de N₂. Les différentes structures de la récurrence rotationnelle sont clairement identifiables : revival, demi et quart/trois quarts de revival, avec passage de l'alignement à l'antialignement.

4.4.3 Extraction de la dynamique rotationnelle d'un mélange Ar-N₂

Une des applications de cette technique pourrait être d'extraire le signal de molécules excitées noyé dans le signal de molécules non excitées (dans le cas d'une section efficace d'excitation très faible) ou en présence d'un gaz porteur (utilisé pour refroidir ou collimater un jet moléculaire, ou pour diluer l'action corrosive de certaines molécules).

L'excitation rotationnelle de molécules est un processus assez efficace pour que cette technique ne soit pas nécessaire pour détecter les modulations du signal harmonique avec un bon contraste. Afin de tester la spectroscopie résolue en polarisation dans un contexte plus défavorable, nous avons voulu étudier la dynamique d'alignement de N₂ dans un mélange 50/50 d'argon et de diazote. Dans des conditions expérimentales similaires, l'efficacité de génération est environ trois fois plus importante dans l'argon que dans le diazote. Pour la configuration classique, le signal de l'harmonique 21 est représenté sur la figure 4.32 en trait mixte bleu. Le signal est complètement dominé par l'argon, et la dynamique d'alignement est à peine perceptible. Le trait plein rouge représente la même mesure en configuration SRP, et présente un clair maximum au niveau du délai $\Delta t = 4.1$ ps. Cette technique nous permet de détecter l'alignement moléculaire avec un contraste de 3.5,

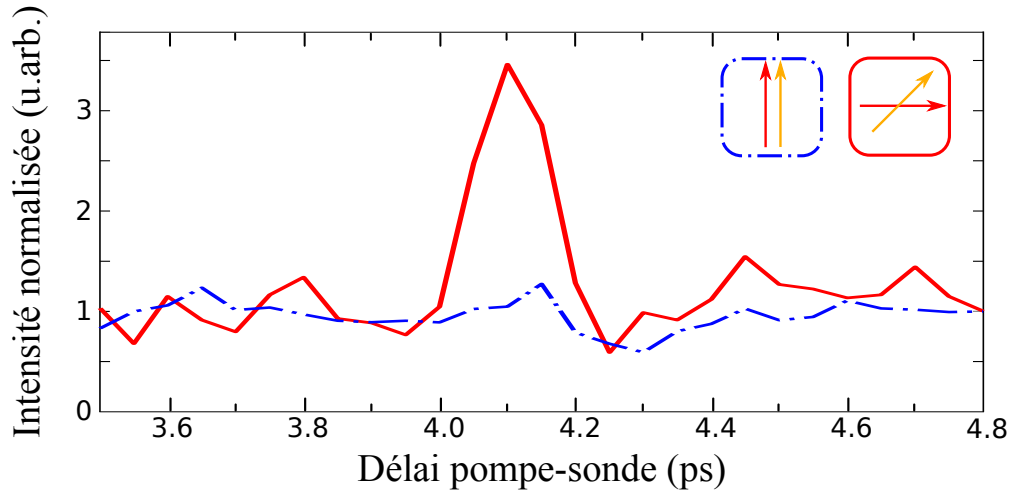


FIGURE 4.32 – Evolution du signal de l'harmonique 21 générée dans un mélange 50/50 d'argon et de diazote, en configuration classique (trait mixte bleu) et en configuration SRP (trait plein rouge).

augmentant de façon significative la sensibilité de la mesure.

La spectroscopie d'harmoniques résolue en polarisation nous permet donc de visualiser avec un meilleur contraste la dynamique de l'alignement moléculaire. L'expérience que nous venons de présenter est en quelque sorte une expérience de faisabilité, car dans le cas de l'alignement moléculaire, la proportion de molécules excitées est importante (environ 80 %) et le signal harmonique est relativement sensible à cette excitation (au moins dans le cas de N_2 et CO_2). Cette technique peut cependant être adaptée à des excitations moins efficaces et auxquelles le signal harmonique est moins sensible, du moment que cette excitation introduit une anisotropie dans le milieu générateur.

Chapitre 5

Photoexcitation du dioxyde d'azote sondée par spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé

Le dioxyde d'azote NO_2 est une molécule étudiée de façon intensive depuis près de soixante ans, que ce soit de façon expérimentale ou théorique. Les raisons de cet intérêt sont multiples.

Tout d'abord, sa structure radicalaire (un électron délocalisé sur la molécule) le rend extrêmement réactif et oxydant. Le dioxyde d'azote joue notamment un rôle majeur dans le cycle de l'ozone. La compréhension des mécanismes chimiques dans lesquels il intervient est donc cruciale pour appréhender la chimie de la haute atmosphère ([[Finlayson-Pitts 99](#)]), et de nombreux travaux en chimie de la combustion visent à en minimiser les rejets, dans les gaz d'échappements des moteurs diesels notamment ([[Gardiner 99](#)]).

D'un point de vue plus fondamental, l'étude du dioxyde d'azote est particulièrement intéressante car c'est une molécule à la fois très simple et très riche. C'est une molécule simple dans le sens où il s'agit d'une molécule triatomique, avec seulement deux degrés de libertés, l'angle O-N-O et la distance (ON)-O. La modélisation des surfaces de potentiel est donc *a priori* moins exigeante en calcul numérique que pour des molécules plus massives. Le dioxyde d'azote, malgré cette simplicité apparente, possède une spectroscopie extrêmement riche. La combinaison de cette complexité spectroscopique et de la simplicité de sa constitution atomique en font un excellent point de référence sur lequel vont pouvoir se confronter modèles théoriques et résultats expérimentaux.

En particulier, de multiples chemins d'excitation/relaxation (vibrations, dissociations, conversions internes,...) interviennent dans la photoexcitation du dioxyde d'azote, dont on (re)découvre de plus en plus la richesse depuis l'utilisation d'expériences de spectroscopie pompe-sonde en régime femtoseconde et plus récemment encore depuis le développement de spectromètres imageurs (de type *Velocity Map Imaging* par exemple, [[Eppink 97a](#)]). Pour avoir une vue d'ensemble récente de la photoexcitation du dioxyde d'azote, on pourra se référer à [[Wilkinson 10](#)].

La photoexcitation du dioxyde d'azote peut être initiée par un photon dont la longueur d'onde est proche de 400 nm (voir figure 5.1). Cette transition de l'état fondamental $\tilde{X}^2A_1$ vers l'état excité $\tilde{A}^2B_2$ a fait l'objet de nombreuses expériences, montrant l'existence

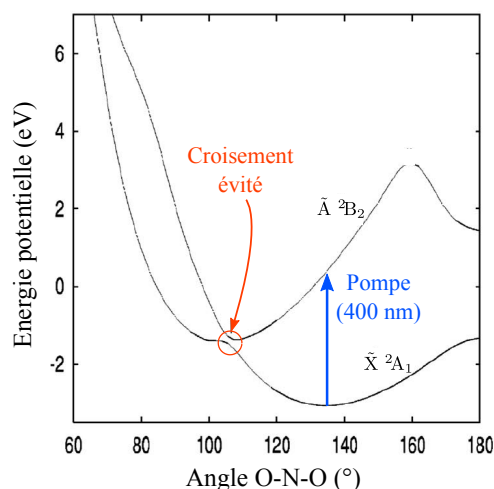


FIGURE 5.1 – Coupe des surfaces de potentiel de NO_2 , en fonction de l'angle O-N-O. Une impulsion pompe, de longueur d'onde proche de 400 nm, va induire une transition entre l'état fondamental $\tilde{X}$ et l'état excité $\tilde{A}$. Courbes extraites de [Kurkal 03].

d'un canal dissociatif atteint pour des photons de longueur d'onde inférieure à 397.9 nm ([Ionov 93]). La difficulté des calculs et de la modélisation qui sont associés à cette transition vient du fait qu'elle fait intervenir un croisement évité (voir figure 5.1).

Nous avons vu précédemment que la génération d'harmoniques est sensible à la géométrie des orbitales : elle devrait ainsi être sensible aux modifications des états électroniques du dioxyde d'azote induites par une impulsion excitatrice à 400 nm. Nous avons voulu étudier la dynamique associée à cette excitation grâce à des expériences pompe-sonde, la sonde générant des harmoniques d'ordre élevé dans le milieu réactionnel. L'étude de cette molécule d'intérêt physico-chimique important, et dont la complexité spectroscopique nécessite de nombreuses références expérimentales à comparer aux modélisations théoriques, nous permet de dépasser le simple cadre des expériences de faisabilité de spectroscopie par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Contrairement à l'excitation rotationnelle de molécules, qui est particulièrement efficace, ici la probabilité d'excitation est de l'ordre de 10 à 20 %. Afin d'améliorer le contraste de détection de cette dynamique, nous avons adapté une technique de spectroscopie pompe-sonde « traditionnelle », le réseau transitoire d'excitation, dans le domaine des harmoniques d'ordre élevé.

Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration avec Hans Jakob Wörner, Julien B. Bertrand, David Villeneuve et Paul B. Corkum du STEACIE INSTITUTE OF MOLECULAR SCIENCE à Ottawa (Canada).

5.1 Réseau transitoire d'excitation

La technique d'excitation par réseau transitoire a été développée afin de permettre l'étude de dynamiques dont l'excitation est peu efficace et dont le signal peut être dominé par le signal provenant de molécules non excitées ([Mukamel 95, Levenson 82]).

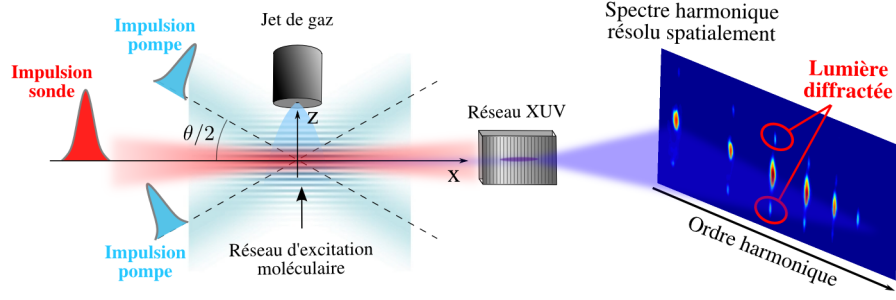


FIGURE 5.2 – Principe de l'excitation par réseau transitoire en spectroscopie par génération d'harmonique d'ordre élevé.

5.1.1 Principe

Le principe de cette technique est schématisé sur la figure 5.2.

Au lieu d'utiliser un seul faisceau pompe, on utilise deux faisceaux parallèles qui, après focalisation, vont se croiser au foyer avec un angle θ entre eux. Ces deux faisceaux étant synchronisés temporellement, ils vont interférer en créant un réseau constitué de franges brillantes (où les molécules seront excitées) et sombres (sans excitation). Les deux faisceaux de pompe faisant un angle $\theta/2$ ($\theta \ll 1$) avec l'axe longitudinal, le champ électrique d'excitation s'écrit :

$$E_{\text{pompe}} = 2E_p(t) \cos\left(\frac{\pi\theta}{\lambda_p}z\right) \cos(\omega_p t) \quad (5.1)$$

avec $E_p(t)$ l'enveloppe temporelle d'une impulsion pompe, λ_p/ω_p sa longueur d'onde/pulsation, et z la dimension perpendiculaire aux plans d'égale intensité (x, y) , x étant la direction de propagation du champ de génération. Ce réseau spatial optique va donc induire un réseau spatial d'excitation, qui va évoluer dans le temps.

A un délai Δt après l'excitation, une troisième impulsion va venir sonder le milieu, en générant des harmoniques d'ordre élevé. Au niveau de la zone de génération, le champ harmonique va contenir la somme (cohérente) de deux contributions :

- la contribution des molécules excitées, qui varie avec le délai Δt .
- la contribution des molécules non excitées, indépendante de Δt

Ces deux contributions vont être modulées spatialement en champ proche. A priori, la réponse d'une molécule excitée possède une amplitude mais aussi une phase différente par rapport à une molécule non excitée : le réseau obtenu est donc un réseau en amplitude et en phase. Le champ lointain étant la transformée de Fourier du champ proche, il va contenir des ordres de diffraction correspondant à cette modulation spatiale.

L'intérêt de mesurer l'évolution du signal dans les ordres de diffraction non nuls est que cela permet d'améliorer le contraste de détection par rapport à des expériences classiques, où l'on mesure l'ordre 0. La figure 5.3 montre la répartition spatiale des populations de molécules excitées et non-excitées dans un plan transverse, en prenant un taux d'excitation maximal r .

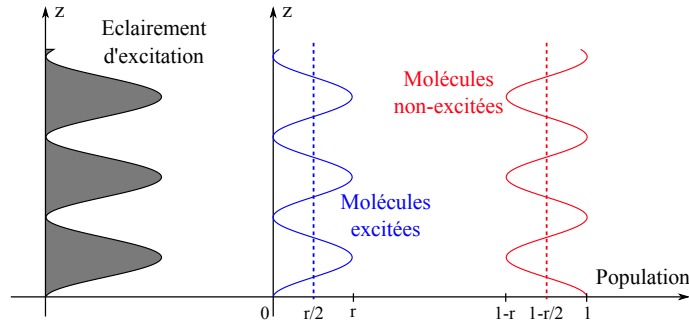


FIGURE 5.3 – Variation des populations de molécules excitées et non excitées dans un plan perpendiculaire aux franges d'interférence.

Le signal à l'ordre 0 correspond à la transformée de Fourier de la valeur moyenne des modulations spatiales du champ harmonique (c'est à dire à la composante de fréquence spatiale nulle). Le rapport entre les populations de molécules excitées et non-excitées associé à l'ordre 0 est de $\frac{r/2}{1-r/2}$ (voir figure 5.3). Pour une valeur de r de 15 %, ce qui est l'ordre de grandeur de l'efficacité d'excitation dans NO_2 , ce rapport vaut environ 8%.

Pour ce qui est des ordres ± 1 , la diffraction provient de la transformée de Fourier des modulations sinusoïdales du champ autour de sa valeur moyenne (c'est à dire la composante de fréquence spatiale correspondant à la périodicité du réseau). Que ce soit pour les molécules excitées ou non excitées, cette modulation en champ rayonné correspond à une modulation en population de r , il y a donc autant de molécules excitées qui contribuent au signal diffracté que de molécules non excitées. Nous parviendrons donc plus facilement à extraire le signal utile (des molécules excitées) à partir de la mesure du signal provenant des ordres de diffraction non nuls. Il est important de remarquer que le raisonnement que nous venons de faire est un raisonnement sur les populations de molécules (excitées ou non excitées), mais que ce sont les modulations du champ (en amplitude et en phase) qui déterminent la valeur du signal détecté dans les différents ordres.

Dans le cas où il se produit une excitation à plusieurs photons, la modulation spatiale d'amplitude et de phase n'est plus sinusoïdale, ce qui introduit des ordres de diffraction supérieurs. Dans les conditions expérimentales des mesures présentées dans ce chapitre, nous n'avons pas observé ces ordres supérieurs.

Cette technique d'excitation par réseau transitoire ayant déjà été mise en oeuvre avec succès, notamment pour mesurer la dynamique rotationnelle de molécules ([Rouzée 07] en spectroscopie optique conventionnelle, [Mairesse 08] en spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé), nous avons voulu la mettre en place dans le cas de la photoexcitation du dioxyde d'azote.

5.1.2 Mise en oeuvre expérimentale

5.1.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 5.4.

Pour ces expériences, réalisées à Ottawa, nous avons utilisé une chaîne laser délivrant

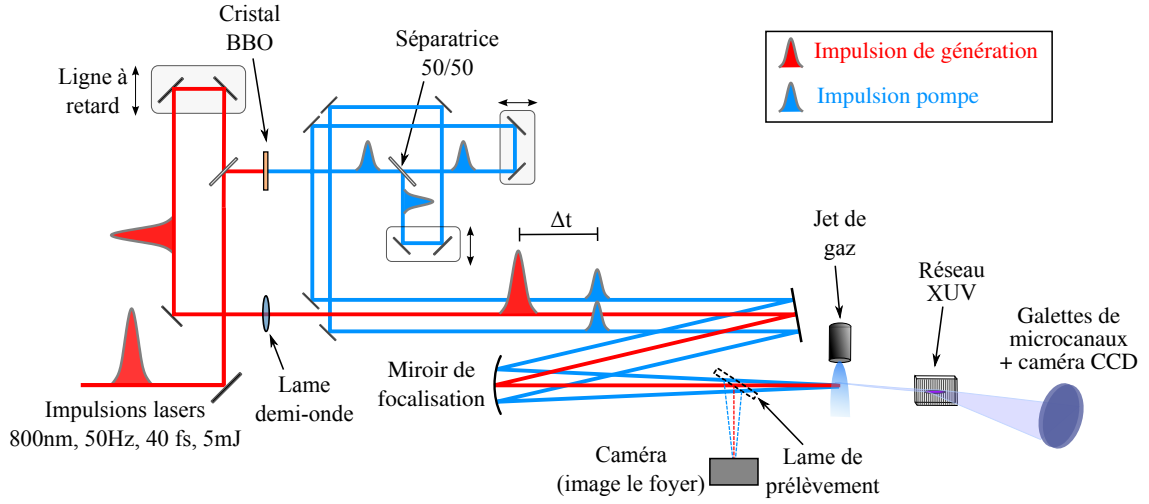


FIGURE 5.4 – Montage expérimental utilisé pour la mesure de photoexcitation de NO_2 par génération d'harmoniques d'ordre élevé.

des impulsions de 40 fs et environ 5 mJ, centrées autour de 800 nm et avec une fréquence de répétition de 50 Hz.

Les impulsions sont séparées en deux bras : un bras de pompe, initiant la photodynamique dans NO_2 , et un bras qui va sonder cette dynamique en générant des harmoniques d'ordre élevé.

Les faisceaux pompes sont obtenus à partir du doublage en fréquence des impulsions fondamentales. Ce doublage est réalisé grâce à un cristal de BBO (type I) de 200 μm , permettant d'obtenir environ 300 μJ de bleu (400 nm) à partir de 3 mJ d'infrarouge. La longueur d'onde centrale du laser infrarouge étant de 805 nm, le maximum de conversion est obtenu autour de 402.5 nm. Cependant, en tournant les axes du cristal, on peut légèrement modifier les conditions d'accord de phase et ainsi décaler le spectre du bleu de quelques nanomètres (l'énergie par impulsion en sortie de cristal étant alors plus faible).

Un miroir dichroïque (non représenté sur la figure 5.4) permet de séparer le résidu d'infrarouge non converti du faisceau bleu en sortie de cristal. L'impulsion à 400 nm est ensuite séparée en deux impulsions qui empruntent les bras d'un interféromètre de type Michelson. En sortie de l'interféromètre, les deux impulsions se propagent parallèlement, en étant décalées verticalement. Cet écartement peut être réglé, en modifiant l'alignement de l'interféromètre, entre 2 et 3 cm.

Un jeu de miroirs permet de recombiner les deux impulsions pompes (à 400 nm) et l'impulsion de génération (à 800 nm) qui se propagent ensuite parallèles entre elles (le faisceau à 800 nm étant centré entre les deux faisceaux de pompe). Les trois impulsions focalisées, par un miroir sphérique de distance focale $f'=50$ cm, en sortie d'un jet de gaz pulsé (pression en amont de 700 mbar, sans utilisation de gaz porteur).

Il existe toujours un équilibre entre le dioxyde d'azote et son dimère N_2O_4 :



Afin de déplacer cet équilibre vers la gauche et de n'avoir une densité importante en

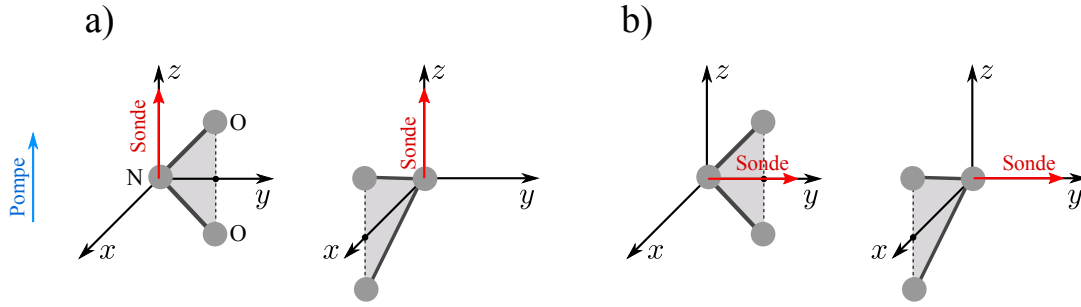


FIGURE 5.5 – Effet de l'angle relatif entre les axes de polarisation des faisceaux pompe et sonde. a) : les impulsions pompe et sonde sont polarisées parallèlement, leur axe de polarisation est contenu dans le plan de la molécule. b) : les impulsions pompe et sonde sont polarisées perpendiculairement, l'angle entre le plan de la molécule et l'axe de polarisation des impulsions sonde est quelconque.

sortie du jet que pour le dioxyde d'azote, les différents tuyaux de raccordement entre la bouteille de NO₂ et la vanne pulsée, ainsi que la vanne pulsée elle-même, sont chauffés (à environ 80°C). Connaissant l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0 = -57.2$ kJ/mol) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^0 = -175.83$ J/mol/K) associées à l'équilibre 5.2, nous pouvons calculer sa constante d'équilibre $K = 0.19$ ²¹ à $T = 80^\circ\text{C}$, ce qui donne un rapport des pressions partielles de 10%.

Les harmoniques d'ordre élevé produites sont analysées par un dispositif similaire à celui du CELIA, constitué d'un réseau XUV et d'un dispositif de détection comprenant des galettes de microcanaux, un écran de phosphore et une caméra CCD.

Une lame demi onde permet de contrôler l'angle relatif entre les axes de polarisation des faisceaux pompe et sonde. Cet angle n'est *a priori* pas sans effet sur le processus de génération d'harmoniques, car les photons de pompe excitent préférentiellement les molécules « parallèles » à leur axe de polarisation. La figure 5.5 présente l'effet de cet angle sur le milieu vu par les impulsions de génération. Sur cette figure, le faisceau pompe est polarisé selon Oz et excite donc préférentiellement les molécules dont l'axe O-O est aligné selon Oz . Deux cas particuliers sont étudiés :

- Si l'impulsion de génération est polarisée parallèlement à l'impulsion de pompe (cas a) sur la figure 5.5), l'axe de polarisation du faisceau de génération est toujours contenu dans le plan de la molécule excitée. Le système présente une symétrie cylindrique d'axe Oz , et les impulsions de génération « voient » toutes les mêmes orbitales de génération.
- Si l'impulsion de génération est polarisée perpendiculairement à l'impulsion pompe (cas b) sur la figure 5.5), son axe de polarisation fait un angle quelconque avec le plan de la molécule excitée. Sur l'exemple de la figure 5.5, cet angle est nul lorsque la molécule est contenue dans le plan yOz , il vaut 90° lorsque la molécule est contenue dans le plan xOz . La symétrie cylindrique du système est perdue, et le champ macroscopique rayonné est moyenné sur les différents angles entre le plan de la molécule et l'axe de polarisation du photon de génération.

21. $K = \exp(-\Delta_r G^0 / RT)$, et $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$

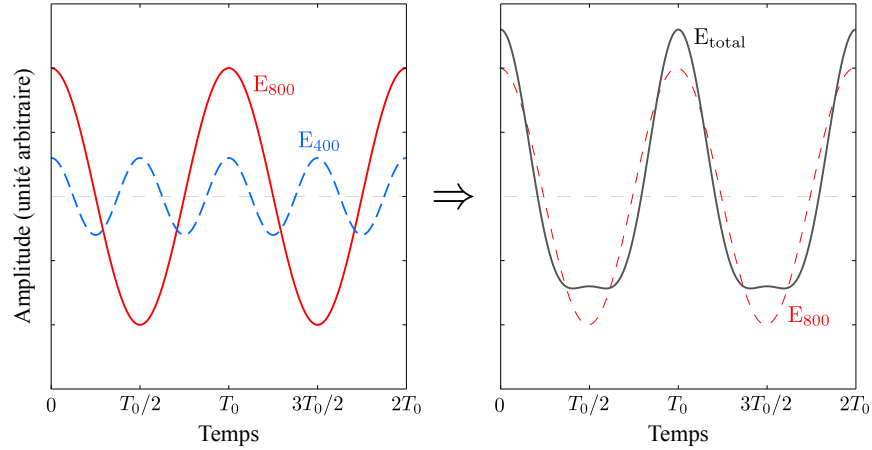


FIGURE 5.6 – Effet de la superposition d'un champ électrique à 400 nm sur l'amplitude du champ de génération (à 800 nm) : le champ électrique total n'est plus opposé d'une demi-période optique à l'autre.

5.1.2.2 Réglage du dispositif expérimental

Dans cette expérience, le contrôle du délai entre les différentes impulsions et de l'alignement des faisceaux est primordial.

Réglage de l'alignement Afin de vérifier la superposition des faisceaux au niveau du foyer, une lame de prélèvement peut être insérée entre le miroir de focalisation et la chambre de génération. Les différents faisceaux sont réfléchis par cette lame sur une caméra qui ré-image le foyer à l'aide d'un objectif de microscope.

Réglage du délai entre les impulsions pompes Le réglage du délai entre les deux bras à 400 nm est effectué grâce à la caméra utilisée pour le réglage de l'alignement, sur laquelle on observe des franges d'interférences horizontales lorsque les deux impulsions sont synchronisées.

Réglage du délai pompe-sonde Différentes techniques sont possibles pour régler le délai pompe-sonde. On peut par exemple effectuer un mélange de fréquence (colinéaire ou non) entre l'impulsion à 800 nm et une impulsion à 400 nm dans un cristal non linéaire : la production de photons à 266 nm (triplage de fréquence du 800 nm) ne sera efficace que lorsque les deux impulsions seront synchronisées. Pour régler ce délai, on peut également utiliser directement le signal harmonique (généré dans un gaz à forte efficacité de génération comme l'argon) : au délai nul, le recouvrement temporel (et spatial) entre l'impulsion de génération et celle de pompe modifie la périodicité du processus de génération (voir figure 5.6). Le processus n'est plus antisymétrique entre deux maxima d'amplitude du champ électrique, et la perte de la périodicité temporelle de $T_0/2$ (T_0 étant la période fondamentale du laser) a pour conséquence l'apparition d'harmoniques paires dans le spectre. La détection de ces harmoniques paires atteste de la synchronisation des faisceaux à 800 et 400 nm, ainsi que de leur recouvrement spatial.

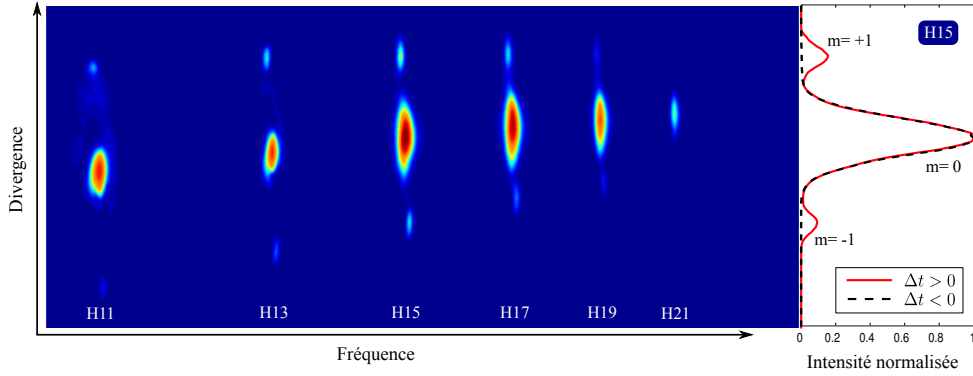


FIGURE 5.7 – Spectre harmonique enregistré pour un délai $\Delta t > 0$. Le profil de l'harmonique 15 est comparé à un profil pris pour un délai $\Delta t < 0$.

5.1.3 Profil du champ harmonique en champ lointain

Un spectre harmonique enregistré dans le dioxyde d'azote, en présence du réseau d'excitation transitoire, est représenté sur la figure 5.7. Pour les harmoniques 11 à 19, les ordres de diffraction ± 1 sont clairement visibles de part et d'autre du pic central de diffraction. Sur cette figure, le profil spatial de l'harmonique 15 est comparé au même profil pris pour un délai $\Delta t < 0$. Sur ce profil, on peut noter une légère asymétrie du signal diffracté entre les ordres $m=+1$ et $m=-1$: l'efficacité de diffraction, définie comme le rapport entre le signal diffracté dans un ordre et le signal total, est de 7.5% pour $m=+1$ et de 4% pour l'ordre $m=-1$. Cette asymétrie concerne toutes les harmoniques, et nous supposons qu'elle provient d'une différence d'énergie par impulsion entre les deux bras du réseau ou d'un défaut de superposition des faisceaux de pompe au niveau du foyer. Nous avons notamment pu constater que si la séparatrice (dans le Michelson) était serrée trop fortement dans sa monture, elle pouvait se courber, ce qui modifiait la divergence du faisceau de pompe réfléchi et donc la position de son foyer.

Pour obtenir le spectre de la figure 5.7, nous nous sommes placés à un éclairement d'environ $1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$, ce qui est bien au-dessus de l'éclairement de suppression de barrière du dioxyde d'azote ($I_p = 9.6 \text{ eV}$, ce qui correspond à $I_{SB} = 3.5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$). Dans ces mesures, le milieu générateur est donc fortement ionisé, ce qui peut avoir des conséquences sur l'interprétation de nos mesures. L'utilisation de sources à grandes longueurs d'onde permettrait de contourner ce problème.

Sur la figure 5.7, nous observons que les ordres de diffraction sont de plus en plus resserrés autour de la tache centrale lorsque l'ordre harmonique augmente. Cet effet est dû aux propriétés de la diffraction du champ harmonique modulé spatialement. En choisissant l'écart δ entre les faisceaux pompe, on fixe l'interfrange i au foyer qui vaut (cf équation 5.1) :

$$i = \frac{\lambda_p f'}{\delta} \approx 10 \text{ } \mu\text{m} \text{ pour } \delta = 2 \text{ cm} \quad (5.3)$$

Cet interfrange i va déterminer l'angle de diffraction à l'ordre m pour l'harmonique q , qui

s'obtient (en considérant la relation de Bragg associée au réseau d'excitation) par :

$$\frac{2\pi i \sin \alpha_q}{\lambda_q} \approx \frac{2\pi i \alpha_q}{\lambda_q} = m \times 2\pi \Rightarrow \alpha_q = m \frac{\lambda_s \delta}{q \lambda_p f'} \quad (5.4)$$

λ_p et λ_s étant respectivement les longueurs d'onde de pompe et de sonde. Plus l'ordre harmonique q augmente, plus l'angle α_q va diminuer. Pour les harmoniques les plus élevées, il est alors difficile de mesurer le signal des ordres de diffraction qui sont superposés à l'ordre 0.

5.2 Photoexcitation sondée par génération d'harmoniques

Une fois le montage d'excitation par réseau transitoire mis en place et testé, nous avons voulu sonder la photoexcitation du dioxyde d'azote, sur différentes échelles temporelles.

5.2.1 Dynamique à l'échelle picoseconde

5.2.1.1 Evolution du signal en fonction du délai

Sur la figure 5.8, on représente l'évolution du signal des harmoniques 13, 15 et 17, que ce soit dans le pic central de diffraction ($m=0$) ou dans l'ordre 1. Ces deux signaux ont été normalisés :

- Pour $m=0$, on normalise à 1 le signal aux délais négatifs.
- Pour $m=1$, on divise le signal par le signal total (pic principal et pics de diffraction). Le signal tracé correspond à l'efficacité relative de diffraction dans l'ordre 1. Cette normalisation permet de s'affranchir de certaines dérives ou fluctuations du système (fluctuation de l'éclairement laser au foyer par exemple).

Les deux séries de mesures présentées sur cette figure ont été prises avec une polarisation croisée entre pompes et sonde, et avec des spectres d'excitations différents. Dans la première série de mesure (a), la totalité du spectre est en dessous de la limite de dissociation à 397.9 nm, avec 15 μ J par impulsion de pompe (dans chacun des bras du réseau). Ici, comme dans le reste du chapitre, la dénomination « en dessous » fait référence à l'énergie des photons d'excitation, et non pas à leur longueur d'onde. Dans la seconde (b), une fraction du spectre (environ 37%) est au dessus de la limite de dissociation, avec 10 μ J par impulsion. Avec le spectre infrarouge disponible, nous n'avons pas pu obtenir un spectre d'excitation complètement au dessus de la limite.

Lorsque le spectre est en-dessous de la limite, le signal, que ce soit pour $m=0$ ou $m=1$, subit une évolution très abrupte que nous ne résolvons pas avec le pas de délai utilisé (250 fs). Pour les différentes harmoniques, le signal à l'ordre 0 décroît d'environ 40 % entre les délais positifs et négatifs, et ne varie plus ensuite avec le délai. L'efficacité de diffraction, nulle aux délais négatifs en l'absence de réseau d'excitation, passe brusquement à environ 2.5% pour l'harmonique 13, environ 8% pour les harmoniques 15 et 17. Comme pour le pic principal de diffraction, le signal n'évolue plus aux délais positifs sur l'échelle de temps observée (30 ps).

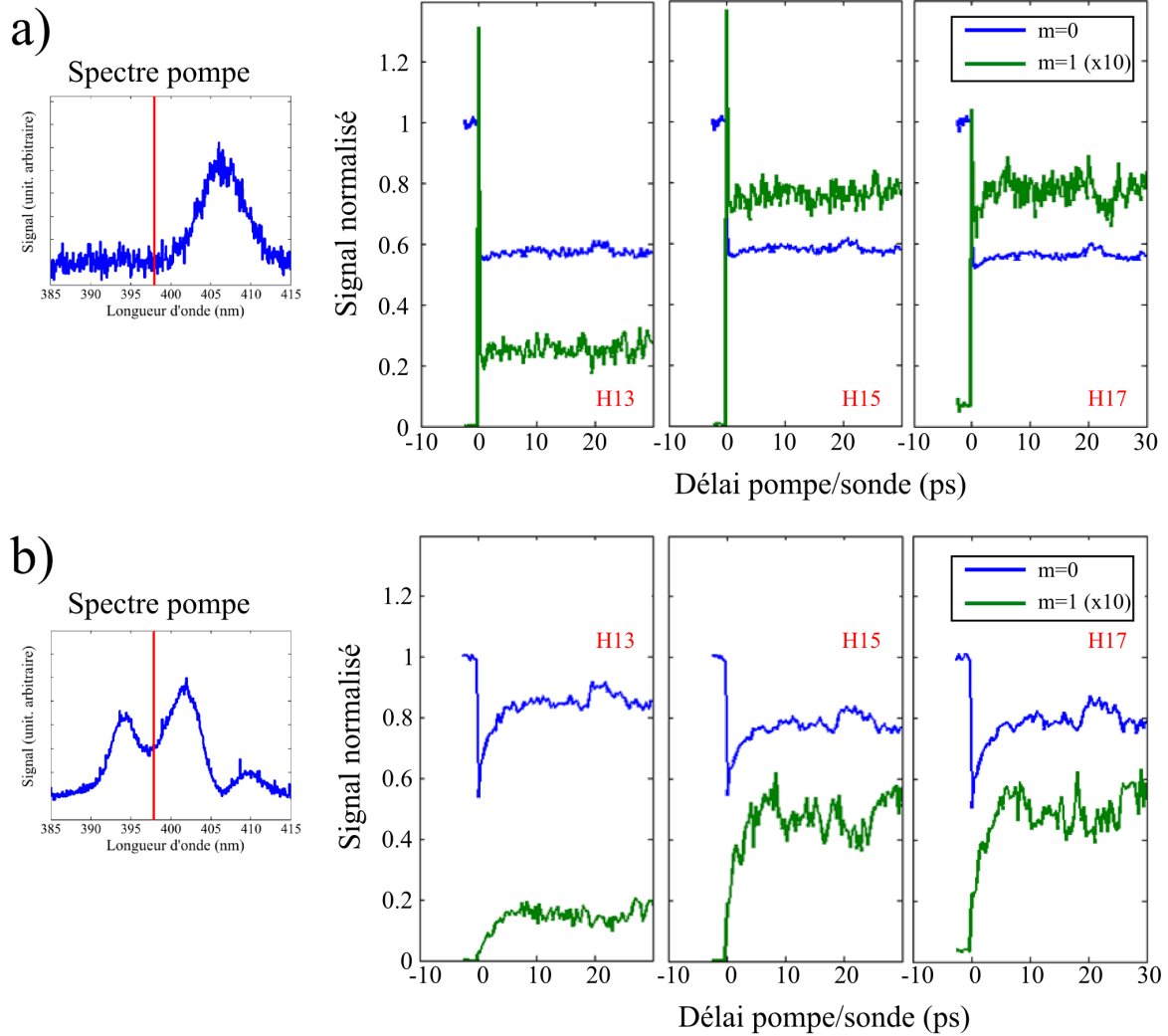


FIGURE 5.8 – Evolution du signal harmonique (en bleu) et du signal diffracté à l'ordre 1 (en vert) en fonction du délai Δt entre les impulsions pompes et sonde, pour les harmoniques 13 à 17. Pour **a)**, le spectre d'excitation est entièrement en dessous de la limite de dissociation (indiquée en trait plein rouge), alors qu'une partie du spectre est au dessus pour **b)**. L'énergie par impulsion pompe est de 15 μJ pour **a)**, 10 μJ pour **b)**

Sur la figure 5.8b), l'évolution du signal harmonique pour $m=0$ et $m=1$ présente une évolution différente. Pour l'ordre 0, la valeur du signal passe brusquement à 60% juste après le délai nul, soit la valeur asymptotique observée précédemment. Le signal remonte ensuite exponentiellement, avec un temps caractéristique τ d'environ 2 ps, pour atteindre une valeur finale de 80%. A l'ordre 1, le signal remonte de façon exponentielle à partir du délai nul, avec le même temps caractéristique. La valeur asymptotique atteinte est cette fois diminuée par rapport à la figure 5.8a) (d'un facteur 1/4 environ).

Nous avons procédé à de nouvelles séries de mesures, en faisant varier notamment l'énergie des faisceaux pompes et la proportion du spectre au dessus de la limite de dissociation. Toutes ces mesures montrent une évolution semblable du signal : variation abrupte après le délai 0 lorsque le spectre est complètement en dessous de la limite de dissociation, remontée exponentielle lorsque une partie du spectre est au dessus de la limite (avec un temps caractéristique qui ne varie sensiblement pas).

Nous avons également changé la polarisation des impulsions pompes de perpendiculaire à parallèle à l'impulsion de génération, tout en observant le même comportement, avec des efficacités de diffraction cependant plus faibles.

5.2.1.2 Interprétation et modélisation

De nombreux travaux théoriques ont étudié la dynamique induite par une excitation à 400 nm. Cette dynamique dépend de la position en longueur d'onde de l'excitation par rapport à la limite de dissociation.

Excitation en dessous de la limite Dans le cas où l'excitation est en dessous de la limite, il se produit une transition à un photon de l'état fondamental $\tilde{X}$ vers l'état excité $\tilde{A}$ du dioxyde d'azote. Une fois dans l'état $\tilde{A}$, la molécule se relaxe dans l'état $\tilde{X}$ fortement excité vibrationnellement. Cette relaxation a lieu sur un intervalle de temps de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes ([Mahapatra 00]), et n'est donc pas résolue par les mesures présentées dans la section précédente.

La réaction induite dans NO_2 peut donc s'écrire :



Le champ harmonique provient de la contribution des molécules excitées (dans l'état $\Psi_{\tilde{X}}^*$) et des molécules non-excitées (dans le fondamental $\Psi_{\tilde{X}}$). Dans cette section, nous ne prenons pas en compte la contribution de l'état $\tilde{A}$, qui est trop éphémère pour être résolue dans nos mesures. On associe, pour chaque émetteur dans l'état fondamental (resp. excité), un champ harmonique d'amplitude E_f (resp. E_e) et de phase φ_f (resp. φ_e).

Le champ rayonné E_{tot} , au niveau du milieu de génération, s'écrit :

$$E_{\text{tot}} = (1 - r) \cdot E_f e^{i\varphi_f} + r \cdot E_e e^{i\varphi_e} \quad (5.6)$$

r étant la proportion (dépendant de z) de molécules excitées.

Excitation au dessus de la limite Dans le cas d'une excitation de longueur d'onde inférieure à 397.9 nm, le processus d'excitation va suivre le même chemin que précédemment, aboutissant sur un état fortement excité vibrationnellement. Dans ce cas cependant, cet état excité se trouve au dessus de la limite de dissociation, conduisant à la formation de $\text{NO}+\text{O}$ (dont les potentiels d'ionisation sont respectivement de 9.3 eV et 13.6 eV). La population dans l'état $\Psi_{\tilde{\text{X}}}^*$ décroît alors de façon exponentielle, avec une constante de temps τ . Le bilan de cette photodissociation s'écrit :

$$\Psi_{\tilde{\text{X}}} \longrightarrow \Psi_{\tilde{\text{A}}} \xrightarrow{\text{qq } 100 \text{ fs}} \Psi_{\tilde{\text{X}}}^* \xrightarrow{\tau} \text{NO}(^2\pi) + \text{O}(^3P) \quad (5.7)$$

Il convient donc d'ajouter une troisième composante au champ rayonné associé aux produits $\text{NO}+\text{O}$, d'amplitude E_d et de phase φ_d . Nous noterons f_e (resp. f_d) la proportion d'excitation en dessous (resp. au dessus) de la limite de dissociation : $f_e + f_d = 1$. Le champ total s'écrit désormais :

$$E_{\text{tot}} = (1 - r_e - r_d) \cdot E_f e^{i\varphi_f} + r_e \cdot E_e e^{i\varphi_e} + r_d \cdot E_d e^{i\varphi_d} \quad (5.8)$$

r_e (population excitée en dessous du seuil) et r_d (population excitée au dessus) dépendent de z mais également du temps, vérifiant :

$$r_e(t) = r (f_e + (1 - f_e) e^{-t/\tau}) \quad (5.9)$$

$$r_d(t) = r f_d (1 - e^{-t/\tau}) = r (1 - f_e) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.10)$$

$$r_e(t) + r_d(t) = r \quad (5.11)$$

Ces équations sont en fait valables dans les deux régimes d'excitation (en dessous ou au dessus du seuil), on retrouve bien, en fixant $f_d=0$, l'équation (5.6).

La spectroscopie « classique » de la photoexcitation de NO_2 est en générale très complexe, avec notamment la possibilité d'avoir de multiples canaux d'excitations conduisant aux mêmes produits finaux. Notamment, il est souvent difficile d'éviter l'excitation multiphotonique à 400 nm qui peut contribuer au signal de sonde. La génération d'harmonique pourrait permettre de limiter ce problème, car les produits issus d'excitations multiples peuvent être dans des états d'excitations élevées avec un potentiel d'ionisation très faibles (inférieur à 5 eV), contribuant ainsi de façon négligeable au signal harmonique. Ce n'est cependant pas nécessairement le cas, mais l'absence de signal de diffraction à l'ordre 2 nous laisse supposer une très faible contribution des excitations multiphotoniques.

Courbe d'ajustement des données expérimentales Notre modélisation du champ harmonique comporte plusieurs inconnues : les amplitudes et phases pour les trois canaux de génération ainsi que le temps de dissociation τ .

Des travaux d'analyse sont actuellement en cours afin de remonter à ces différents paramètres à partir des données expérimentales. Pour cela, on calcule le champ diffracté dans les différents ordres en fonction des paramètres expérimentaux connus et des paramètres du modèle à déterminer. Les paramètres du modèle sont ensuite ajustés (par un ajustement utilisant la méthode des moindres carrés) afin de reproduire au mieux les mesures. Les détails de cette procédure sont donnés dans les compléments en ligne de [Wörner 10].

Nous effectuons cette extraction tout d'abord pour une excitation en dessous du seuil, qui fait intervenir moins de paramètres (seulement deux canaux de génération). A partir des courbes de la figure 5.8a), nous pouvons remonter à :

- $\frac{E_e}{E_f} \approx 5$
- $\varphi_e - \varphi_f \approx 2.15 \text{ rad}$

Ces valeurs sont obtenues pour les harmoniques 15 et 17, en prenant une proportion de molécules excitées $r=10\%$. Pour l'harmonique 13, nous trouvons $E_e/E_f \approx 2.5$ et $\varphi_e - \varphi_f \approx 2.3 \text{ rad}$.

Ayant obtenu ces valeurs de paramètres, nous pouvons les incorporer comme des variables d'entrée de notre modèle, que nous appliquons par la suite aux courbes de la figure 5.8a) (avec excitation en partie dissociative, $f_d \approx 37 \%$). Nous remontons ainsi aux paramètres :

- $\frac{E_d}{E_f} \approx 12$
 - $\varphi_d - \varphi_f \approx 1.95 \text{ rad}$
 - $\tau \approx 2 \text{ ps}$
- (5.12)

Sur la figure 5.9, nous comparons l'accord entre les données expérimentales de l'harmonique 17 et notre modèle en prenant en compte les paramètres mentionnés ci-dessus. Cet accord est très bon, et des analyses sont actuellement en cours pour vérifier la qualité des paramètres d'ajustement du modèle en faisant varier notamment la proportion f_d d'excitation dissociative (en décalant le spectre de pompe), et également pour quantifier les incertitudes associées.

Sur cette figure, des modulations périodiques du signal apparaissent (à l'ordre 0 ou l'ordre 1) à partir d'un délai d'environ 20 ps, avec une périodicité d'environ 10 ps. Après vérification, nous pouvons confirmer que ces modulations sont des artefacts provenant des instabilités mécaniques de la ligne à retard, qui décalent périodiquement le faisceau sonde par rapport au faisceaux pompes au niveau du foyer.

Nous pouvons comparer la valeur de τ extraite avec les précédentes mesures de [Ionov 93, Stolyarov 02]. Dans ces expériences, la population dans l'état dissociatif est mesurée par le signal de fluorescence du fragment NO (excité par un faisceau sonde à 266 nm). Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 5.10. Les valeurs de τ décroissent lorsque l'énergie du photon d'excitation augmente : plus le paquet d'onde a une énergie importante lorsqu'il se recombine sur $\tilde{X}^*$, plus il traversera rapidement la barrière de dissociation (à la limite où l'énergie du photon pompe tend vers la limite de dissociation, le temps de traversée de la barrière devient infini). La valeur de τ mesurée dans le signal harmonique est en très bon accord avec ces mesures. Sur cette figure, la valeur de la longueur d'onde d'excitation a été prise égale à 394 nm, soit la longueur d'onde centrale de la partie du spectre au dessus de la limite de dissociation.

Les expériences de [Ionov 93, Stolyarov 02] utilisent une impulsion pompe picoseconde et ont donc une résolution en énergie meilleure que sur notre système (largeur spectrale

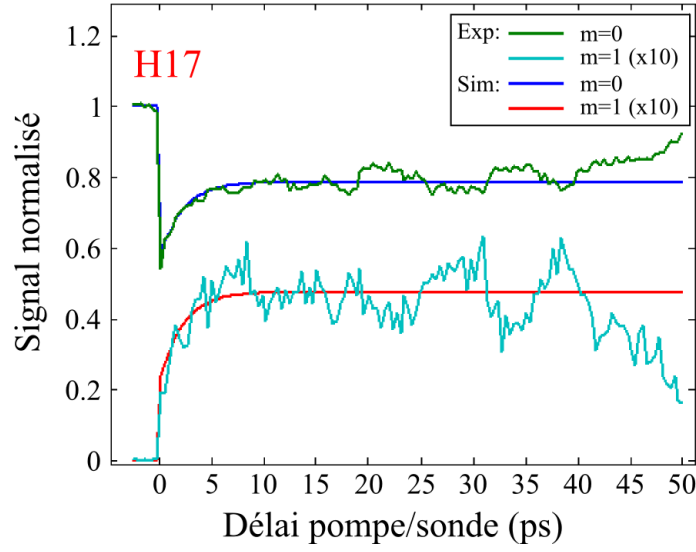


FIGURE 5.9 – Comparaison entre le signal harmonique à l'ordre 0 et à l'ordre 1 et les simulations. L'ajustement linéaire donne un temps de dissociation τ de 2 ps.

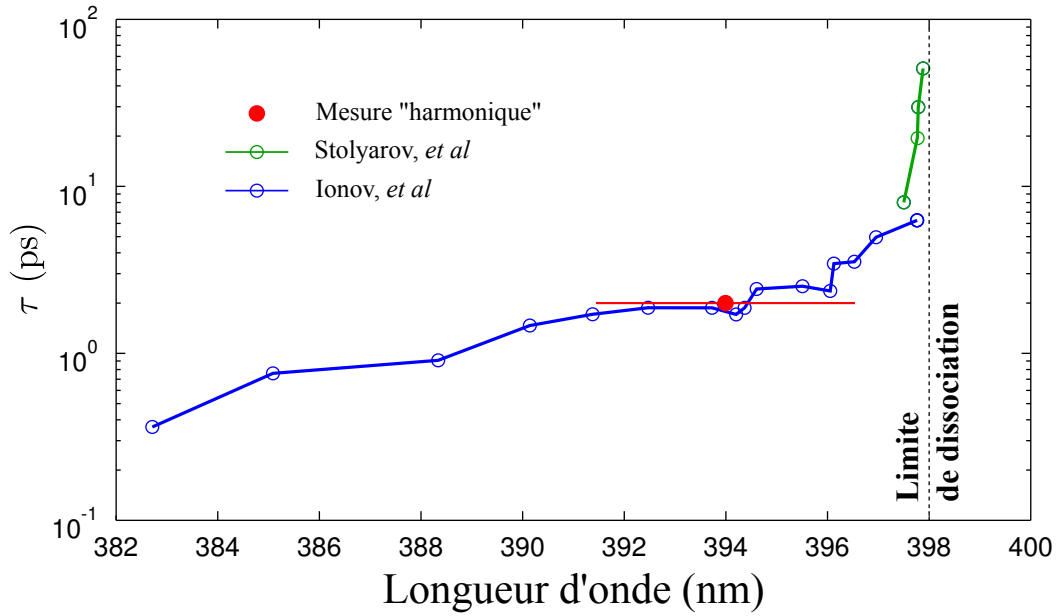


FIGURE 5.10 – Valeurs du temps de dissociation τ en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Notre mesure par génération d'harmoniques est comparée aux résultats expérimentaux de [Ionov 93] et [Stolyarov 02].

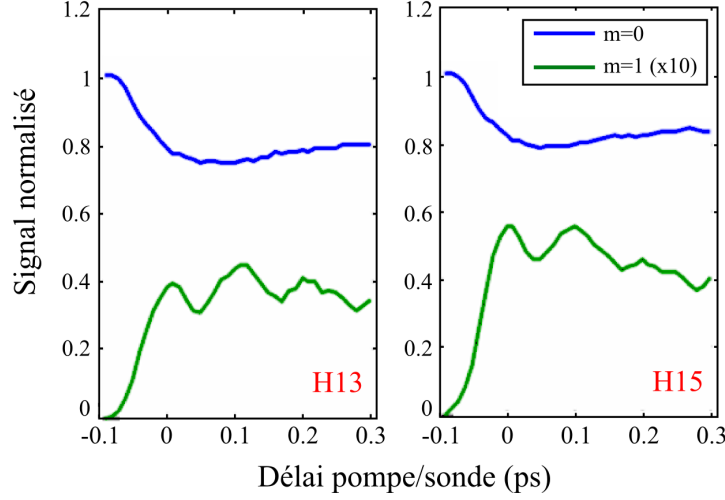


FIGURE 5.11 – Variation du signal harmonique (en bleu) et du signal diffracté à l'ordre 1 (en vert) pour les harmoniques 13 et 15, pour des délais compris entre -100 et 300 fs.

des impulsions d'environ 1 nm à mi hauteur pour [Ionov 93], contre plus de 5 nm dans nos mesures). Là où nous perdons en résolution énergétique, nous gagnons en résolution temporelle, ce qui nous permet d'aller sonder la photoexcitation à l'échelle femtoseconde.

5.2.2 Dynamique à l'échelle femtoseconde

L'interprétation des modulations du signal harmonique fait intervenir une transition rapide entre l'état excité $\tilde{A}$ et l'état $\tilde{X}^*$, sur un temps caractéristique de l'ordre de 100 à quelques centaines de femtosecondes. Cette transition s'effectue au niveau d'un croisement évité, qui est un phénomène complexe à modéliser et qui motive de nombreuses études en chimie quantique. Ayant observé des modulations du signal harmonique sur des délais longs (picoseconde), nous avons voulu observer plus en détail l'évolution du signal à des délais courts autour du délai nul, sur des échelles de temps correspondant à la transition entre $\tilde{A}$ et $\tilde{X}^*$.

5.2.2.1 Mesures

La figure 5.11 représente l'évolution du signal des harmoniques 13 et 15 (pour les ordres de diffraction 0 et 1) sur des délais allant de -100 à 300 fs, par pas de 10 fs. Sur cette série de mesures, le spectre d'excitation était totalement en dessous de la limite de dissociation.

Que ce soit pour l'harmonique 13 ou 15, le signal diffracté à l'ordre 0 normalisé décroît d'environ 20 % sur une échelle de temps de 100 fs (ce qui correspond à une corrélation entre le temps caractéristique de transition et les impulsions pompes/sondes, de durée 50 fs).

Pour le signal diffracté à l'ordre 1, on observe une remontée du signal avec un même temps caractéristique, pour atteindre une efficacité de diffraction d'environ 4% pour l'har-

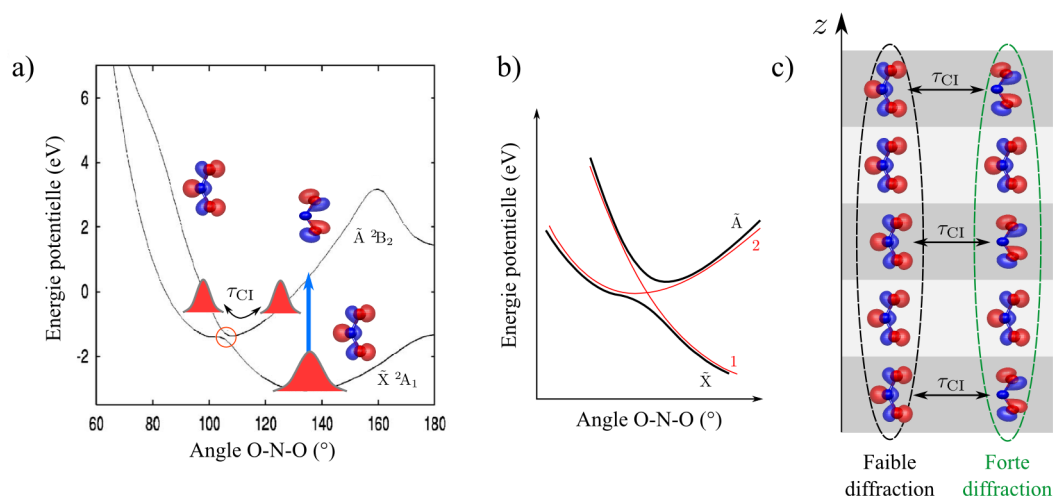


FIGURE 5.12 – a) Oscillation du paquet d'onde électronique autour du croisement évité, avec une période τ_{CI} . Cette oscillation se traduit par une variation de la géométrie de la fonction d'onde électronique du paquet d'onde. b) Zoom des courbes de potentiel au niveau de l'intersection conique des états diabatiques (1 fondamental et 2 excité) qui devient un croisement évité pour les états adiabatiques ($\tilde{X}$ fondamental et $\tilde{A}$ excité) c) La modulation spatiale de la géométrie des orbitales entre les zones d'excitations (zones grisées) et sans excitation (zones claires) engendre une modulation de l'efficacité de diffraction du réseau transitoire sur la même échelle de temps.

monique 13 et 5% pour l'harmonique 15. En plus de cela, on observe des claires modulations dans l'efficacité de diffraction, d'amplitude relative environ 20% par rapport à la valeur asymptotique finale. Ces oscillations sont visibles sur un intervalle de 300 fs, avec une période d'environ 100 fs.

Alors que pour l'étude de l'excitation à l'échelle picoseconde, la photoexcitation était visible dans le pic central de diffraction, ici la dynamique y est complètement indétectable. L'utilisation du réseau transitoire d'excitation s'est avérée indispensable afin d'extraire cette modulation du signal provenant des molécules excitées.

Des mesures montrant le même comportement ont été réalisées en faisant varier le spectre d'excitation (en passant au dessus du spectre d'excitation) et l'axe de polarisation des impulsions pompes.

5.2.2.2 Oscillations au niveau du croisement évité

L'interprétation que nous avons faite de ces résultats est présentée sur la figure 5.12a). L'excitation à proximité du seuil de dissociation projette une partie de la population de l'état $\tilde{X}$ vers l'état $\tilde{A}$. Cet état va immédiatement se relaxer, en diminuant la valeur de l'angle O-N-O. Le paquet d'onde électronique va se trouver dans un puits de potentiel dans lequel il va osciller. Au cours de cette oscillation, il va progressivement passer vers l'état $\tilde{X}^*$, dans lequel soit il restera, soit il sera dissocié selon la longueur d'onde d'excitation.

Les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ sont les états du système dans la représentation adiabatique des fonctions d'onde. Ces états subissent un croisement évité, en raison de leurs couplages adiabatiques, pour un angle O-N-O de 108° . L'oscillation du paquet d'onde dans l'état $\tilde{A}$

peut s'écrire comme une combinaison dans la base $\{\mathbf{1}, \mathbf{2}\}$ des états diabatiques, dont les surfaces de potentiel forment une intersection conique (voir figure 5.12.b) :

$$\Psi_{\tilde{A}}(t) = c_1(t)\Psi_1 + c_2(t)\Psi_2 \quad (5.13)$$

Il est à noter que le paquet d'onde qui se transfère sur $\tilde{X}^*$ (ou initialement dans l'état fondamental $\tilde{X}$) peut également s'écrire comme une combinaison linéaire de Ψ_1 et Ψ_2 , mais l'angle O-N-O d'équilibre pour $\tilde{X}/\tilde{X}^*$ étant loin de l'angle de l'intersection conique, le paquet d'onde est pratiquement dans un état $\mathbf{1}$ pur.

Les états $\mathbf{1}$ et $\mathbf{2}$ sont associés à des symétries d'orbitales de valence différentes : l'oscillation du paquet d'onde dans le puits de potentiel va correspondre à une variation périodique de la géométrie de l'orbitale à partir de laquelle la génération d'harmonique a lieu. Cette variation a une influence directe sur l'efficacité de diffraction (voir figure 5.12.c)

- Lorsque le paquet d'onde $\Psi_{\tilde{A}}$ est « à gauche » du puits, sa contribution principale provient de l'état $\mathbf{1}$, qui correspond également à la contribution principale provenant des molécules non excitées dans l'état $\tilde{X}$.
- Lorsque le paquet d'onde est « à droite » du puits, il est majoritairement composé de $\mathbf{2}$. La modulation spatiale du champ harmonique va être plus importante que précédemment, en raison de la modulation spatiale des orbitales de génération.

Cette interprétation de nos résultats est en accord avec les travaux théoriques de [Arasaki 07], dont nous présentons les calculs d'évolution de la population de l'état diabatique excité $\mathbf{2}$ sur la figure 5.13. Dans ces travaux, l'excitation est une impulsion de 8 fs centrée à 400 nm. Nous pouvons constater que la population dans cet état, qui correspond au coefficient $|c_2(t)|^2$ dans l'équation 5.13²², oscille avec une période d'environ 80 fs et un temps d'amortissement d'environ 200 fs. Ces valeurs numériques, calculées pour une impulsion pompe de 8 fs à 400 nm, sont proches de nos résultats expérimentaux.

5.3 Conclusions et perspectives

Les résultats présentés dans cette section montrent l'apport possible des expériences de spectroscopie par génération d'harmoniques par rapport à des expériences de femtochimie conventionnelle.

Les mesures pompe-sonde à l'échelle femtoseconde montrent que nous sommes capables de résoudre l'oscillation du paquet d'onde électronique dans le puits de potentiel de l'état excité $\tilde{A}$ du dioxyde d'azote. Ces résultats sont en accord avec une description adiabatique des états au niveau du croisement des surfaces de potentiel. Des calculs sont actuellement entrepris par Hans Wörner afin de remonter à l'évolution des populations diabatiques avec des paramètres de calcul similaires à nos conditions expérimentales. L'obtention de ces résultats a nécessité la mise en place de la technique d'excitation par réseau transitoire, qui permet d'améliorer de manière significative le rapport signal sur bruit.

Nos mesures permettent également de résoudre la transition de l'état $\tilde{A}$ vers l'état $\tilde{X}^*$ (état fondamental excité vibrationnellement), en mettant en évidence l'apparition d'un

22. en considérant que $\Psi_{\tilde{X}} \approx \Psi_1$: pas de contribution de l'état diabatique excité $\mathbf{2}$ à l'état adiabatique fondamental $\tilde{X}$

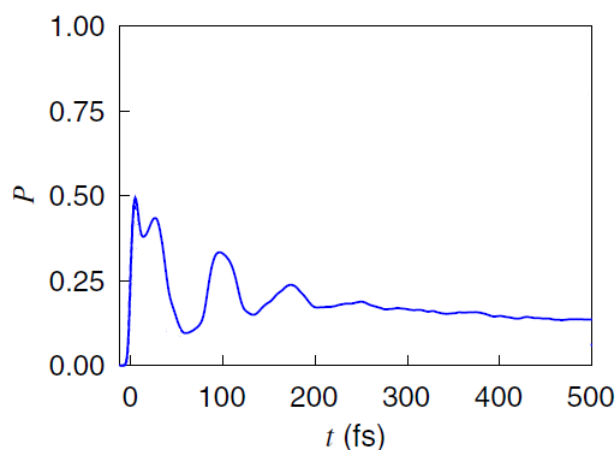


FIGURE 5.13 – Modulation de la population de l'état diabatique excité **2**, associée à l'oscillation du paquet d'onde électronique autour de l'intersection conique, calculée pour un champ excitateur de 8 fs centré à 400 nm. Extrait de [Arasaki 07].

canal dissociatif pour des photons d'excitation d'énergie supérieure à la limite de dissociation. Le temps caractéristique retrouvé par la spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé ($\tau \approx 2$ ps) est en accord avec des expériences pompe sonde en régime picoseconde. Sur cette mesure, la génération d'harmonique permet d'enregistrer la contribution des trois canaux (molécules non excitées, excitées et liées, excitées et dissociées) de façon cohérente. Des analyses sont en cours afin de confirmer les valeurs des amplitudes et phases relatives entre ces différents canaux.

Les résultats de cette campagne expérimentale nous ouvrent de nombreuses perspectives, et différents systèmes chimiques se prêtent à une étude par spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé. Le projet HARMODYN prévoit notamment la réalisation d'expériences dans l'iodomethane CH_3I , le bromométhane CH_3Br et l'azulène C_{10}H_8 .

Que ce soit pour sonder de nouvelles excitations de NO_2 ou de nouveaux systèmes chimiques, l'utilisation des installations laser disponibles au CELIA présenterait plusieurs avantages. Sur ces installations, nous pourrions notamment bénéficier des impulsions en sortie du TOPAS, soit pour générer les harmoniques (et ainsi se placer dans un régime de moins forte ionisation et bénéficier d'un plus grand nombre d'harmoniques détectées), soit en utilisant son accordabilité pour varier la longueur d'onde d'excitation (avec utilisation de cristaux non linéaires). Un autre avantage serait de réaliser des acquisitions au kHz, soit 20 fois plus rapides que sur les installations canadiennes (toutes choses étant égales par ailleurs). Enfin, afin d'améliorer le contraste de détection, nous pourrions implémenter la technique de spectroscopie résolue en polarisation, que nous avons déjà mise en oeuvre sur nos installations (voir section 4.4). Au moment de l'écriture de ce manuscrit, des mesures viennent d'être réalisées au CELIA, avec un faisceau sonde à 800 nm, et confirment les mesures de dynamiques picosecondes réalisées à Ottawa.

Chapitre 6

Photoionisation de N_2 par un train d'impulsions attosecondes

Dans ce chapitre, je présenterai les résultats d'expériences réalisées en collaboration avec l'équipe *Attophysique* du Service Photons, Atomes et Molécules (SPAM) du CEA Saclay.

L'idée de ces expériences est d'utiliser les trains d'impulsions attosecondes créés lors de la génération d'harmoniques d'ordre élevé pour photoioniser le diazote, et de caractériser en amplitude et en phase le paquet d'onde électronique émis. La phase de ce paquet d'onde sera déterminée par le profil temporel des impulsions attosecondes, mais également par le procédé de photoionisation, qui reflète la structure électronique du milieu considéré. Le diazote, malgré sa simplicité apparente, possède une structure spectroscopique particulièrement riche et complexe qui motive toujours de nombreuses études théoriques et expérimentales.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation d'une méthode permettant de caractériser la structure temporelle d'un train d'impulsions attosecondes. Cette technique de caractérisation est un préalable nécessaire pour l'expérience de photoionisation de N_2 qui sera présentée dans une deuxième partie.

6.1 Reconstruction du profil temporel des impulsions attosecondes

6.1.1 Profil temporel des impulsions attosecondes

Dans cette partie, on assimile le spectre harmonique à un spectre de raies de largeurs spectrales nulles, ce qui revient à négliger la structure femtoseconde de la génération d'harmoniques (enveloppe du train d'impulsions attosecondes) pour s'intéresser uniquement à la structure attoseconde des impulsions générées. Dans ces conditions, le rayonnement émis peut s'écrire :

$$I(t) = \left| \sum_q A_q e^{-i[\omega_q t - \varphi(\omega_q)]} \right| \quad (6.1)$$

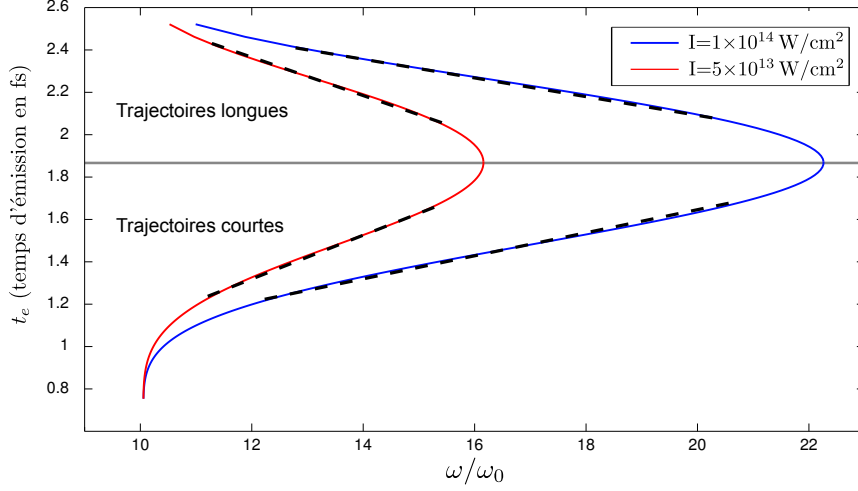


FIGURE 6.1 – Temps de recombinaison t_e (modèle classique) en fonction de ω/ω_0 dans l'argon pour $I=5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (rouge) et $I=1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (bleu). La dérive de fréquence est donnée par la pente de t_e (en trait pointillé).

avec pour chaque ordre harmonique impair q son amplitude A_q , sa fréquence $\omega_q = q\omega_0$ et sa phase spectrale $\varphi(\omega_q)$.

La périodicité des harmoniques étant de $2\omega_0$, il en résulte un train d'impulsions séparées de $T_0/2$ ($T_0 = 2\pi/\omega_0$) et dont la durée dépend de l'étendue du spectre harmonique mais aussi de la phase spectrale $\varphi(\omega_q)$.

Dans le cas d'une phase spectrale linéaire en ω , on a $\varphi(\omega_q) = \omega_q \times t_e$ (avec t_e indépendant de ω), toutes les harmoniques sont émises en phase et les impulsions sont limitées par transformée de Fourier, ce qui correspond aux impulsions les plus courtes accessibles avec la largeur de spectre disponible. Dans ce cas, les impulsions ont une largeur proportionnelle à $1/N$, avec N l'ordre maximum des harmoniques générées.

Dans le cas général, on définit le temps d'émission t_e comme :

$$t_e = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \approx \frac{\varphi(\omega_{q+2}) - \varphi(\omega_q)}{2\omega_0} = \frac{\Delta \varphi}{2\omega_0} \quad (6.2)$$

avec t_e constant dans le cas d'une impulsion limitée par transformée de Fourier.

Dans le cadre de la modélisation quantique de la génération d'harmonique d'ordre élevé (voir 1.1.2), on peut montrer ([Mairesse 03]) que :

$$t_e = \Re(t_r) \quad (6.3)$$

avec t_r l'instant (complexe) de recombinaison. L'accord entre les temps de recombinaison classiques et quantiques étant assez bon, nous nous sommes servis de calculs classiques afin d'illustrer notre propos dans cette section. Le temps de recombinaison pour les trajectoires courtes et longues dans l'argon, pour deux éclaircissements différents, est tracé sur la figure 6.1.

Ce calcul montre que sur une large gamme spectrale, qui correspond à la région du plateau, le temps d'émission varie de façon linéaire avec l'ordre harmonique. Pour les

trajectoires courtes, la dérive de fréquence (*chirp*) $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2}$, qui correspond à la pente de la courbe, est positive, les harmoniques basses sont émises avant les hautes. Pour les trajectoires longues, au contraire, la dérive de fréquence est négative, avec une valeur sensiblement opposée à celle des trajectoires courtes. La valeur de cette dérive de fréquence diminue avec l'éclairement de génération.

Sur la figure 6.2, nous avons représenté le résultat du calcul du temps d'émission pour les trajectoires courtes, pour un éclairement de $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ pour des longueurs d'onde de 800 et 1600 nm. On trouve une dérive de fréquence de 33 as/eV à 800 nm ($\approx 21000 \text{ as}^2$) et de 16.5 as/eV à 1600 nm. Cette diminution de la dérive de fréquence avec la longueur d'onde de génération est confirmée par les calculs classiques qui montrent une évolution en λ^{-1} , ce qui a été validé par des calculs purement quantiques ([Tate 07]). Dans la perspective de produire des impulsions attosecondes (isolées ou en train d'impulsions) plus courtes, l'augmentation de la longueur d'onde de génération s'avère être particulièrement pertinente puisqu'elle permet d'élargir le spectre harmonique (la coupure variant en λ^2) et de diminuer sa dérive de fréquence (proportionnelle à λ^{-1}).

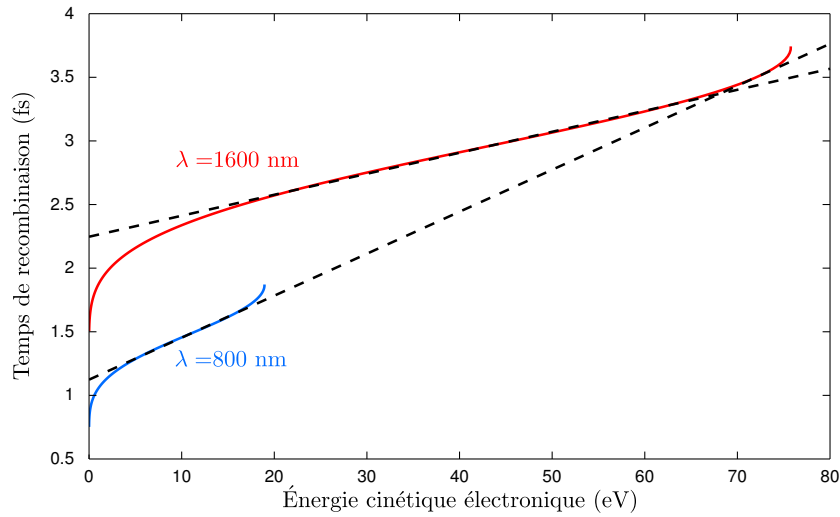


FIGURE 6.2 – Calcul classique du temps d'émission en fonction de l'énergie cinétique de recombinaison pour $I=5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, pour $\lambda = 800 \text{ nm}$ (bleu) et $\lambda = 1600 \text{ nm}$ (rouge). Les courbes pointillées noires représentent dans chaque cas la courbe d'ajustement linéaire dans la zone du plateau.

On voit donc que le mécanisme de génération des harmoniques engendre naturellement une dérive de fréquence positive pour les trajectoires courtes, et négative pour les trajectoires longues. Au contraire des impulsions limitées par transformée de Fourier, avoir un spectre le plus étendu possible ne permet alors pas d'avoir les impulsions les plus courtes possibles.

Des méthodes expérimentales ont été proposées afin de réduire la désynchronisation des harmoniques (utilisation de filtres métalliques à dispersion négative par exemple, voir [Lopez-Martens 05]) et ainsi obtenir des impulsions les plus courtes possibles. Il a fallu développer des nouvelles techniques permettant de mesurer la phase spectrale des

harmoniques, dans l'UV proche et sur une large étendue spectrale, afin de confirmer les résultats des simulations et l'effet des techniques expérimentales de recompression des harmoniques. La première mesure de cette phase spectrale a été réalisée par [Paul 01] par la méthode RABBITT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*, [Muller 02]).

6.1.2 *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of Two-photon Transitions*

Cette technique est basée sur l'ionisation à 2 photons et 2 couleurs ([Véniard 96]).

Lorsque l'on soumet un atome à un rayonnement XUV, il peut être ionisé en émettant un électron d'énergie $E = h\nu - I_p$ (I_p potentiel d'ionisation). En faisant interagir un milieu gazeux atomique avec des harmoniques d'ordre élevé, on doit obtenir des photoélectrons dont le spectre reflète le spectre des harmoniques d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation.

Si l'on superpose un faisceau infrarouge au faisceau XUV, il est possible d'obtenir des transitions non linéaires à deux photons et deux couleurs : absorption d'un photon XUV et absorption simultanée d'un photon infrarouge ou absorption d'un photon XUV et émission simultanée d'un photon infrarouge. Pour des mesures RABBITT, on utilise un faisceau d'habillage de même longueur d'onde que le faisceau de génération. Expérimentalement, ceci est réalisé en prélevant une partie du faisceau infrarouge avant la génération des harmoniques. L'éclairement du faisceau d'habillage est choisi de telle sorte qu'il n'y ait ni ionisation du milieu par absorption multiple de photons infrarouges, ni transition d'ordre 3 ou supérieur (absorption d'un photon XUV et émission/absorption de plusieurs photons infrarouges). Cette condition est réalisée en choisissant des éclairements au foyer inférieurs à 10^{12} W/cm².

Le spectre de photoélectrons (voir figure 6.3) est alors composé des harmoniques impaires (transition à 1 photon, en bleu), entre lesquelles sont intercalés des pics correspondant aux bandes latérales ou *sidebands*. Ces bandes latérales (en mauve sur la figure) proviennent des transitions à deux photons deux couleurs, et ont donc des énergies correspondant aux harmoniques paires du fondamental (absorption d'une harmonique impaire et émission/absorption d'un photon fondamental).

La figure 6.3 montre qu'il y a deux transitions permettant d'obtenir des photoélectrons d'énergie $2q\omega_0$:

- absorption de l'harmonique $2q - 1$ et absorption d'un photon infrarouge
- absorption de l'harmonique $2q + 1$ et émission d'un photon infrarouge

Ces deux chemins quantiques mènent au même état final et vont interférer. [Véniard 96] a montré que l'intensité de la bande latérale $2q$ pouvait s'écrire sous la forme :

$$I_{2q} = I_{2q}^0 \cos \left(\underbrace{2\varphi_{IR}}_{\text{Habillage}} + \underbrace{\varphi(\omega_{2q+1}) - \varphi(\omega_{2q-1})}_{\text{Harmoniques}} + \underbrace{\theta_{2q+1} - \theta_{2q-1}}_{\text{Détection}} \right) \quad (6.4)$$

Ce terme contient différentes informations :

- un terme relatif au champ d'habillage φ_{IR} correspondant à la phase du rayonnement infrarouge

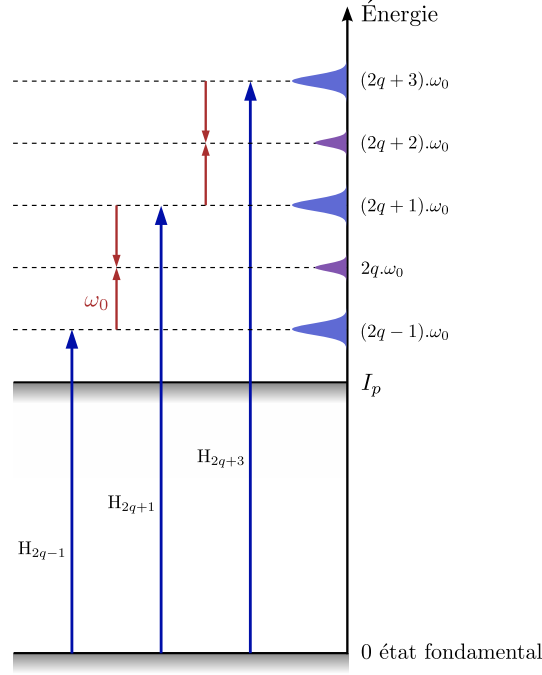


FIGURE 6.3 – Spectre de photoélectrons obtenu en présence d'harmoniques d'ordre élevé et d'un champ d'habillage infrarouge

- un terme relatif au train d'impulsions attosecondes $\varphi(\omega_{2q+1}) - \varphi(\omega_{2q-1}) = \Delta\varphi_{2q}$ correspondant à la différence de phase spectrale entre les harmoniques $2q+1$ et $2q-1$
- un terme relatif au milieu de détection $\theta_{2q+1} - \theta_{2q-1} = \Delta\theta_{2q}^{at}$ correspondant à la différence de phase lors de la photoionisation à deux photons selon les différents chemins quantiques.

Dans les atomes, le terme de phase atomique $\theta_{2q+1}^{at} - \theta_{2q-1}^{at} = \Delta\theta_{2q}^{at}$ est calculé numériquement en résolvant l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE, *Time-Dependent Schrödinger Equation*) [Toma 02, Mauritsson 05]. Ce terme est généralement faible et peut souvent être négligé dans les atomes, loin du seuil d'ionisation.

Il est possible de contrôler la phase φ_{IR} en introduisant un délai réglable τ entre l'infrarouge et les harmoniques. On a alors $\varphi_{IR} = \omega_0\tau + \varphi_0$ avec φ_0 une phase de référence qui n'intervient pas dans les conclusions des calculs. En faisant varier le délai τ à l'aide d'une ligne à retard, on obtient des oscillations des bandes latérales, avec une pulsation $2\omega_0$ et une phase $\varphi(\omega_{2q+1}) - \varphi(\omega_{2q-1}) + \Delta\theta_{2q}^{atom}$. La connaissance des termes de phase atomique permet d'avoir accès à $\Delta\varphi_{2q} = \varphi(\omega_{2q+1}) - \varphi(\omega_{2q-1})$, et donc à :

$$t_e(\omega_{2q}) \approx \frac{\Delta\varphi_{2q}}{2\omega_0} \quad (6.5)$$

La figure 6.4 montre un exemple de trace RABBITT caractérisant un train d'impulsions attosecondes généré dans l'argon et focalisé dans un autre jet d'argon ([Mairesse 03]). Les oscillations des bandes latérales en fonction du délai τ sont clairement visibles, avec une période de $T_0/2 \approx 1.33$ fs. Contrairement au cas d'impulsions limitées par transformée

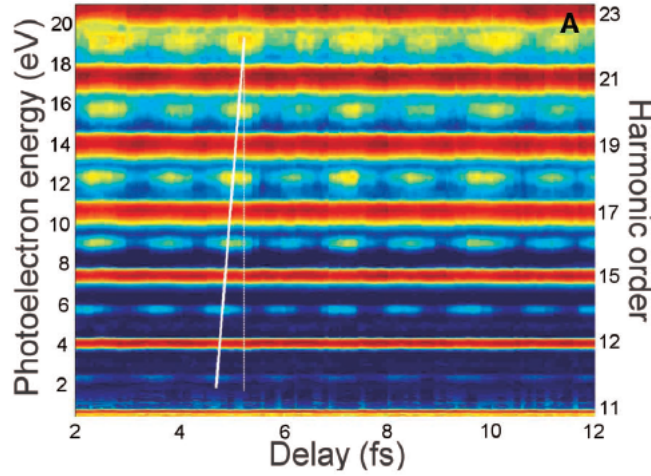


FIGURE 6.4 – Exemple de trace RABBITT (génération et détection dans l'argon). On observe un décalage de la phase des oscillations des bandes latérales (la ligne blanche continue repère la position des maxima). D'après [Mairesse 03].

de Fourier ($t_e \propto \Delta\varphi = c^{te}$), les oscillations des bandes latérales ne sont pas en phase. Une ligne blanche continue repère la position de leur maxima sur la figure 6.4. A partir de la valeur de la pente de cette ligne, on peut remonter à la dérive de fréquence correspondante.

La technique RABBITT a permis de caractériser les impulsions attosecondes, et de mesurer l'efficacité des méthodes de recompression des impulsions attosecondes ([Lopez-Martens 05]). Un des intérêt de cette technique est de permettre la mesure de la phase spectrale sur une large gamme de longueur d'onde dans l'UV en utilisant un spectromètre à électrons (type temps de vol par exemple), dont la technologie est mature et robuste.

6.2 Mesure de la phase moléculaire de photoionisation à deux couleurs dans N_2

Dans l'optique de reconstruire la phase spectrale entre les harmoniques successives, on utilise généralement comme milieux de détection des gaz rares pour lesquels les termes de phase atomique $\Delta\theta_{2q}^{at}$ sont calculables numériquement, et sont souvent négligeables. Ces termes de phase, associés aux processus de photoionisation, sont difficilement accessibles, que ce soit par calcul ou mesures physiques, dans des milieux plus complexes, et notamment dans le cas de molécules comme N_2 , qui présente une grande richesse spectroscopique (plusieurs canaux d'ionisation, états rotationnels et vibrationnels, résonances ...).

Il est néanmoins possible de déterminer cette phase en utilisant deux mesures RABBITT du même train d'impulsions attosecondes : la première mesure, qui sert de référence, s'effectue dans un milieu de détection simple et permet de mesurer le terme $\Delta\varphi_{2q}$, qui caractérise temporellement le train d'impulsions. Connaissant ce terme, une deuxième mesure RABBITT dans le milieu de détection à étudier donnera directement accès au terme $\Delta\theta_{2q}^{mol}$ associé à ce milieu (voir équation 6.4).

Nous avons mesuré $\Delta\theta_{2q}^{mol}$ dans N_2 près du seuil d'ionisation, pour différents canaux

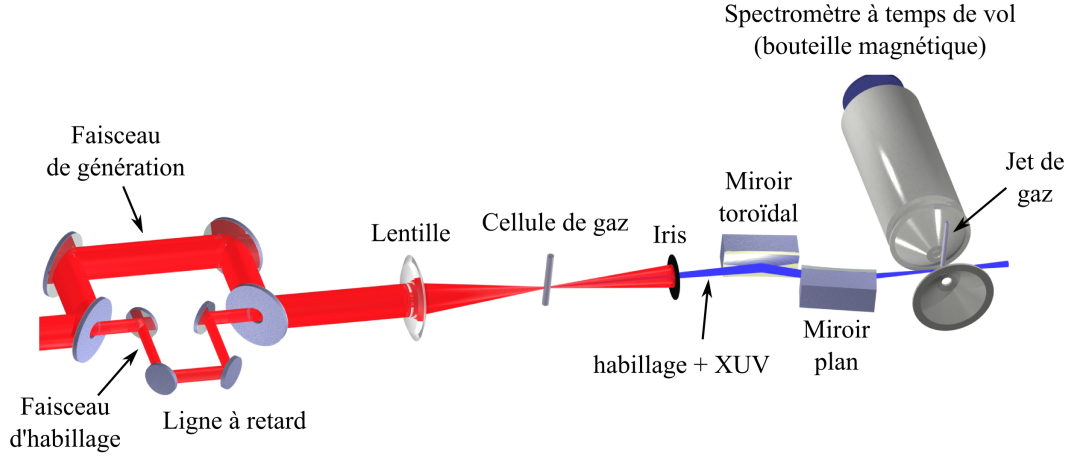


FIGURE 6.5 – Montage expérimental de mesure de la phase moléculaire dans N_2

d'ionisation et différents états vibrationnels ([Haessler 09]). Les mesures ont été réalisées au CEA Saclay, en collaboration avec Stefan Haessler, Thierry Ruchon, Pierre Breger, Bertrand Carré et Pascal Salières du Service Photon, Atomes et Molecules (SPAM) et avec Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet du Laboratoire de Chimie, Physique, Matière et Rayonnement (Université Paris VI) pour les simulations et l'interprétation théorique.

6.2.1 Montage expérimental

Les expériences ont été conduites sur la chaîne LUCA au CEA Saclay qui délivre des impulsions centrées autour de 800 nm d'énergie par impulsion 30 mJ et de durée 50 fs, à une cadence de 20 Hz. La figure 6.5 montre un schéma du montage expérimental. En sortie de chaîne laser, le faisceau est séparé en deux : une partie annulaire, qui sert à la génération d'harmoniques, et une partie centrale servant de faisceau d'habillage pour la mesure RABBITT. Le faisceau de génération est focalisé dans une cellule d'argon, générant un train d'impulsions attosecondes. Ce faisceau annulaire est ensuite bloqué par un iris, laissant passer uniquement les harmoniques et le faisceau d'habillage. Ces faisceaux sont ensuite focalisés par un miroir torique dans un jet d'azote moléculaire. Les photoélectrons émis sont collectés par spectromètre à temps de vol (bouteille magnétique). Le délai entre le faisceau d'habillage et le faisceau XUV est contrôlé par une ligne à retard sur le faisceau d'habillage.

La figure 6.6(a) montre un spectre obtenu lors de la photoionisation de N_2 par un train d'impulsions attosecondes. On observe deux canaux d'ionisation, correspondant à l'état fondamental $X\ ^2\Sigma_g^+$ de l'ion N_2^+ ($I_p=15.6$ eV) et à son premier état excité $A\ ^2\Pi_u$ ($I_p=16.9$ eV). Ces deux canaux produisent un peigne de raies séparées de deux fois l'énergie d'un photon fondamental ($h\nu = 1.55$ eV à 800 nm). Pour chaque bande de photoélectron, on observe des structures fines relatives aux états vibrationnels de l'ion dans chaque canal.

La résolution du spectromètre à bouteille magnétique est maximale pour des photo-

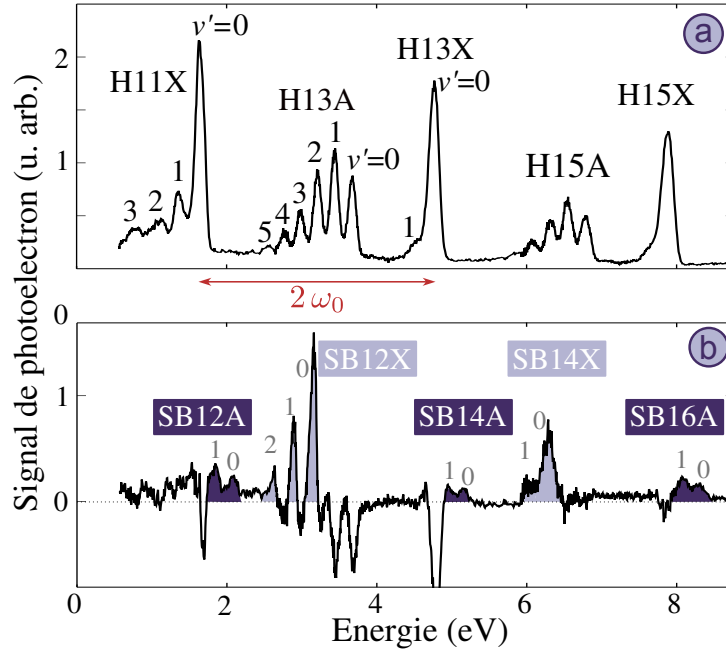
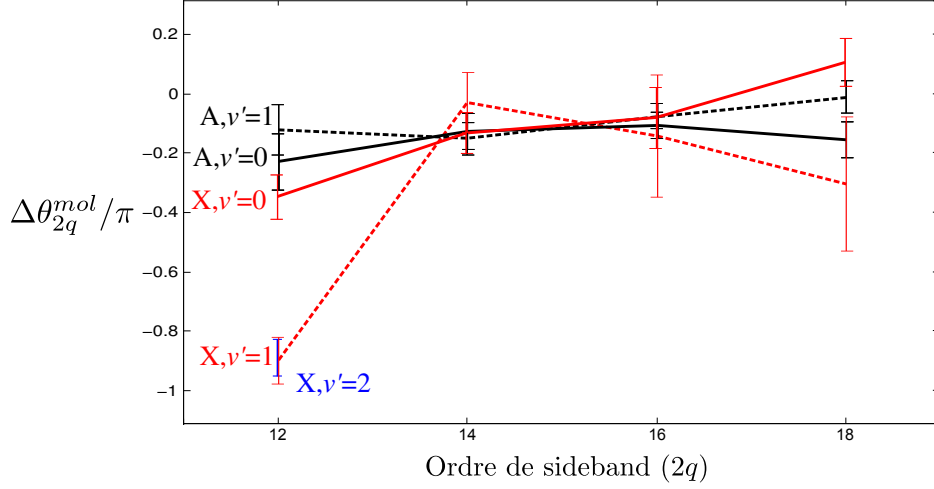


FIGURE 6.6 – **a)** Spectre de photoélectrons dans N_2 générés par un train d'impulsions attosecondes sans faisceau d'habillage. Deux canaux d'ionisation, X et A, sont présents, résolus vibrationnellement. **b)** Différence entre un spectre de photoélectrons généré avec et sans faisceau d'habillage. Les structures positives correspondent aux bandes latérales des différents canaux d'ionisation.

électrons compris entre 1 et 3 eV, et on ne peut obtenir une résolution vibrationnelle que dans cette gamme d'énergie. Afin de bénéficier de cette résolution pour les bandes électroniques plus énergétiques, on applique aux photoélectrons, pour chaque bande, un potentiel retard qui va diminuer leur énergie cinétique jusque dans l'intervalle 1 eV/3 eV. Le spectre de la figure 6.6(a) correspond à une concaténation de différents spectres, tous pris dans la zone de résolution maximale et accumulés sur 2000 tirs laser.

6.2.2 Mesure de la différence de phase moléculaire $\Delta\theta^{mol.}$

Contrairement à une expérience de RABBITT classique, où l'on identifie facilement les bandes latérales par rapport aux pics harmoniques, les mesures dans l'azote demandent un effort pour le traitement des données. En effet, les bandes de photoélectrons étant larges d'environ 1 eV et séparées de 1,3 eV (écart entre les états ioniques X et A de N_2), il y a chevauchement entre les harmoniques du canal A (resp. X) et les bandes latérales correspondant au canal X (resp. A). Afin d'extraire le signal correspondant à chaque bande latérale, on soustrait au spectre avec faisceau d'habillage un spectre sans habillage, comme le montre la figure 6.6(b). Cette différence fait apparaître des structures positives et négatives. Les structures positives correspondent aux bandes latérales d'un canal donné pour un état vibrationnel donné. Les structures négatives correspondent elles à la déplétion des harmoniques, qu'on peut également associer à un canal et un état vibrationnel.


 FIGURE 6.7 – Terme de phase moléculaire pour le canal X ($v' = 0, 1, 2$) et A ($v' = 0, 1$)

L'intensité des bandes latérales est mesurée en fonction du délai entre le faisceau générateur et le faisceau d'habillage. La phase de ces oscillations est ensuite calculée par transformée de Fourier. A cette phase on retranche le terme $\Delta\varphi_{2q} = \varphi(\omega_{2q+1}) - \varphi(\omega_{2q-1})$, correspondant à la phase spectrale des harmoniques, pour remonter à la différence de phase moléculaire $\Delta\theta^{mol}$ pour chaque ordre et chaque état vibrationnel. Pour déterminer ce terme $\Delta\varphi_{2q}$, on effectue des mesures RABBITT classiques dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant comme gaz de détection non plus l'azote mais l'argon, dont on peut calculer le terme de phase atomique.

La figure 6.7 montre le résultat de ces mesures pour le canal d'ionisation X (état vibrationnel $v' = 0, 1, 2$) et le canal A ($v' = 0, 1$).

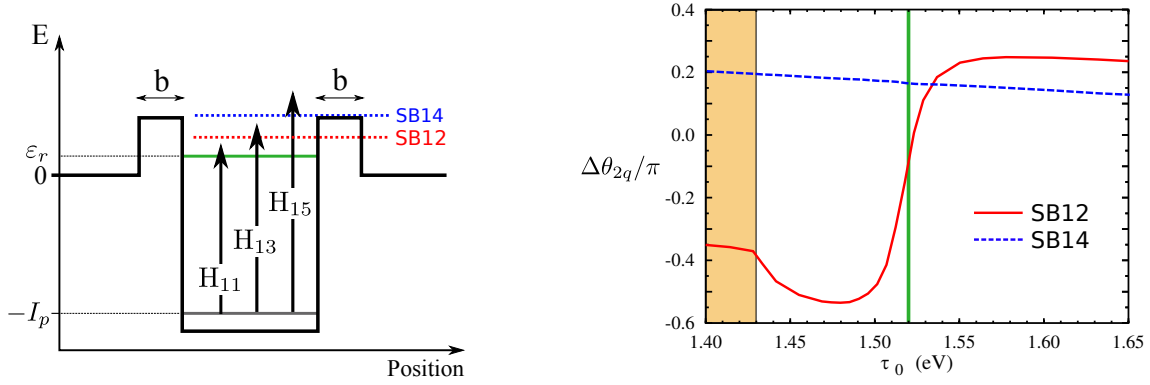
Pour les bandes latérales A, $v' = 0$ et A, $v' = 1$, les valeurs trouvées pour $\Delta\theta^{mol}$ sont semblables et comprises entre 0 et -0.2π , avec une évolution plate entre les bandes latérales 12 à 18.

Les valeurs sont assez similaires pour la bande latérale X, $v' = 0$, mais les termes $\Delta\theta_{12}^{mol}$ pour X, $v' = 1$ et X, $v' = 2$ présentent une singularité. Alors que pour $v' = 0$, le terme de phase moléculaire vaut environ -0.35π , il passe pour $v' = 1$ et $v' = 2$ à -0.9π . Des mesures ont été prises en faisant varier l'éclairement du champ d'habillage par un facteur 3, sans qu'il soit noté de changements significatifs par rapport aux résultats de la figure 6.7.

Nous avons essayé de comprendre les raisons de ce saut de phase. La zone juste au-dessus de seuil de N_2 est très riche spectroscopiquement, ce qui pourrait en être la raison. Nous avons donc voulu examiner théoriquement l'effet produit par la présence d'états excités résonants sur des mesures RABBITT.

6.2.3 Effet d'une résonance sur une mesure RABBITT

Ces simulations numériques ont été menées par Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet.



(a) Potentiel modèle utilisé dans les simulations. L'état autoionisant (en vert) a une énergie et une durée de vie dépendant des caractéristiques du potentiel modèle

(b) Evolution de $\Delta\theta_{12}$ (ligne pleine) et $\Delta\theta_{14}$ (ligne pointillée) en fonction de l'énergie du photon fondamental.

FIGURE 6.8 – Modèle théorique d'une expérience RABBITT en présence d'un état autoionisant résonnant.

Un électron est placé dans un potentiel modèle à 1D, dont la forme est représentée sur la figure 6.8(a). Ce potentiel est constitué d'un puits de potentiel entouré de deux barrières. Les paramètres de ce potentiel ont été ajustés de façon à avoir uniquement deux états propres :

- un état lié $|0\rangle$ (état fondamental), choisi tel que son énergie soit égale à l'opposé du potentiel d'ionisation de N_2
- un état autoionisant $|r\rangle$ (en vert sur fig. 6.8(a)), c'est à dire un état propre mais d'énergie au-dessus du potentiel d'ionisation du potentiel modèle (état dans la barrière de potentiel). La largeur de la barrière b permet de contrôler la durée de vie de l'état autoionisant.

On résout ensuite l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour un électron dans ce potentiel modèle, soumis à un champ infrarouge faible (régime perturbatif) et à un peigne d'harmoniques impaires de ce champ infrarouge. Le calcul des éléments de transition dipolaire à deux photons deux couleurs donnent alors accès à $\Delta\theta$. La valeur de ce terme a été étudiée en faisant varier la fréquence du photon fondamental ω_0 . En particulier, la position de l'harmonique 11 peut se trouver au-dessus ou au-dessous de la résonance.

Le termes $\Delta\theta$ associés aux bandes latérales 12 et 14 sont représentés sur la figure 6.8(b). Dans ces calculs, on a pris un état autoionisant d'énergie 16.7 eV et une durée de vie $\tau \approx 57$ fs. L'harmonique 11 est dans le continuum pour $\omega_0 > 1.43$ eV, et elle est en résonance avec l'état $|r\rangle$ pour $\omega_0 = 1.52$ eV. Sur la gamme d'énergie considérée, l'harmonique 13 est toujours au-dessus de l'état $|r\rangle$.

Alors que le terme $\Delta\theta_{14}$ varie peu en fonction de la fréquence infrarouge, le terme $\Delta\theta_{12}$ dépend fortement du décalage de fréquence entre l'harmonique 11 et l'état $|r\rangle$. Lorsque l'harmonique 11 est sous la résonance ($\omega_0 < 1.52$ eV), il existe un fort décalage entre $\Delta\theta_{14}$ et $\Delta\theta_{12}$. Il y a ensuite un saut de phase important (près de 0.8π) pour $\Delta\theta_{12}$ lorsque

l'harmonique 11 traverse la résonance. Au-dessus de cette résonance, les deux termes présentent un comportement semblable (décroissance légère en fonction de l'énergie du fondamental), avec des valeurs décalées de $0.1 \times \pi$.

Ce saut de phase s'explique en considérant les éléments de matrice de transitions à deux photons deux couleurs qui apparaissent dans le calcul de l'intensité des bandes latérales ([Véniard 96]). L'élément de matrice du second ordre $T_{2q}^{(\pm)}$ conduisant à la bande latérale $2q$, qui correspond à l'absorption de l'harmonique $2q \pm 1$ et émission (-) ou absorption (+) d'un photon infrarouge, s'écrit :

$$T_{2q}^{(\pm)} = \sum_n \langle \mathbf{k}_{2q} | \mathcal{D} | n \rangle \langle n | \mathcal{D} | 0 \rangle \left[\frac{1}{-I_p + (2q \pm 1)\omega_0 - \bar{\varepsilon}_n} + \frac{1}{-I_p \mp \omega_0 - \bar{\varepsilon}_n} \right] \quad (6.6)$$

avec $\mathcal{D}$ l'opérateur dipolaire électrique, $|0\rangle$ l'état initial de l'électron et $|\mathbf{k}_{2q}\rangle$ son état final indicé par son énergie cinétique ($k^2/2 = 2q\omega_0 - I_p$). La somme s'effectue sur les différents états $|n\rangle$ (liés et du continuum), dont l'énergie ε_n est la partie réelle du terme $\bar{\varepsilon}_n$. La partie imaginaire η de $\bar{\varepsilon}_n$ est reliée à la largeur spectrale de l'état : η est nul pour un état lié, et vaut $\Gamma_r/2$ pour un état excité de durée de vie $\tau = \Gamma_r^{-1}$.

Dans le cas du potentiel modèle utilisé, le premier terme de l'expression 6.6 devient prédominant pour la bande latérale 12 lorsque l'harmonique 11 entre en résonance avec l'état $|r\rangle$ résonance, c'est à dire lorsque $11\omega_0 \approx I_p + \varepsilon_r$. Autour de cette valeur, la partie réelle du dénominateur change de signe, ce qui conduit à un saut de phase de π dans le cas d'une résonance avec un état lié ($\Gamma_r = 0$). Pour un état $|r\rangle$ de durée de vie finie, le dénominateur du premier terme a toujours une partie imaginaire non nulle ce qui diminue l'amplitude du saut de phase.

La valeur de la différence de phase mesurée $\Delta\theta_{2q}$ va donc fortement dépendre de la position des harmoniques $2q + 1$ et $2q - 1$ par rapport à l'énergie de l'état autoionisant. Si ces harmoniques ont toutes deux des énergies supérieures (ou inférieures) à l'énergie de l'état autoionisant (figure 6.9(a)), elles se trouvent du même côté du saut de phase de $T_{2q}^{(\pm)}$ et le terme $\Delta\theta_{2q}$ reste faible. Pour que l'effet de la résonance soit visible sur le terme $\Delta\theta_{2q}$, il faut que l'état autoionisant soit intercalé entre les harmoniques (figure 6.9(b)).

6.2.4 Interprétation des mesures dans N_2

La modélisation théorique développée par Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet montre que la présence d'un état résonant intermédiaire peut induire des sauts de phase importants dans les éléments de matrice de transition à deux photons deux couleurs. Nous avons voulu confronter nos résultats expérimentaux à ce modèle, ce qui nécessite au préalable l'identification de états intermédiaires impliqués.

6.2.4.1 États résonants autoionisants

La section efficace de photoionisation de N_2 entre 715 et 740 Å, mesurée par exemple dans [Dehmer 84], est représentée sur la figure 6.10. La chaîne laser ayant une longueur d'onde centrale de 793 nm, l'harmonique 11 se situe à 72,1 nm avec une largeur spectrale d'environ 0.7 nm, et recouvre partiellement une résonance à 72.3 nm. Nous avons identifié cette résonance comme étant la cause du saut de phase observé sur le terme $\Delta\varphi_{12}$.

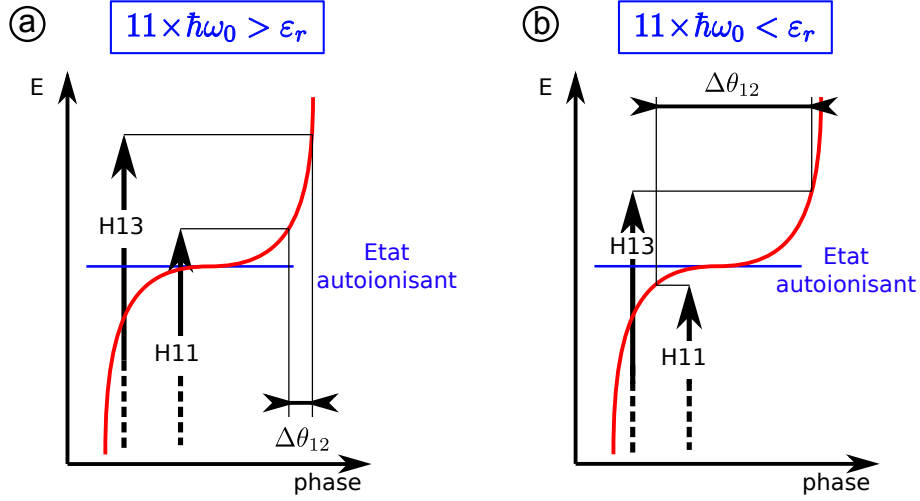


FIGURE 6.9 – Effet du saut de phase de l'élément de transition à deux photons $T_{2q}^{(\pm)}$ sur le terme de phase $\Delta\theta_{12}$, dans le cas où les harmoniques 11 et 13 sont au-dessus de l'état autoionisant (a) et dans le cas où l'état autoionisant se trouve entre les harmoniques 11 et 13.

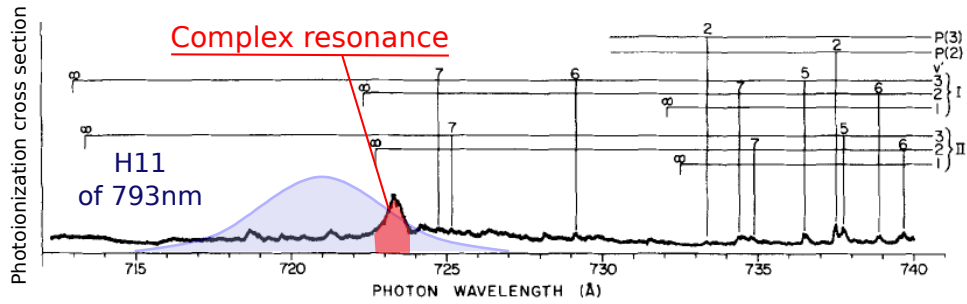


FIGURE 6.10 – Section efficace de photoionisation de N_2 , extraite de [Dehmer 84]. L'harmonique 11 du fondamental recouvre partiellement une résonance complexe, située à 72.3 nm.

Cette résonance est attribuée à la présence d'états de Rydberg de N_2 autoionisants : ces états sont des états liés de N_2 , mais dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation des canaux A et X. Ces états (non représentés sur la figure ?? par soucis de clarté) convergent vers l'état ionique B $^2\Sigma_u^+$, auquel ils sont quasi-parallèles (la forme de leur potentiel est très semblable à celle de l'état ionique B). Ces états autoionisants participent à une résonance complexe, dite de Hopfield, qui fait intervenir d'autres états de Rydberg convergents vers l'état A de N_2^+ .

Les courbes de potentiel associées à ces états moléculaires et ioniques sont représentées sur la figure 6.11.

6.2.4.2 Influence sur les populations vibrationnelles

A priori, les populations des états vibrationnels observés sur la figure 6.6(a) doivent suivre une distribution de Franck-Condon. Cette propriété est en partie vérifiée :

- Les courbes de potentiel de l'état ionique X et du fondamental de N_2 possèdent une distance internucléaire à l'équilibre très semblable (1.11 Å pour le fondamental de N_2 , 1.12 Å pour X, voir figure 6.11). Une transition verticale de N_2 vers l'état ionique X va donc peupler peu d'états vibrationnels, ce qu'on observe pour les harmoniques 13 et 15 (observation de $v' = 0$ et faible $v' = 1$).
- La courbe de potentiel de l'état ionique A possède une distance internucléaire à l'équilibre de 1.18 Å. Ce décalage par rapport à l'état fondamental de N_2 explique l'élargissement observé de la population vibrationnelle avec peuplement d'états plus élevés (observations jusqu'à $v' = 5$).

L'influence de l'état autoionisant résonant est cependant visible sur la population vibrationnelle de l'harmonique 11 du canal X, qui s'écarte de la distribution Franck-Condon classique et présente de la population dans des états vibrationnels élevés (jusqu'à $v' = 3$). L'effet de cette résonance est schématisé sur la figure 6.12 :

1. l'harmonique 11 transfère la population du fondamental de N_2 ²³ vers l'état autoionisant résonant (état du neutre N_2). Du fait de la largeur spectrale de l'harmonique, plusieurs états vibrationnels de cet état quasi-parallèle à B sont peuplés (suivant le principe de conservation d'énergie).
2. ces différents états vibrationnels sont ensuite projetés sur l'état X (état de l'ion N_2^+), qui a une forme de potentiel proche de celle de l'état résonant : la distribution vibrationnellement élargie sur cet état résonant sera alors répercutée sur celle de l'état X ([Parr 81]).

Si on calcule les populations vibrationnelles théoriques pour une transition de N_2 vers l'état X de N_2^+ via les états de Rydberg quasi-parallèles à B (et non plus de façon directe), on trouve un bon accord avec les populations mesurées (voir table 6.1).

23. L'écart entre les niveaux vibrationnels de N_2 est de quelques centaines de meV (voir figure 6.11) $\gg k_B T \approx 25$ meV à température ambiante. On peut donc considérer que la population initiale de N_2 se trouve dans $\nu=0$ uniquement.

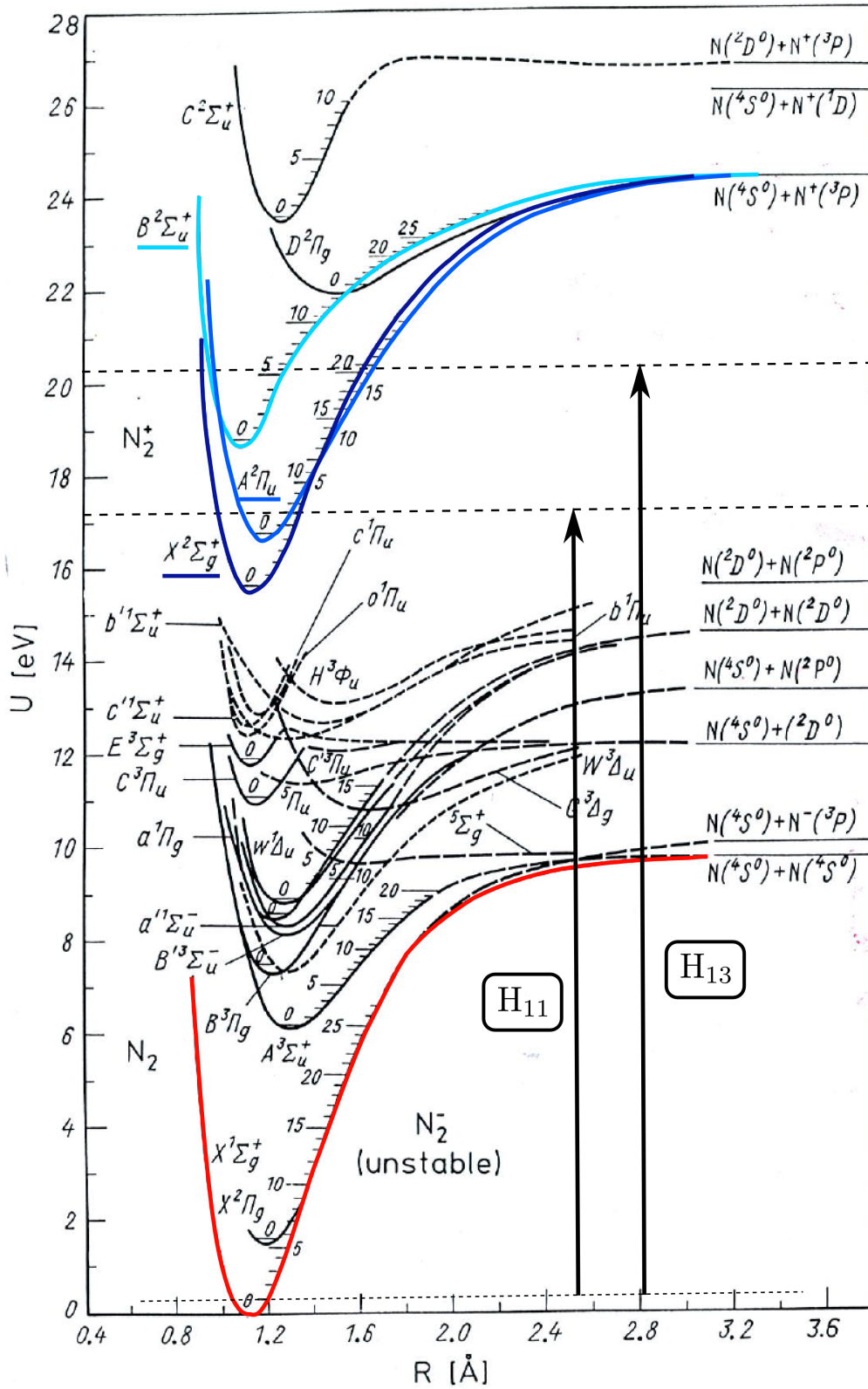


FIGURE 6.11 – Niveaux d'énergie de N_2 et N_2^+ (extrait de [Radzig 80])

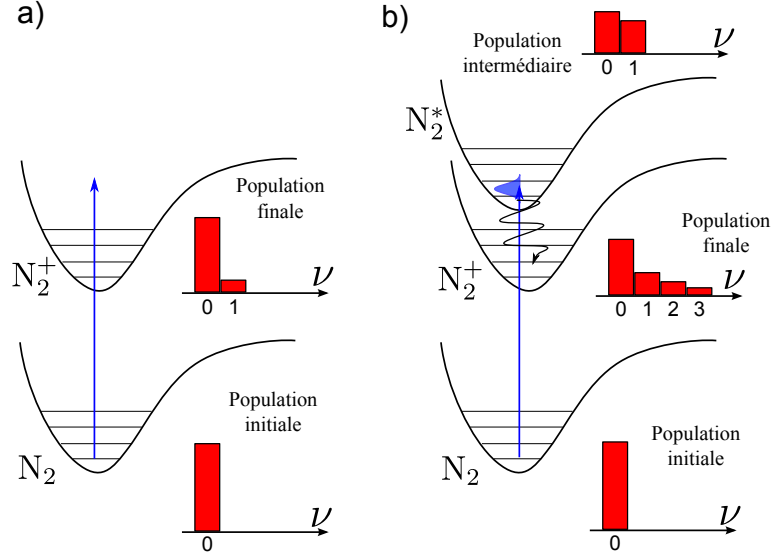


FIGURE 6.12 – Influence de la présence d'un état résonant de N_2^* sur la population vibrationnelle finale de l'ion N_2^+ (b), par rapport à une transition sans état intermédiaire (a). Les trois états N_2 , N_2^+ et N_2^* ont des potentiels quasi-parallèles.

	valeur théorique	valeur mesurée
$v'=0$	58%	58%
$v'=1$	26%	20%
$v'=2$	12%	12%
$v'=3$	4%	10%

TABLE 6.1 – Populations vibrationnelles théoriques et mesurées pour l'état X de N_2^+ en prenant en compte un état de Rydberg intermédiaire avec la même forme de potentiel que l'état B de N_2^+

6.2.4.3 Influence sur le terme $\Delta\theta_{12}^{mol}$ de l'état X de N_2^+

La présence de ces états autoionisants se traduit par un saut de phase important sur $\Delta\theta_{12}^{mol}$ pour l'état X de N_2^+ .

Dans nos mesures, nous avons vu que ce saut de phase dépendait de l'état vibrationnel considéré. La figure 6.8 montre que l'effet du saut de phase est particulièrement important lorsque le niveau atteint par l'harmonique 11 est en dessous de la résonance (en énergie). A partir de ces simulations, nous avons essayé de reconstruire schématiquement le processus de photoionisation dans les conditions de l'expérience (voir figure 6.13).

Le paquet d'onde initial du neutre est transféré par l'harmonique 11 sur les premiers états vibrationnels de l'état de Rydberg quasi-parallèle à B ($v''=0$ et $v''=1$). La partie centrale de l'énergie de l'harmonique se situe au-dessus de $v''=0$, ce qui affectera peu la phase moléculaire acquise selon ce chemin. Par contre, l'harmonique se retrouve en dessous de l'état vibrationnel $v''=1$. La position de l'harmonique par rapport aux différents états va avoir une conséquence directe sur les sauts de phases observés sur les niveaux v' de l'état X, qui vont être différemment peuplés à partir des états vibrationnels de l'état autoionisant. Le calcul des facteurs de Franck-Condon montre que :

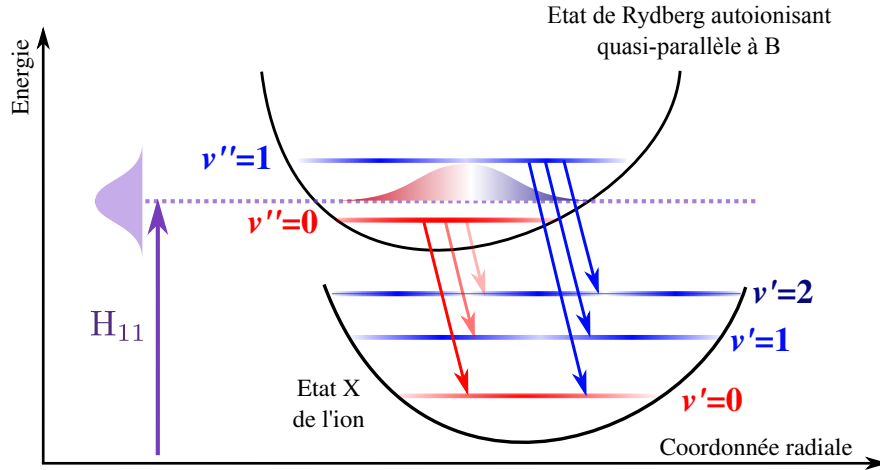


FIGURE 6.13 – Description schématique du processus de photoionisation prenant en compte la répartition vibrationnelle des états impliqués

- l'état $X, v'=0$ reçoit principalement la contribution de $v''=0$, et dans une moindre grande proportion de $v''=1$. Le saut de phase (dû uniquement à la contribution de $v''=1$) aura donc peu d'effet sur le terme $\Delta\theta_{12}^{mol}$.
- pour les états $X, v'=1$ et $X, v'=2$, la contribution majeure provient de l'état $v''=1$, ce qui induira un fort saut de phase sur les termes de phase moléculaire correspondant.

Nous n'observons pas de phénomène similaire sur les bandes latérales associées à l'état A, ce qui peut s'expliquer par le faible couplage dipolaire entre les états autoionisants et A.

Cette description reproduit qualitativement les résultats expérimentaux, mais elle peut cependant paraître trop simpliste au vu de la richesse spectroscopique de N_2 dans cette région. Des études théoriques plus développées sont actuellement en cours, incluant une meilleure description des états de N_2 et N_2^+ .

6.2.5 Perspectives

Dans cette expérience, nous avons mesuré la phase et l'amplitude d'un paquet d'onde électronique photoionisé par un train d'impulsions attosecondes. Ces mesures reflètent la présence d'une résonance complexe, avec un effet différent selon l'état vibrationnel considéré.

Des améliorations expérimentales sont envisageables. Nous avons notamment voulu faire varier la longueur d'onde de génération afin de traverser la résonance et ainsi pouvoir augmenter ou réduire son effet. Pour cela, nous avons essayé de jouer sur le modulateur acousto-optique (DAZZLER) de la chaîne LUCA, mais en dehors des réglages optimum, les paramètres en sortie de chaîne laser ne nous permettaient pas de réaliser les mesures dans des conditions satisfaisantes. Une alternative serait d'utiliser des sources OPA à longueur d'onde variable pour réaliser de nouvelles mesures (voir 1.3.3). Il serait également

intéressant d'utiliser un spectromètre imageur type VMI (*Velocity Map Imaging*), afin de séparer angulairement les différentes contributions au paquet d'onde électronique ionisé.

Du point de vue théorique, il serait intéressant de pouvoir, à partir de la mesure de la phase moléculaire, remonter à une durée de vie effective de l'état autoionisant. Les simulations montrent que la durée de vie de l'état autoionisant du potentiel modèle influence directement l'amplitude du saut de phase. Remonter à la durée de vie n'est cependant pas direct, et demanderait notamment d'avoir une meilleure description des différents états intervenant dans ces mesures. Des développements théoriques sont actuellement en cours afin de résoudre ces difficultés.

Effectuer ces mesures dans N_2 permet de bénéficier d'un système autoréférent, avec la contribution d'un canal perturbé et d'un canal de référence non perturbé par la résonance, mais cette technique peut s'appliquer directement à d'autres systèmes. Des mesures similaires sur les différences de phase ([Swoboda 10]) ou de délais ([Cavalieri 07, Schultze 10]) entre différents canaux d'ionisation ont récemment été menées et sont potentiellement applicables à des systèmes dynamiques, ce qui permettrait alors d'avoir accès à la variation de la phase de photoionisation au cours de la transformation d'un système moléculaire.

Conclusions et perspectives

Au cours des trois années de cette thèse, d'importants développements théoriques et expérimentaux visant à relier les propriétés du rayonnement harmonique à la structure électronique du milieu de génération (atomique ou moléculaire) ont été accomplis par les « attophysiciens ».

Nos mesures dans l'argon, sur le minimum de Cooper, ont permis de montrer la sensibilité de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à la structure des orbitales atomiques, en obtenant des mesures similaires (mais néanmoins conceptuellement différentes) aux mesures de photoionisation. Pour cette expérience, nous avons utilisé une source d'impulsions lasers dans l'infrarouge lointain (de longueur d'onde proche de 2 microns), qui permet d'étendre considérablement la coupure tout en maintenant un éclairage assez faible pour permettre la génération d'un spectre large dans des atomes ou molécules à faible potentiel d'ionisation.

Cette expérience a permis de mettre en évidence les limites de la modélisation en ondes planes pour le paquet d'onde électronique à la recombinaison. Cette modélisation peut n'avoir d'accord ni quantitatif ni qualitatif avec les résultats expérimentaux, et il est nécessaire de prendre en compte l'influence du potentiel sur le paquet d'onde électronique. Nous avons par la suite utilisé une modélisation basée sur l'approximation de l'électron actif unique et dans laquelle le paquet d'onde électronique est développé sur une base d'ondes de diffusion, intégrant ainsi le potentiel coulombien (décrit par un potentiel modèle). Cette modélisation produit des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales, à l'exception des énergies de photons proches du seuil d'ionisation où il semble nécessaire de prendre en compte des effets multiélectroniques ([Parpia 84]).

Nous avons complété ces mesures en amplitude par des mesures de l'état de polarisation des harmoniques générées dans l'argon par un champ elliptique, qui ont confirmé l'insuffisance d'une modélisation en ondes planes pour décrire le processus de recombinaison. Dans cette étude polarimétrique, nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales telles que nous puissions enregistrer la contribution des trajectoires courtes, mais aussi celle des trajectoires longues.

Pour ce qui est des trajectoires courtes, l'accord entre les mesures de l'angle de polarisation et les résultats donnés par la modélisation en ondes de diffusion est bon, à l'exception de l'harmonique la plus basse. A nouveau, une explication possible de ce désaccord pourrait provenir de la non prise en compte d'effets multiélectroniques pour les énergies de photon proches du seuil d'ionisation. En ce qui concerne l'ellipticité, l'écart entre nos

calculs et nos mesures s'explique en premier lieu par le fait que nous calculons la réponse d'un atome unique, mais que notre mesure s'effectue sur un signal macroscopique *a priori* partiellement polarisé. L'effet de la propagation du champ semble être dans notre cas bien plus important que dans des expériences précédentes ([Antoine 97]), et peut provenir d'un défaut de notre modèle.

Les mesures de l'état de polarisation sur les trajectoires longues ont montré un désaccord profond avec nos résultats de simulation. Jusqu'à présent, l'origine de ce désaccord reste inconnue. Dans les expériences futures (quels que soient les systèmes étudiés), il sera utile de mesurer²⁴ les contributions des deux familles afin de mieux comprendre les conséquences des différences (à l'ionisation, à la recombinaison ou au cours de la propagation) entre trajectoires courtes et longues sur le processus de génération. Notamment, la mesure du signal provenant des deux familles de trajectoires permet d'associer à d'éventuelles modulations dans le spectre harmonique une raison :

- **dynamique** : si le champ laser fait évoluer le milieu de génération au cours de la propagation du paquet d'onde électronique, les trajectoires courtes et longues vont sonder cette dynamique à des instants distincts et leurs rayonnements associés présenteront des propriétés différentes.
- **structurelle** : les rayonnements associés aux deux familles de trajectoires présentent alors des modulations identiques.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les molécules alignées met également en évidence la sensibilité du processus aux orbitales de génération, notamment dans l'état de polarisation du champ harmonique qui est très différent selon la molécule considérée. En plus d'angles de polarisation différents, nous avons par exemple mesuré une ellipticité de près de 60% dans N₂ pour un angle d'alignement de 50°, alors que les valeurs d'ellipticité dans CO₂ et O₂ sont nulles (aux barres d'erreur expérimentales près).

Dans CO₂ et N₂, les mesures du spectre harmonique en fonction du délai entre le faisceau d'alignement et le faisceau de génération ont montré la contribution de plusieurs orbitales au processus de génération. Le poids relatif entre ces différentes contributions peut être contrôlé en modifiant l'angle entre la molécule et l'axe de polarisation de l'impulsion de génération, en raison de la dépendance angulaire de la probabilité d'ionisation. Si la contribution de multiples orbitales complique la modélisation du processus de génération, elle permet dans le cas du diazote de mettre en évidence la dynamique de l'ion pendant la propagation de l'électron dans le continuum, c'est-à-dire sur une échelle de l'ordre de la centaine d'attosecondes. Cette dynamique autorise l'apparition de canaux de génération croisés, où l'électron est ionisé à partir d'un état ionique pour se recombinaison sur un autre. Le rayonnement harmonique résultant de l'interférence de tout ces canaux de génération, il permet de remonter à leurs phases relatives. Nous avons notamment mesuré un déphasage de π à l'ionisation entre les canaux X et A de N₂. Cette mesure permet d'avoir une meilleure description des processus en champ fort, encore difficilement modélisés.

Les mesures dans les molécules alignées pourront, dans le futur, bénéficier de l'acquisition de la nouvelle vanne pulsée Even-Lavie, qui génère une distribution angulaire

24. si les conditions d'accord de phase le permettent

d'alignement beaucoup plus étroite et permettra donc l'observation de détails plus fins dans les variations du rayonnement harmonique en fonction de l'angle d'alignement.

Les mesures de polarimétrie ayant montré leur pertinence sur un système atomique et dans des molécules alignées, nous avons la volonté de les étendre à des systèmes plus complexes structurellement, et pour lesquels les modélisations théoriques sont plus difficiles. Notamment, des expériences sont actuellement en cours dans :

- **des agrégats** : La génération d'harmoniques dans les agrégats a été étudiée expérimentalement, montrant notamment une extension de la position de la coupure ([Vozzi 05b]), mais il reste très difficile de comprendre le processus de génération dans ces assemblages de plusieurs centaines voire milliers d'atomes. Nos mesures préliminaires montrent une modification des propriétés de polarisation du champ harmonique lorsque l'on passe progressivement d'un milieu constitué d'atomes ou de molécules isolés à des agrégats.
- **des molécules chirales** : nos mesures, prises dans la fenchone $C_{10}H_{16}O$, montrent des effets de dichroïsme circulaire sur le champ harmonique rayonné.

Un des enjeux concernant les sources d'harmoniques d'ordre élevé réside dans leur capacité à analyser des dynamiques moléculaires, ce que nous avons expérimenté sur la photodynamique du dioxyde d'azote NO_2 . Cette expérience a d'un certain point de vue constitué une expérience de faisabilité pour l'étude de dynamiques moléculaires par génération d'harmoniques sur des molécules « complexes », puisque nous avons pu résoudre la dynamique de dissociation de NO_2 (excité par un photon à 400 nm) et reproduire des données obtenues en spectroscopie optique conventionnelle ([Ionov 93, Stolyarov 02]). Cette expérience a de plus permis de résoudre l'oscillation du paquet d'onde électronique après l'excitation, dans un puits de potentiel situé au niveau d'un croisement évité. Ces oscillations n'ont à notre connaissance jamais été reportées et peuvent permettre d'améliorer la modélisation des surfaces de potentiel dans NO_2 et, dans un cadre plus général, la compréhension des interactions au niveau d'une intersection conique.

Nous sommes actuellement en train de reproduire ces mesures au CELIA, où nous bénéficierons, pour l'étude de NO_2 ou d'autres molécules, de différentes sources lasers pour les impulsions de génération : chaîne Aurore, TOPAS, voire également des sources lasers fibrées développées au CELIA, qui ont déjà pu produire des harmoniques d'ordre élevé avec un taux de répétition compris entre 100 kHz et 1 MHz ([Boullet 09]). Nous pourrions également disposer d'une grande accordabilité sur les impulsions d'excitation, avec la construction en cours d'un OPA (amplificateur paramétrique optique) ou la conversion de fréquence des impulsions à 800 nm ou en sortie du TOPAS.

Pour les futures campagnes expérimentales, nous pourrions mettre à profit l'utilisation de techniques de spectroscopie optique conventionnelle adaptées au domaine du VUV-XUV, comme la spectroscopie résolue en polarisation ou l'utilisation de réseaux transitoires d'excitation.

Les expériences de spectroscopie optique extrêmement non linéaire permettent de remonter aux caractéristiques du milieu de génération à partir des propriétés du rayonne-

ment harmonique. Nous prévoyons également de sonder différentes dynamiques moléculaires (et en particulier celles concernant NO_2) grâce à des expériences pompes sondes VUV-fs, dans lesquelles le rayonnement harmonique servira d'impulsion sonde.

Nous avons commencé à utiliser le rayonnement harmonique en tant que source secondaire sur un système statique. Dans ces expériences, les harmoniques d'ordre élevé ont servi à ioniser le diazote juste au dessus du seuil. Grâce à l'utilisation de la méthode RABBITT, nous avons pu mesurer des déphasages entre les paquets d'onde émis selon différents chemins quantiques d'ionisation, traduisant la présence d'une résonance intermédiaire sur l'un des canaux. Il est naturel de vouloir convertir ce terme de phase en une information temporelle : dans une vision sans doute trop simpliste, ce déphasage traduirait un délai à l'ionisation apparaissant sur un des canaux, dû au temps que passerait l'électron dans l'état résonant intermédiaire. Des travaux théoriques sont actuellement réalisés par Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet afin de remonter à la durée de vie de l'état intermédiaire à partir de nos mesures ([Caillat 10]). Parallèlement à cela, des mesures complémentaires, pour lesquelles nous bénéficierons d'une source laser accordable en longueur d'onde, sont prévues en collaboration avec l'équipe de Anne L'Huillier du Lund Laser Center (Suède).

Si l'enthousiasme suscité par l'expérience de reconstruction tomographique a eu tendance à s'essouffler devant les difficultés d'étendre ces travaux à des systèmes plus complexes, la génération d'harmoniques d'ordre élevé reste un choix particulièrement pertinent pour l'étude de structures ou de dynamiques électroniques. Elle permet de remonter à des informations très variées et difficilement accessibles par d'autres méthodes :

- dynamique de l'ion en champ fort à l'échelle du cycle optique
- mesure de phases lors de l'ionisation tunnel ou de l'ionisation à deux photons deux couleurs
- dynamique d'un paquet d'onde électronique au niveau d'un croisement évité

Au cours de nos travaux, nous avons pu montrer la nécessité d'avoir une modélisation fine des différentes étapes du processus de génération. Si les études récentes montrent une complexité grandissante de la modélisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (prise en compte de multiples orbitales ou de corrélations électroniques, processus en champ fort,...), cette complexité est néanmoins liée à la richesse des informations accessibles et sans aucun doute à leur intérêt.

Bibliographie

- [Altucci 98] C. Altucci, C. Delfin, L. Roos, M. B. Gaarde, A. L’Huillier, I. Mercer, T. Starczewski & C.-G. Wahlstrom. *Frequency-resolved time-gated high-order harmonics*. Phys. Rev. A, vol. **58**, no. 5, pages 3934–3941, 1998. [26](#)
- [Ammosov 86] M. V. Ammosov, N. B. Delone & V. P. Krainov. *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*. Sov. Phys. JETP, vol. **64**, page 1191, 1986. [112](#)
- [Antoine 96] P. Antoine, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **77**, no. 7, pages 1234–1237, 1996. [20](#)
- [Antoine 97] Philippe Antoine, Bertrand Carré, Anne L’Huillier & Maciej Lewenstein. *Polarization of high-order harmonics*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 2, pages 1314–1324, 1997. [77](#), [82](#), [90](#), [98](#), [99](#), [176](#)
- [Arasaki 07] Yasuki Arasaki & Kazuo Takatsuka. *Quantum wavepacket dynamics for time-resolved photoelectron spectroscopy of the NO₂ conical intersection*. Chem. Phys., vol. **338**, page 275, 2007. [155](#), [156](#)
- [Augst 89] S. Augst, D. Strickland, D. Meyerhofer and S. Chin & J. Eberly. *Tunneling ionization of noble gases in a high intensity laser field*. Phys. Rev. Lett., vol. **63**, page 2212, 1989. [9](#)
- [Azzam 95] R. M. A. Azzam & A. M. Kan’an. *Extreme ultraviolet polarizing optics using bare and aluminum-coated silicon carbide*. App. Optics, vol. **34**, page 6438, 1995. [80](#)
- [Baker 06] S. Baker, J.S. Robinson, C.A. Haworth, H. Teng, R.A. Smith, C.C Chirila, M. Lein, J.W.G. Tisch & J.P. Marangos. *Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale*. Science, vol. **312**, page 424, 2006. [134](#)
- [Balcou 97] Ph. Balcou, P. Salieres, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 4, pages 3204–3210, 1997. [2](#), [20](#), [21](#)
- [Bandulet 08] H-C Bandulet, D Comtois, A D Shiner, C Trallero-Herrero, N Kajumba, T Ozaki, P B Corkum, D M Villeneuve, J-C Kieffer &

- F Légaré. *High harmonic generation with a spatially filtered optical parametric amplifier*. Journ. Phys. B, vol. **41**, page 245602, 2008. [196](#)
- [Blanchet 99] Valérie Blanchet, Marek Z. Zgierski, Tamar Seideman & Albert Stolow. *Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy*. Nature, vol. **401**, pages 52–54, 1999. [35](#)
- [Born 59] Max Born & Emil Wolf. Principles of optics. Pergamon press, 1959. [19](#), [125](#)
- [Botheron 09] P. Botheron & B. Pons. *One-electron atom in a strong and short laser pulse : Comparison of classical and quantum descriptions*. Phys. Rev. A., vol. **80**, page 023402, 2009. [68](#), [95](#)
- [Boullet 09] Johan Boullet, Yoann Zaouter, Jens Limpert, Stéphane Petit, Yann Mairesse, Baptiste Fabre, Julien Higuët, Eric Mével, Eric Constant & Eric Cormier. *High-order harmonic generation at a megahertz-level repetition rate directly driven by an ytterbium-doped-fiber chirped-pulse amplification system*. Opt. Lett., vol. **34**, page 1489, 2009. [177](#)
- [Caillat 10] J. Caillat, R. Taïeb & A. Maquet. *en préparation*, 2010. [178](#)
- [Cavalieri 07] A. L. Cavalieri, N. Müller, Th Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuska, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz & U. Heinzmann. *Attosecond spectroscopy in condensed matter*. Nature, vol. **449**, no. 7165, pages 1029–1032, Oct 2007. [173](#)
- [Chan 92] W. F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G. R. Burton & C. E. Brion. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution : the photoabsorption of argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. A, vol. **46**, page 149, 1992. [42](#)
- [Chang 97] Z. Chang, A. Rundquist, H. Wang, M. M. Murnane & H. C. Kapteyn. *Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **79**, no. 16, pages 2967–2970, 1997. [7](#)
- [Cohen-Tannoudji 88] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu & F. Laloe. Mécanique quantique. Hermann, 1988. [45](#), [199](#)
- [Colosimo 08] P. Colosimo, G. Doumy, C. I. Blaga, J. Wheeler, C. Hauri, F. Caetano, J. Tate, R. Chirila, A. M. Marc, G. Paulus, H. G. Muller, P. Agostini & L. F. DiMauro. *Scaling strong-field interactions towards the classical limit*. Nature Physics, vol. **4**, pages 386–389, 2008. [56](#)
- [Constant 97] E. Constant. PhD thesis, University of Sherbrooke, Canada, 1997. [26](#)

-
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin, P. Agostini & B. Carré. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Phys. Rev. Lett., vol. **82**, page 1668, 1999. [23](#), [30](#)
- [Cooper 62] J. W. Cooper. *Photoionization from outer atomic subshells. A model study*. Phys. Rev., vol. **128**, page 681, 1962. [42](#)
- [Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **71**, no. 13, page 1994, 1993. [8](#)
- [Corkum 94] P. B. Corkum, N. H. Burnett & M. Y. Ivanov. *Subfemtosecond pulses*. Opt. Lett., vol. **19**, page 1870, 1994. [26](#)
- [CXRO] CXRO. *Center for X-Ray Optics*. <http://www-cxro.lbl.gov/>. [54](#), [80](#)
- [Dehmer 84] P. M. Dehmer, P. J. Miller & W. A. Chupka. *Photoionization of N_2 $X^1\Sigma_g^+$, $\nu=0$ and 1 near threshold. Preionization of the Worley Jenkins Rydberg series*. J. Chem. Phys., vol. **80**, page 1030, 1984. [167](#), [168](#)
- [Döhring 92] T. Döhring, G. Schönhense & U. Heinzmann. *A circular polarizer for the region of windowless VUV radiation*. Meas. Sci. Technol., vol. **3**, pages 91–97, 1992. [80](#)
- [Déroff 00] L. Le Déroff, P. Salières, B. Carré, D. Joyeux & D. Phalippou. *Measurement of the degree of spatial coherence of high-order harmonics using a Fresnel-mirror interferometer*. Phys. Rev. A, vol. **61**, page 043802, 2000. [24](#)
- [Edelstein 84] Jerry Edelstein, Michael C. Hettrick, Stanley Mrowka, Patrick Jelinski & Christopher Martin. *Extreme UV measurements of a varied line-space Hitachi reflection grating : efficiency and scattering*. Applied Optics, vol. **23**, page 3267, 1984. [53](#), [56](#), [58](#)
- [Eppink 97a] A. Eppink & D. Parker. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. Rev. Sci. Instrum., vol. **68**, page 3477, 1997. [139](#)
- [Eppink 97b] André T. J. B. Eppink & David H. Parker. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. Rev. Sci. Instrum., vol. **68**, page 3477, 1997. [41](#)
- [Even 00] U. Even, J. Jortner, D. Noy & N. Lavie. *Cooling of large molecules below 1 K and He clusters formation*. J. Chem. Phys., vol. **112**, page 8068, 2000. [115](#)
- [Ferry 88] M. Ferry, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. J. Phys. B, vol. **21**, page L31, 1988. [7](#)

- [Finlayson-Pitts 99] B. J. Finlayson-Pitts & J. N. Pitts. Chemistry of the upper and lower atmosphere : Theory, experiments, and applications, volume 1. 1999. [139](#)
- [Gaarde 99] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, Ph. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander & A. L’Huillier. *Spatiotemporal separation of high harmonic radiation into two quantum path components*. Phys. Rev. A, vol. **59**, no. 2, pages 1367–1373, 1999. [20](#)
- [Gaarde 02] M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Quantum path distributions for high-order harmonics in rare gas atoms*. Phys. Rev. A, vol. **65**, no. 3, page 031406, 2002. [16](#)
- [Gardiner 99] W. C. Gardiner. Gas-phase combustion chemistry. 1999. [139](#)
- [Goulielmakis 08] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz & U. Kleineberg. *Single-Cycle Nonlinear Optics*. Science, vol. **320**, page 1614, 2008. [2](#), [26](#)
- [Haessler 09] S. Haessler, B. Fabre, J. Higuette, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taïeb, & Y. Mairesse. *Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A, vol. **80**, page 011404, 2009. [163](#)
- [Haessler 10] S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, A. Maquet, B. Carré, R. Taïeb & P. Salières. *Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets*. Nature Physics, vol. **6**, pages 200–206, 2010. [28](#), [44](#)
- [Harada 99] T. Harada, K. Takahashi, H. Sakuma & A. Osyczka. *Optimum design of a grazing-incidence flat-field spectrograph with a spherical varied-line-space grating*. Applied optics, vol. **38**, page 13, 1999. [31](#)
- [Hentschel 01] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Attosecond metrology*. Nature, vol. **414**, page 509, 2001. [25](#)
- [Herzberg 67] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure - vol i. D. Van Nostrand, 1967. [103](#), [106](#)
- [Hillenkamp 03] Matthias Hillenkamp, Sharon Keinan & Uzi Even. *Condensation limited cooling in supersonic expansions*. J. Chem. Phys., vol. **118**, page 8699, 2003. [115](#)
- [Hörlein 10] R. Hörlein, Y. Nomura, P. Tzallas, S. G. Rykovanov, B. Dromey, J. Osterhoff, Zs Major, S. Karsch, L. Veisz, M. Zepf, D. Charalambidis, F. Krausz & G. D. Tsakiris. *Temporal characterization of attosecond pulses emitted from solid-density plasmas*. New J. Phys., vol. **12**, page 043020, 2010. [3](#)

-
- [Iaconis 98] C. Iaconis & I. A. Walmsley. *Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*. Opt. Lett., vol. **23**, page 792, 1998. [25](#)
- [Ionov 93] S. I. Ionov, G. A. Brucker, C. Jaques, Y. Chen & C. Wittig. *Probing the $NO_2 \rightarrow NO+O$ transition state via time resolved unimolecular decomposition*. J. Chem. Phys., vol. **99**, page 3420, 1993. [140](#), [151](#), [152](#), [153](#), [177](#)
- [Itatani 04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature, vol. **432**, no. 7019, page 867, 2004. [3](#), [28](#), [44](#)
- [Ivanov 01] M. Y. Ivanov & G. L. Yudin. *Nonadiabatic tunnel ionization : Looking inside a laser cycle*. Phys. Rev. A, vol. **64**, page 013409, 2001. [112](#)
- [Kanai 07] Tsuneto Kanai, Eiji J. Takahashi, Yasuo Nabekawa & Katsumi Midorikawa. *Destructive Interference during High Harmonic Generation in Mixed Gases*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, no. 15, page 153904, 2007. [128](#)
- [Kazamias 03] S. Kazamias, D. Douillet, F. Weihe, C. Valentin, A. Rousse, S. Sebban, G. Grillon, F. Augé, D. Hulin & Ph. Balcou. *Global Optimization of High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **90**, page 193901, 2003. [22](#)
- [Keldysh 65] L.V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, vol. **20**, page 1307, 1965. [10](#), [14](#)
- [Kienberger 02] R. Kienberger, M. Hentschel, M. Uiberacker, Ch. Spielmann, M. Kitzler, A. Scrinzi, M. Wieland, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Steering Attosecond Electron Wave Packets with Light*. Science, vol. **297**, page 1144, 2002. [25](#)
- [Kienberger 04] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Atomic transient recorder*. Nature, vol. **427**, page 817, 2004. [2](#)
- [Kurkal 03] Vandana Kurkal, Paul Fleurat-Lessard & Reinhard Schinke. *NO_2 : Global potential energy surfaces of the ground (1^2A_1) and the first excited (1^2B_2) electronic states*. J. Chem. Phys., vol. **119**, page 1489, 2003. [140](#)
- [Lavorel 00] Bruno Lavorel, Olivier Faucher, Mike Morgen & Roland Chaux. *Analysis of femtosecond Raman-induced polarization spectroscopy (RIPS) in N_2 and CO_2 by fitting and scaling laws*. Journal of Raman spectroscopy, vol. **31**, page 77, 2000. [134](#)

- [Le 08] A.-T. Le, T. Morishita & C. D. Lin1. *Extraction of the species-dependent dipole amplitude and phase from high-order harmonic spectra in rare-gas atoms*. Phys. Rev. A., vol. **78**, page 023814, 2008. [66](#)
- [Le 09] A.-T. Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita & C. D. Lin. *Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules*. Phys. Rev. A., vol. **80**, page 013401, 2009. [41](#), [68](#), [119](#)
- [Lein 05] M. Lein. *Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **94**, page 053004, 2005. [134](#)
- [Levenson 82] M. D. Levenson. Introduction to nonlinear laser spectroscopy. Academic Press, 1982. [140](#)
- [Levesque 07] Jérôme Levesque, Yann Mairesse, Nirit Dudovich, Henri Pépin, Jean-Claude Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett., vol. **99**, no. 24, page 243001, Dec 2007. [119](#), [121](#)
- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne LHuillier & P. B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A, vol. **49**, page 2117, 1994. [14](#), [16](#)
- [L’Huillier 93] A. L’Huillier & Ph. Balcou. *High order harmonic generation with a 1-ps 1053-nm laser*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, page 774, 1993. [7](#), [51](#)
- [Li 08] Wen Li, Xibin Zhou, Robynne Lock, Serguei Patchkovskii, Albert Stolow, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Time-resolved dynamics in N₂O₄ probed using high harmonic generation*. Science, vol. **322**, pages 1207–1211, 2008. [134](#)
- [Loh 07] Zhi-Heng Loh, Munira Khalil, Raoul E. Correa, Robin Santra, Christian Buth & Stephen R. Leone. *Quantum State-Resolved Probing of Strong-Field-Ionized Xenon Atoms Using Femtosecond High-Order Harmonic Transient Absorption Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, page 143601, 2007. [65](#)
- [Lopez-Martens 05] R. Lopez-Martens, K. Varju, P. Johnsson, J. Mauritsson, Y. Mairesse, P. Salieres, M. B. Gaarde, K. J. Schafer, A. Persson, S. Svanberg, C.-G. Wahlstrom & A. L’Huillier. *Amplitude and Phase Control of Attosecond Light Pulses*. Phys. Rev. Lett., vol. **94**, no. 3, page 033001, 2005. [159](#), [162](#)
- [Macklin 93] J. J. Macklin, J. D. Kmetec & C. L. Gordon III. *High-Order Harmonic Generation Using Intense Femtosecond Pulses*. Phys. Rev. Lett, vol. **70**, page 766, 1993. [7](#)
- [Mahapatra 00] S. Mahapatra, H. Koppel, L.S. Cederbaum, P. Stampfuss & W. Wenzel. *Nonadiabatic wave packet dynamics on the coupled*

-
- $\tilde{X}^2A_1$ - $\tilde{A}^2B_2$ electronic states of NO_2 based on new *ab initio* potential energy surfaces. *Chem. Phys.*, vol. **259**, page 211, 2000. [149](#)
- [Mairesse 03] Y. Mairesse, A. de Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovacev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini & P. Salières. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. *Science*, vol. **302**, page 1540, 2003. [25](#), [158](#), [161](#), [162](#)
- [Mairesse 05a] Y. Mairesse, O. Gobert, P. Breger, H. Merdji, P. Meynadier, P. Monchicourt, M. Perdrix, P. Salières & B. Carré. *High Harmonic XUV Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **94**, page 173903, 2005. [25](#)
- [Mairesse 05b] Yann Mairesse. *Génération et caractérisation d'impulsions attosecondes*. PhD thesis, Université Paris X1 Orsay, 2005. [17](#)
- [Mairesse 08] Y. Mairesse, D. Zeidler, N. Dudovich, M. Spanner, J. Levesque, D. M. Villeneuve, & P. B. Corkum. *High-Order Harmonic Transient Grating Spectroscopy in a Molecular Jet*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **100**, page 143903, 2008. [142](#)
- [Marr 76] G. V. Marr & J. V. West. *Absolute photoionization cross-section tables for helium, neon, argon, and krypton in the VUV spectral regions*. *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. **18**, page 497, 1976. [42](#), [43](#), [50](#)
- [Mauritsson 05] J. Mauritsson, M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Accessing properties of electron wave packets generated by attosecond pulse trains through time-dependent calculations*. *Phys. Rev. A*, vol. **72**, page 013401, 2005. [161](#)
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. McIntyre, K. Boyer & C. K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. **4**, page 595, 1987. [7](#)
- [Meşe 08] E. Meşe & R. M. Potvliege. *Quasienergy spectrum of complex atoms*. *Phys. Rev. A*, vol. **77**, page 023414, 2008. [66](#)
- [Mével 93] Eric Mével, Pierre Breger, Rusty Trainham, Guillaume Petite, Pierre Agostini, Arnold Migus, Jean-Paul Chambaret & Andre Antonetti. *Atoms in strong optical fields : Evolution from multiphoton to tunnel ionization*. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **70**, page 406, 1993. [11](#)
- [Mével 00] E. Mével, E. Constant, D. Garzella, P. Breger, C. Dorrer, C. LeBlanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing high order harmonic generation in absorbing gases*. In L. F. Dimauro, R. R. Freeman & K. C. Kulander, editors, *Multiphoton Processes : ICOMP VIII, 8th International Conference*, page 373, 2000. [22](#), [23](#)

- [Miyazaki 05] K. Miyazaki, M. Kaku, G. Miyaji, A. Abdurrouf & H. M. Faisal F. *Field-Free Alignment of Molecules Observed with High-Order Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **95**, page 243903, 2005. [109](#)
- [Mott 40] N. F. Mott. *Oxidation of Metals and the Formation of Protective Films*. Nature, vol. **145**, page 996, 1940. [54](#)
- [Mukamel 95] S. Mukamel. Principles of nonlinear optical spectroscopy. Oxford University Press, New York, 1995. [140](#)
- [Muller 99] H. G. Muller. *Numerical simulation of high-order above-threshold-ionization enhancement in argon*. Phys. Rev. A, vol. **60**, page 1341, 1999. [43](#)
- [Muller 02] H. G. Muller. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Appl. Phys. B, vol. **74**, page S17, 2002. [160](#)
- [Nandor 99] M. J. Nandor, M. A. Walker, L. D. Van Woerkom & H. G. Muller. *Detailed comparison of above-threshold-ionization spectra from accurate numerical integrations and high-resolution measurements*. Phys. Rev. A, vol. **60**, page 1771, 1999. [43](#)
- [Nisoli 96] M. Nisoli, S. De Silvestri & O. Svelto. *Generation of high energy 10 fs pulses by a new pulse compression technique*. Appl. Phys. Lett., vol. **68**, page 2793, 1996. [26](#)
- [NIST] NIST. *National Institute of Standards and Technology*. <http://www.nist.gov/index.html>. [106](#)
- [Palese 96] Stephen Palese, Shaul Mukamel, R. J. Dwayne Miller & William T. Lotshaw. *Interrogation of Vibrational Structure and Line Broadening of Liquid Water by Raman-Induced Kerr Effect Measurements within the Multimode Brownian Oscillator Model*. J. Phys. Chem., vol. **100**, pages 10380–10388, 1996. [134](#)
- [Parpia 84] F. A. Parpia, W. R. Johnson & V. Radojevic. *Application of the relativistic local-density approximation to photoionization of the outer shells of neon, argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. A, vol. **29**, page 3173, 1984. [50](#), [175](#)
- [Parr 81] A.C. Parr, D.L. Ederer, B.E. Cole, J.B. West, R. Stockbauer, K. Codling & J. L. Dehmer. *Triply-Differential Photoelectron Studies of Molecular Autoionization Profiles : The 710-730 Angstrom Region of the N₂ Spectrum*. Phys. Rev. Lett., vol. **46**, page 22, 1981. [169](#)
- [Paul 01] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, Ph. Balcou, H. G. Muller & P. Agostini. *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science, vol. **292**, page 1689, 2001. [2](#), [25](#), [160](#)
- [Popmintchev 09] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Alon Bahabad, Michael Gerrity, Pavel Sidorenko, Oren Cohen, Ivan P. Christov, Margaret M. Murnane & Henry C. Kapteyn. *Phase matching of high*

-
- harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum.* Proceedings of the National Academy of Sciences, page 10516, 2009. [7](#)
- [Radzig 80] A. A. Radzig & B. M. Smirnov. Reference data on atoms, molecule and ions. Springer Verlag, 1980. [170](#)
- [Ramakrishna 10] S. Ramakrishna, Paul A. J. Sherratt, Anthony D. Dutoi & Tamar Seideman. *Origin and implication of ellipticity in high-order harmonic generation from aligned molecules.* Phys. Rev. A, vol. **81**, page 021802, 2010. [132](#)
- [Ravasio 09] A. Ravasio, D. Gauthier, F. R. N. C. Maia, M. Billon, J-P. Caumes, D. Garzella, M. Géléoc, O. Gobert, J-F. Hergott, A-M. Pena, H. Perez, B. Carré, E. Bourhis, J. Gierak, A. Madouri, D. Mailly, B. Schiedt, M. Fajardo, J. Gautier, P. Zeitoun, P. H. Bucksbaum, J. Hajdu & H. Merdji. *Single-Shot Diffractive Imaging with a Table-Top Femtosecond Soft X-Ray Laser-Harmonics Source.* Phys. Rev. Lett., vol. **103**, page 028104, 2009. [24](#)
- [Rosca-Pruna 01] F. Rosca-Pruna & M. J. J. Vrakking. *Experimental Observation of Revival Structures in Picosecond Laser-Induced Alignment of I₂.* Phys. Rev. Lett., vol. **87**, page 153902, 2001. [102](#)
- [Rouzée 07] A. Rouzée, V. Renard, S. Guérin, O. Faucher & B. Lavorel. *Optical gratings induced by field-free alignment of molecules.* Phys. Rev. A, vol. **75**, page 013419, 2007. [142](#)
- [Ruf 10] H. Ruf, C. Handschin, N. Thiré, J. Higuët, R. Cireasa, E. Constant, B. Fabre, V. Blanchet, M. Yu. Ivanov, E. Mével, O. Smirnova & Y. Mairesse. *en préparation.* 2010. [116](#)
- [Salières 95] P. Salières, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Coherence control of high-order harmonics.* Phys. Rev. Lett., vol. **74**, no. 19, pages 3776–3779, 1995. [24](#)
- [Salières 99] P. Salières, A. L’Huillier, Ph. Antoine & M. Lewenstein. *Study of the spatial and temporal coherence of high-order harmonics.* Adv. At. Mol. Opt. Phys., vol. **41**, page 83, 1999. [2](#)
- [Salières 01] P. Salières, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milojevic, A. Sanpera & M. Lewenstein. *Feynman’s Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions.* Science, vol. **292**, pages 902–905, 2001. [15](#)
- [Samson 02] J.A.R. Samson & W.C. Stolte. *Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe.* Jour.of Electron Spec. and Relat. Phen., vol. **123**, page 265, 2002. [42](#), [43](#), [50](#)
- [Schafer 93] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro & K. C. Kulander. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff.* Phys. Rev. Lett., vol. **70**, no. 11, pages 1599–1602, 1993. [8](#)

- [Schmidt 89] Michael W. Schmidt, Kim K. Baldridge, Jerry A. Boatz, Steven T. Elbert, Mark S. Gordon, Jan H. Jensen, Shiro Koseki, Nikita Matsunaga, Kiet A. Nguyen, Shujun Su, Theresa L. Windus, Michel Dupuis & John A. Montgomery Jr. *General atomic and molecular electronic structure system*. J. Chem. Phys., vol. **90**, page 1007, 1989. [129](#)
- [Schultze 10] M. Schultze, M. Fiess, N. Karpowicz, J. Gagnon, M. Korbman, M. Hofstetter, S. Neppl, A. L. Cavalieri, Y. Komninos, Th. Mercouris, C. A. Nicolaides, R. Pazourek, S. Nagele, J. Feist, J. Burgdorfer, A. M. Azzeer, R. Ernstorfer, R. Kienberger, U. Kleineberg, E. Goulielmakis, F. Krausz & V. S. Yakovlev. *Delay in Photoemission*. Science, vol. **328**, page 1658, 2010. [173](#)
- [Schulze 98] D. Schulze, M. Dörr, G. Sommerer, J. Ludwig, P. V. Nickles, T. Schlegel, W. Sandner, M. Drescher, U. Kleineberg & U. Heinzmann. *Polarization of the 61st harmonic from 1053-nm laser radiation in neon*. Phys. Rev. A, vol. **57**, pages 3003–3007, 1998. [77](#)
- [Seideman 99] Tamar Seideman. *Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets*. Phys. Rev. Lett., vol. **83**, page 4971, 1999. [102](#), [104](#)
- [Seres 05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann & F. Krausz. *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*. Nature, vol. **433**, no. 7026, pages 596–596, 2005. [2](#), [7](#)
- [Shafir 09] D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum & N. Dudovich. *Atomic wavefunctions probed through strong-field light-matter interaction*. Nature Physics, vol. **5**, page 412, 2009. [65](#)
- [Shafir 10] D. Shafir, Y. Mairesse, H. J. Wörner, K. Rupnik, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum & N. Dudovich. *Probing the symmetry of atomic wavefunctions from the point of view of strong field-driven electrons*. New J. Phys., vol. **12**, page 073032, 2010. [85](#)
- [Sheehy 98] B. Sheehy, R. Lafon, M. Widmer, B. Walker, L. F. DiMauro, P. A. Agostini & K. C. Kulander. *Single- and multiple-electron dynamics in the strong-field tunneling limit*. Phys. Rev. A, vol. **58**, page 3942, 1998. [11](#)
- [Shidara 92] Tetsuo Shidara, Tsuneharu Koide & Hirohito Fukutani. *Ultrahigh vacuum magnetic field modulation apparatus for magnetic-circular-dichroism studies in the vacuum ultraviolet region*. Rev. Sci. Instrum., vol. **63**, page 1501, 1992. [133](#)
- [Shiner 09a] A. D. Shiner, C. Trallero-Herrero, N. Kajumba, H.-C. Bandulet, D. Comtois, F. Legare, M. Giguere, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Wavelength Scaling of High Harmonic Generation Efficiency*. Phys. Rev. Lett., vol. **103**, page 073902, 2009. [36](#)

-
- [Shiner 09b] Andrew Shiner. *private communication*, 2009. [54](#)
- [Smirnova 08] O. Smirnova, M. Spanner & M. Yu. Ivanov. *Analytical solutions for strong field-driven atomic and molecular one- and two- electron continua and applications to strong-field problems*. Phys. Rev. A, vol. **77**, page 033407, 2008. [130](#)
- [Smirnova 09a] Olga Smirnova, Yann Mairesse, Serguei Patchkovskii, Nirit Dudovich, David Villeneuve, Paul Corkum & Misha Yu. Ivanov. *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*. Nature, vol. **460**, page 972, 2009. [115](#), [128](#), [129](#)
- [Smirnova 09b] Olga Smirnova, Serguei Patchkovskii, Yann Mairesse, Nirit Dudovich & Misha Yu Ivanov. *Strong-field control and spectroscopy of attosecond electron-hole dynamics in molecules*. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. **106**, page 16556, 2009. [35](#), [115](#)
- [Sola 06] I. J. Sola, E. Mével, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Polletto, P. Villoresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone & M. Nisoli. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. Nature Physics, vol. **2**, pages 319–322, 2006. [26](#)
- [Spanner 04] Michael Spanner. *Field-Free Alignment and Strong Field Control of Molecular Rotors*. PhD thesis, University of Waterloo (Ontario, Canada), 2004. [109](#)
- [Stolyarov 02] D. Stolyarov, E. Polyakova, I. Bezel & C. Wittig. *Rate coefficients for photoinitiated NO₂ unimolecular decomposition : energy dependence in the threshold regime*. Chem. Phys. Lett., vol. **358**, page 71, 2002. [151](#), [152](#), [177](#)
- [Strelkov 08] V. V. Strelkov, E. Mével & E. Constant. *Generation of isolated attosecond pulses by spatial shaping of a femtosecond laser beam*. New Jour. Phys., vol. **10**, page 083040, 2008. [22](#)
- [Strikland 85] G. Strikland & G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Opt. Com., vol. **56**, page 219, 1985. [29](#)
- [Swoboda 10] M. Swoboda, T. Fordell, K. Klunder, J. M. Dahlstrom, M. Miranda, C. Buth, K. J. Schafer, J. Mauritsson, A. L’Huillier & M. Gisselbrecht. *Phase Measurement of Resonant Two-Photon Ionization in Helium*. Phys. Rev. Lett., vol. **104**, page 103003, 2010. [173](#)
- [Tannor 07] D. J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics : A time dependent perspective*. University Science Books, Sausalito, CA, 2007. [45](#)
- [Tate 07] J. Tate, T. Augustine, H. G. Muller, P. Salières, P. Agostini & L. F. L. F. DiMauro. *Scaling of Wave-Packet Dynamics in an Intense Midinfrared Field*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, page 013901, 2007. [36](#), [159](#)

- [Toma 02] E.S. Toma & H.G. Muller. *Calculation of matrix elements for mixed XUV-IR two photon ATI of argon*. J. Phys. B, vol. **35**, page 3435, 2002. [161](#)
- [Tong 05] X. M. Tong & C. D. Lin. *Empirical formula for static field ionization rates of atoms and molecules by lasers in the barrier-suppression regime*. J. Phys. B., vol. **38**, page 2593, 2005. [66](#)
- [Tonzani 04] Stefano Tonzani & Chris H. Greene. *Electron-molecule scattering calculations in a 3D finite element R-matrix approach*. J. Chem. Phys., vol. **122**, page 014111, 2004. [130](#)
- [Trebino 00] R. Trebino. Frequency-resolved optical gating. Kluwer Academic Publishers, 2000. [25](#), [36](#)
- [Tzallas 03] P. Tzallas, D. Charalambidis, N. A. Papadogiannis, K. Witte & G. D. Tsakiris. *Direct observation of attosecond light bunching*. Nature, vol. **426**, no. 6964, pages 267–271, 2003. [25](#)
- [Varju 05] K. Varju, Y. Mairesse, B. Carré, M. B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. Lopez-Martens, J. Mauritsson, K. J. Schafer, P. Balcou, A. L’Huillier & P. Salières. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics, vol. **52**, page 379, 2005. [16](#), [18](#)
- [Véniard 96] V. Véniard, R. Taïeb & A. Maquet. *Phase dependence of $(N+1)$ -color ($N>1$) IR-UV photoionization of atoms with higher harmonics*. Phys Rev A, vol. **54**, no. 1, pages 721–728, Jul 1996. [160](#), [167](#)
- [Vozzi 05a] C. Vozzi, F. Calegari, E. Benedetti, J.-P. Caumes, G. Sansone, S. Stagira, M. Nisoli, R. Torres, E. Heesel, N. Kajumba, J. P. Marangos, C. Altucci & R. Velotta. *Controlling Two-Center Interference in Molecular High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **95**, page 153902, 2005. [128](#)
- [Vozzi 05b] C. Vozzi, M. Nisoli, J-P. Caumesi, G. Sansonei, S. Stagirai, S. De Silvestrii, M. Vecchiocattivii, D. Bassii, M. Pascolinii, L. Polettoi, P. Villoresii & G. Tondello. *Cluster effects in high-order harmonics generated by ultrashort light pulses*. Appl. Phys. Lett., vol. **86**, page 111121, 2005. [177](#)
- [Vozzi 09] C. Vozzi, F. Calegari, F. Frassetto, L. Poletto, G. Sansone, P. Villoresi, M. Nisoli, S. De Silvestri & S. Stagira. *Coherent continuum generation above 100 eV driven by an ir parametric source in a two-color scheme*. Phys. Rev. A., vol. **79**, page 033842, 2009. [7](#)
- [Wagner 06] N. Wagner, A. Wüest, I. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. Murnane & H. Kapteyn. *Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation*. Proc. Natl. Acad. Sci., vol. **103**, pages 13279–13285, 2006. [134](#)

-
- [Weihe 95] F. A. Weihe, S. K. Dutta, G. Korn, D. Du, P. H. Bucksbaum & P. L. Shkolnikov. *Polarization of high-intensity high-harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **51**, pages R3433–R3436, 1995. [77](#)
- [Westerveld 85] W. B. Westerveld, K. Becker, P. W. Zetner, J. J. Corr & J. W. McConkey. *Production and measurement of circular polarization in the VUV*. Appl. Opt., vol. **24**, pages 2256–2262, 1985. [80](#)
- [Wilkinson 10] Iain Wilkinson & Benjamin J. Whitaker. *Some remarks on the photodynamics of NO₂*. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C : Phys. Chem., vol. **106**, pages 274 – 304, 2010. [139](#)
- [Wörner 09] Hans Jakob Wörner, Hiromichi Niikura, Julien B. Bertrand, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Observation of Electronic Structure Minima in High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 103901, 2009. [51](#), [59](#)
- [Wörner 10] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry*. Nature, vol. **466**, page 604, 2010. [150](#)
- [Young 06] L. Young, D. A. Arms, E. M. Dufresne, R. W. Dunford, D. L. Ederer, C. Höhr, E. P. Kanter, B. Krässig, E. C. Landahl, E. R. Peterson, J. Rudati, R. Santra & S. H. Southworth. *X-Ray Microprobe of Orbital Alignment in Strong-Field Ionized Atoms*. Phys. Rev. Lett., vol. **97**, page 083601, 2006. [65](#)
- [Zewail 00] A. Zewail. *Femtochemistry : atomic-scale dynamics of the chemical bond (adapted from the Nobel Lecture)*. J. Phys. Chem. A, vol. **104**, page 56605694, 2000. [2](#)
- [Zhou 09] Xibin Zhou, Robynne Lock, Nick Wagner, Wen Li, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Elliptically Polarized High-Order Harmonic Emission from Molecules in Linearly Polarized Laser Fields*. Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 073902, 2009. [119](#), [121](#), [125](#)

Annexe A

Unités atomiques

L'utilisation du système d'unités atomiques s'avère souvent pertinente dans le but de permettre des calculs numériques manipulant des ordres de grandeur réduits et de simplifier leurs expressions mathématiques. Ce système s'obtient en normalisant à 1 les quatre constantes suivantes : la masse de l'électron m_e , la charge élémentaire e , la constante de Planck réduite $\hbar$ et la constante de Coulomb $1/4\pi\epsilon_0$.

$$m_e = e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

Le tableau suivant donne la valeur, dans les unités du système international, d'une unité de grandeur dans le système d'unités atomiques :

Masse	m_e	$=$	9.109383×10^{-31}	kg
Charge	e	$=$	$1.60217653 \times 10^{-19}$	C
Moment cinétique	$\hbar$	$=$	$1.05457168 \times 10^{-34}$	J.s
Longueur	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$=$	$5.29177206 \times 10^{-11}$	m = 0.53 Å
Vitesse	$v_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	$=$	2.18769126×10^6	m.s ⁻¹
Temps	$\tau = \frac{a_0}{v_B}$	$=$	$2.41888430 \times 10^{-17}$	s = 24.2 as
Fréquence	$\nu = \tau^{-1}$	$=$	$4.13413738 \times 10^{16}$	Hz
Énergie	$E_H = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	$=$	$4.3597442 \times 10^{-18}$	J = 27.2 eV
Champ électrique	$\mathcal{E}_O = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$	$=$	$5.14220651 \times 10^{11}$	V.m ⁻¹
Intensité lumineuse	$\mathcal{I}_O = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \mathcal{E}_O^2$	$=$	3.5094452×10^{16}	W.cm ⁻²

Annexe B

Fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique TOPAS

Dans cette annexe, nous expliquons brièvement le principe de fonctionnement de l'amplificateur paramétrique optique TOPAS, de la compagnie LIGHT CONVERSION. La figure B.1 présente une photographie des différents éléments constitutifs du TOPAS.

White light continuum Le TOPAS est alimenté (optiquement) par les impulsions de la chaîne Aurore (l'énergie par impulsion en entrée de TOPAS étant limitée à environ 5 mJ). Le faisceau incident est divisé en quatre faisceaux secondaires dans le TOPAS : trois seront utilisés comme pompe pour l'amplification, le dernier servira à générer un continuum de lumière blanche (*White Light Continuum*, WLC) en étant focalisé dans une lame de saphir (② sur la figure B.1). Le WLC possède un spectre très large, étendu vers le visible et l'infrarouge par rapport à l'impulsion initiale. La partie se situant dans la partie infrarouge de ce spectre (1100-1600 nm) va être utilisée comme impulsion **signal** dans les étages d'amplification paramétrique.

Étages d'amplifications Le WLC va traverser trois cristaux non linéaires dans lesquels il va être amplifié.

- **Étage de pré-amplification** Dans un premier cristal (③ sur la figure), une partie du spectre du WLC va être amplifiée de façon non-colinéaire. Le choix de la longueur d'onde amplifiée dans ce premier étage est contrôlé par le délai entre le WLC et l'impulsion de pompe. Pour cela, différents éléments optiques sont motorisés et sont déplacés par un programme informatique. Ce programme modifie également les angles des cristaux afin de maximiser l'accord de phase (et donc l'amplification) pour la longueur d'onde demandée par l'utilisateur. En sortie de ce premier cristal coexistent le résidu de l'impulsion pompe non convertie (de pulsation ω_p), l'impulsion **signal** pré-amplifiée (ω_s) et l'impulsion complémentaire ou **idler** (ω_i), reliées par la relation :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (\text{B.1})$$

L'amplification dans cet étage étant non colinéaire, les différentes impulsions sont séparées angulairement, et le résidu du faisceau pompe et le faisceau **idler** sont

interceptés par un bloqueur.

- **Étage d'amplification** L'impulsion **signal** est ensuite amplifiée de façon colinéaire dans deux autres cristaux (④ et ⑤). Après chacun de ces cristaux, le résidu des impulsions de pompe est filtré par des miroirs dichroïques et les impulsions **signal** et **idler** (cette dernière étant créée par l'amplification dans le cristal ④) se propagent de façon colinéaire.

Séparation des impulsions signal et idler Cette séparation s'effectue grâce à des miroirs dichroïques qui transmettent les impulsions **signal** et réfléchissent les impulsions **idler** (ou inversement). Ces miroirs ne sont pas visibles sur la figure B.1 (situés en dehors du caisson principal du TOPAS).

Caractéristiques des impulsions en sortie du TOPAS En injectant 4.5 mJ par impulsion à 800 nm dans le TOPAS, nous avons pu obtenir des énergie par impulsion de 1 mJ pour le **signal** à 1300 nm et 800 μ J pour l'**idler** à 1900 nm, avec une stabilité de 6% rms. La durée des impulsions a été mesurée à 50 fs (mesures FROG).

Le profil spatial des impulsions est en principe similaire à celui des impulsions infrarouges injectées. Nous avons cependant constaté, sur les impulsions **idler**, un profil d'intensité au foyer très dégradé par rapport aux impulsions de la chaîne Aurore. La mise en place d'un filtrage spatial permet d'améliorer le profil spatial au niveau du foyer, ce qui améliore les conditions d'accord de phase et donc l'efficacité de génération ([Bandulet 08]).

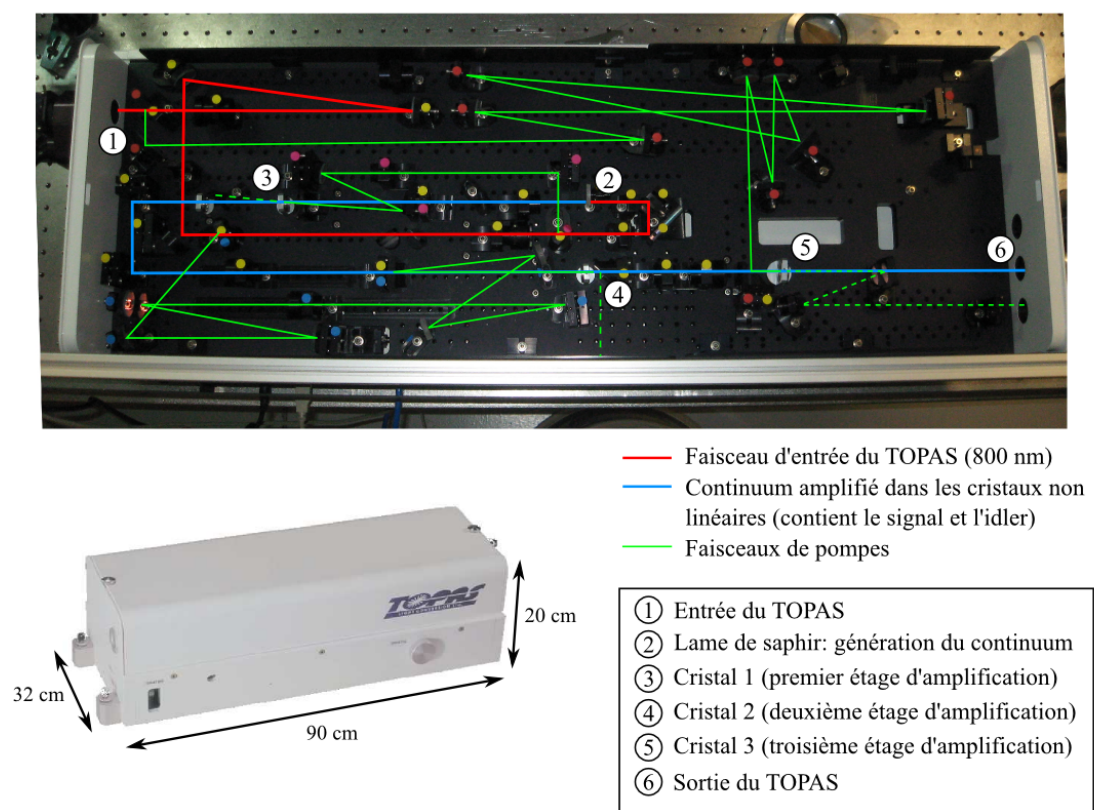


FIGURE B.1 – Photographie des éléments constitutifs du TOPAS, avec le trajet des différents faisceaux.

Annexe C

Propriétés des harmoniques sphériques

Les harmoniques sphériques $Y_l^m = Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont fonctions propres angulaires des opérateurs $\mathbf{L}^2$ et L_z , vérifiant les relation :

$$\mathbf{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m \quad (\text{C.1})$$

$$L_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m \quad (\text{C.2})$$

avec l et m deux entiers, tels que $l \geq 0$ et $-l < m < l$.

Dans cette annexe, nous ne ferons qu'énoncer certaines propriétés des harmoniques sphériques. Le lecteur pourra consulter [Cohen-Tannoudji 88] ou tout autre ouvrage de mécanique quantique pour y trouver les démonstrations correspondantes.

Orthonormalité et relation de fermeture

Les harmoniques sphériques constituent une base orthonormale des fonctions de carrés intégrables de θ et φ . Elles vérifient donc la conditions d'orthonormalisation C.3 et la relation de fermeture C.4 :

$$\int (Y_l^m)^* Y_{l'}^{m'} d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (Y_l^m)^* Y_{l'}^{m'} \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{C.3})$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-l < m < l} Y_l^m(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta', \varphi') = \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi') \quad (\text{C.4})$$

Action de l'opérateur $\cos \theta$

$$\cos \theta . Y_l^m = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m + \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)}} Y_{l-1}^m \quad (\text{C.5})$$

Complexe conjugué

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (\text{C.6})$$

Parité

Les harmoniques sphériques sont de la parité de l , indépendamment de m .

$$Y_l^m(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{C.7})$$

Expression générale

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin \theta)^m \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\sin \theta)^{2l} \quad (\text{C.8})$$

Expressions des premières harmoniques sphériques

$$\begin{cases} Y_0^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ \\ \begin{cases} Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \end{cases} \\ \\ \begin{cases} Y_2^{\pm 2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_2^{\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \end{cases} \end{cases}$$

Annexe D

Orbitales moléculaires de Dyson

Une orbitale moléculaire de Dyson est une orbitale à un électron correspondant au recouvrement entre la fonction d'onde à N électron de la molécule neutre et à la fonction d'onde à $N - 1$ électrons du cation :

$$\phi_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \int \psi^{[N]}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^* \psi_k^{[N-1]}(\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{D.1})$$

l'indice k se référant à l'état d'excitation de l'ion.

Cette fonction d'onde peut être interprétée comme la fonction d'onde à partir de laquelle l'électron est ionisé, et permet ainsi le calcul des éléments de matrice dipolaire d'ionisation ou de recombinaison entre l'orbitale de Dyson et la fonction d'onde électronique du continuum.

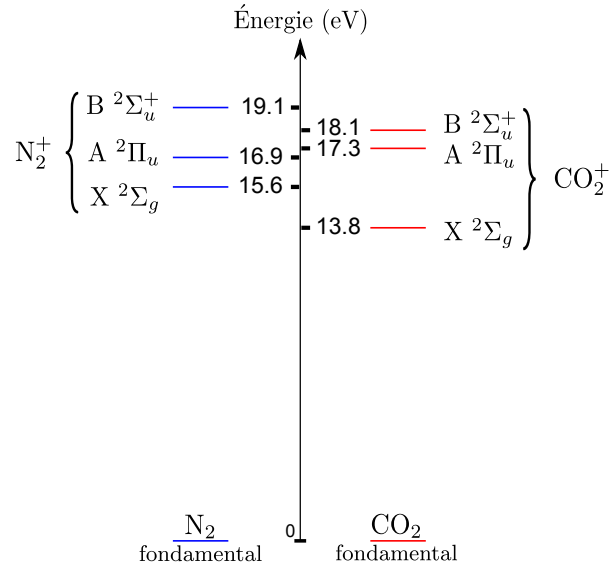


FIGURE D.1 – Position en énergie des premiers états ioniques de N_2 et CO_2

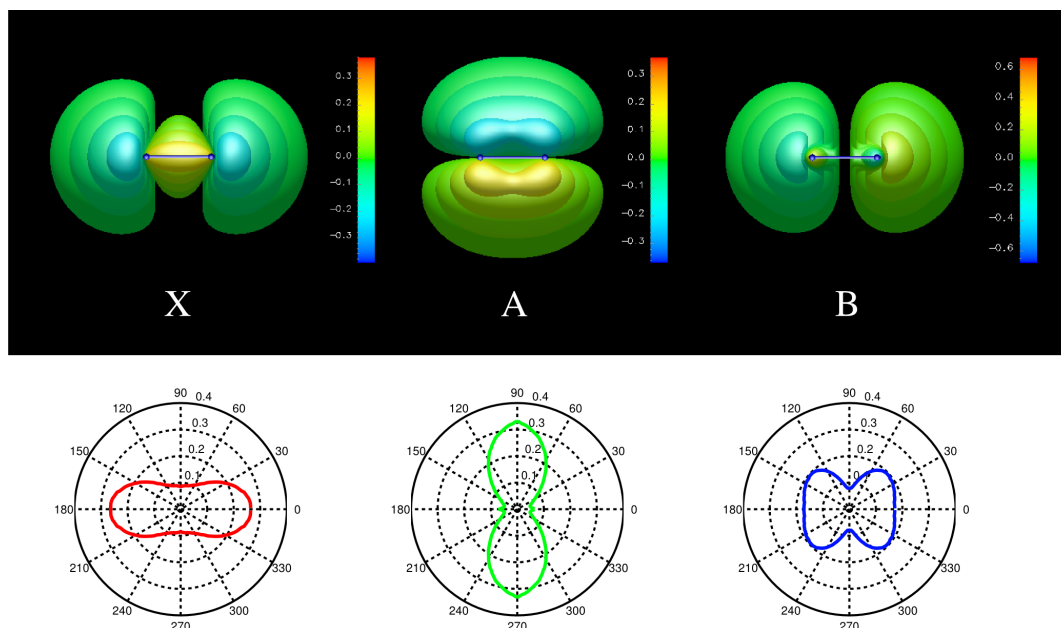


FIGURE D.2 – Orbitales de Dyson correspondant aux transitions entre l'état fondamental et les états ioniques X (fondamental), A et B de N_2 . Les courbes polaires représentent pour chaque orbitale la probabilité normalisée d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire (l'axe $\theta=0^\circ$ étant l'axe de la molécule)

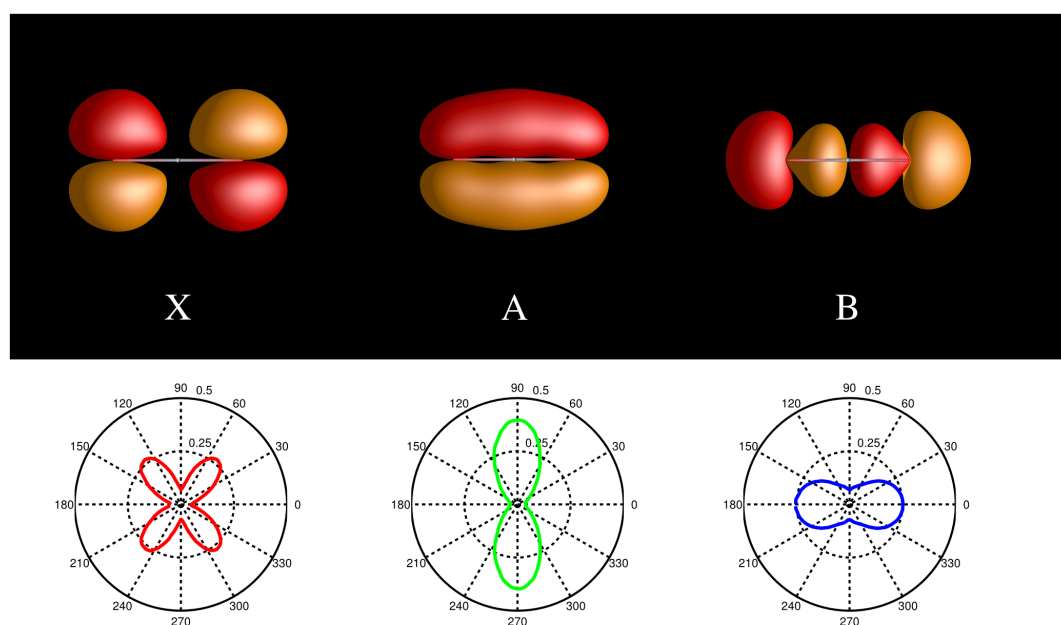


FIGURE D.3 – Orbitales de Dyson correspondant aux transitions entre l'état fondamental et les états ioniques X (fondamental), A et B de CO_2 . Les courbes polaires représentent pour chaque orbitale la probabilité normalisée d'ionisation en fonction de l'angle moléculaire (l'axe $\theta=0^\circ$ étant l'axe de la molécule)