

Synthèse en français de la thèse intitulée "Application des impulsions attosecondes à la spectroscopie harmonique des molécules", soutenue le 16/12/13 par Nan LIN

La génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG) est un processus non linéaire extrême qui peut être compris intuitivement par la séquence de trois étapes: i) ionisation tunnel de la cible atome/ molécule et création d'un paquet d'ondes électronique (EWP) dans le continuum, ii) accélération de l'EWP par le champ laser intense et iii) recombinaison avec le cœur ionique et émission d'une impulsion attoseconde de lumière cohérente dans l'extrême UV (XUV). La HHG fournit ainsi une source ultracourte accordable dans l'XUV/ rayons X mous à l'échelle de temps attoseconde pour les applications (schéma «direct»). Dans le même temps, elle encode de manière cohérente dans le rayonnement XUV émis la structure et la dynamique de réarrangement de charge des atomes/molécules qui rayonnent (schéma «auto-sonde» ou Spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé). Cette thèse est consacrée à ces deux schémas d'application en attophysique basés sur une caractérisation et un contrôle avancés de l'émission attoseconde. Dans ce qu'on appelle le schéma "auto-sonde", la dernière étape de la HHG, la recombinaison électron-ion peut être considérée comme un procédé de sonde et l'émission peut coder des informations fructueuses sur le système se recombinant, telles que la structure moléculaire et la dynamique. Dans la première partie, nous avons effectué la spectroscopie harmonique de molécules N_2O et CO_2 qui sont alignées par rapport à la polarisation du laser générateur. Nous avons implémenté deux méthodes basées respectivement sur l'interférométrie optique et quantique afin de caractériser l'amplitude et la phase de l'émission attoseconde en fonction à la fois de l'énergie des photons et de l'angle d'alignement. Nous avons découvert de nouveaux effets dans la génération d'harmoniques qui ne peuvent pas être expliqués par la structure de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO). Au lieu de cela, nous avons trouvé que pendant l'interaction avec le champ laser, deux états électroniques sont excités de manière cohérente dans l'ion moléculaire, formant un paquet d'ondes de «trou» se déplaçant à une échelle de temps attoseconde dans la molécule après l'ionisation tunnel. Nous nous sommes concentrés sur l'exploration de ce mouvement électronique cohérent à l'intérieur de la molécule, et comparé les mesures de N_2O et CO_2 . La différence frappante dans la phase harmonique nous a conduits à l'élaboration d'un modèle multi-canal permettant l'extraction de l'amplitude et de la phase relative des deux canaux impliqués dans l'émission. Un déphasage inattendu de $\pi/4$ entre les deux canaux est obtenu. En outre, nous avons étudié le profil des impulsions attosecondes émises par ces deux molécules, et nous avons proposé un moyen simple mais flexible pour la réalisation de la mise en forme d'impulsions attosecondes. Dans la deuxième partie, la spectroscopie harmonique a été étendue à d'autres systèmes moléculaires, y compris certaines molécules relativement complexes, par exemple, SF_6 .

et petits hydrocarbures (méthane, éthane, éthylène, acétylène). Elle a révélé de nombreux résultats intéressants tels que des distorsions de phase observées pour la première fois.

Dans le schéma «direct», nous avons photoionisé des atomes de gaz rares en utilisant des impulsions attosecondes bien caractérisées combinées avec un laser infrarouge d'habillage avec un délai contrôlé, stabilisé à environ ± 60 as. Nous avons mesuré des différences marquées dans les distributions angulaires des photoélectrons, en fonction du nombre de photons IR échangés. Jointes à notre interprétation théorique, ces observations apportent de nouvelles connaissances sur la dynamique de cette classe de processus de photo-ionisation multi-couleurs qui sont une étape clé vers l'étude de la photo-ionisation dans le domaine temporel avec une résolution attoseconde.

Chapitre 1

Dans ce chapitre, nous allons décrire un certain nombre d'éléments théoriques essentiels dans la physique attoseconde qui sont nécessaires pour cette thèse. Tout d'abord, nous présentons dans la Section 1.1 l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE) qui doit être résolue pour accéder à la dynamique atomique/moléculaire dans des champs forts. Nous faisons remarquer la difficulté de la résoudre pour les systèmes multi-électrons en raison de la grande dimensionalité du problème et présentons la simplification apportée par l'approximation de l'électron mono-actif. La compréhension de la physique du processus de la génération d'harmoniques d'ordres élevés (HHG) peut être obtenue avec un modèle simple en trois étapes semi-classique qui sera présenté dans la section 1.2. Nous discuterons également le cas spécifique de la HHG en présence du champ électrique du laser à 800 nm et de son deuxième harmonique polarisé orthogonalement, l'idée de base discutée dans l'article II. Ensuite, une approche quantique de la résolution de la TDSE dans l'approximation du champ fort sera décrite dans la section 1.3, qui retrouve les hypothèses du modèle semi-classique. Plus tard, nous allons présenter comment l'émission XUV macroscopique est construite à partir de la réponse atome/molécule unique à la section 1.4.

Nous passons ensuite à l'étude du profil temporel de l'émission XUV dans la section 1.5 et à la génération d'impulsions attosecondes isolées dans la section 1.6. Les techniques actuelles utilisées à cette fin sont données. Pour la post-compression d'impulsions, nous allons introduire le mécanisme de l'élargissement spectral, la configuration et les premiers résultats obtenus au cours de ma thèse. Pour les méthodes de filtrage temporel (« gating »), nous allons comparer les différents régimes en fonction de leurs limites et proposer un 'Generalized Double Optical Gating' pour notre système laser.

Enfin, nous allons discuter à la section 1.7 la spécificité de la HHG dans les molécules. Nous expliquons les difficultés du calcul à la fois des étapes de l'ionisation et de la recombinaison. Les conséquences sur la HHG de la structure de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et de l'existence de plusieurs canaux d'ionisation seront discutées.

Chapitre 2

La physique attoseconde est basée sur le processus non linéaire de Génération d'harmoniques d'ordre élevé (HHG pour High Harmonic generation). La HHG est produite par l'interaction entre un champ laser ultra-court à haute intensité ($I \sim 10^{14} \text{W/cm}^2$) et le milieu non linéaire, qui peut être soit composé d'atomes ou de molécules en phase gazeuse, de nanoparticules, ou d'électrons libres dans les solides et les plasmas. Cette thèse se concentre sur les applications de la HHG produite en phase gazeuse. Il existe deux principaux types d'applications:

D'une part, les harmoniques d'ordre élevé ont un grand potentiel en tant que source d'impulsions attosecondes intenses dans la région de l'ultraviolet extrême (ou XUV), i.e., la gamme spectrale 1 - 100 nm (12 - 1200eV). Avec des impulsions XUV déjà caractérisées et contrôlables, nous pouvons réaliser des études résolues en temps de type pompe - sonde, par exemple, des études de photo-ionisation cohérente dans des atomes/molécules combinant source XUV et impulsions laser.

D'autre part, la HHG est une sonde très sensible des propriétés structurales du système de production, ainsi que de ses propriétés dynamiques, en particulier en présence d'un champ fort. La diffusion inélastique du paquet d'onde électronique de recollision agit comme une sonde "in situ" instantanée, combinant résolution temporelle attoseconde et résolution spatiale à l'échelle de l'Ångström. Ceci constitue le nouveau domaine de «la spectroscopie harmonique d'ordre élevé» (nommée d'après une proposition initiale du groupe CELIA - Bordeaux).

Les deux types d'expériences sont étudiés dans la thèse. Dans ce chapitre, nous présentons les différentes configurations et les composantes principales.

Toutes les expériences dans les chapitres 4, 5 et 6 ont été effectuées sur la Plateforme Laser Femtoseconde Accordable (PLFA) au centre d'interaction laser-matière de Saclay (SLIC), qui est un laboratoire partenaire du réseau LASERLAB-EUROPE pour l'accès transnational aux infrastructures lasers à grande échelle, dans le 7e programme-cadre de l'Union Européenne. Le système PLFA est entièrement géré par des experts de grande qualité appartenant au groupe SLIC. Il délivre des impulsions laser centrées à ~ 800 nm avec une durée d'impulsion de 45 fs et à une énergie pouvant aller jusqu'à 13 mJ avec un taux de répétition de 1 kHz.

L'étape de génération correspondant à la source d'impulsions attosecondes sera détaillée à la Section 2.1. La technique d'alignement moléculaire utilisée dans les Chapitres 4 et 5 sera présentée dans la Section

2.2. Ensuite, nous allons introduire dans la Section 2.3 deux schémas différents pour la caractérisation avancée des impulsions attosecondes, à la fois en amplitude et en phase. Enfin, les configurations expérimentales qui sont utilisés dans les Chapitres 4, 5 et 6 seront brièvement décrites dans la section 2.4.

Chapitre 3

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est une voie vers une source ultra-courte de rayonnement XUV/Rayons X mous. Ce rayonnement encode de manière cohérente la structure et le réarrangement dynamique des charges intervenant dans les atomes/molécules du gaz de génération. En caractérisant de manière avancée cette radiation, nous sommes capables d'extraire les propriétés du milieu de génération interagissant avec le laser en champ fort. Ce processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé où un atome/molécule est sondé par ses propres électrons est appelé le schéma d'auto-sonde. La puissance de la HHG pour sonder les processus dynamiques repose sur un schéma inhérent de pompe-sonde : l'ionisation tunnel d'un paquet d'onde électronique (EWP) originalement attaché à la molécule (pompe), l'accélération de l'EWP relâché par le champ laser (cartographie temps-fréquence permettant l'accès aux processus dynamiques attosecondes) et la recombinaison (sonde) vers le cœur avec émission d'un « flash » XUV de lumière cohérente. Cette technique d'auto-sonde ou de spectroscopie harmonique ouvre la perspective d'étudier les structures et la dynamique dans les molécules, le tout avec une résolution temporelle attoseconde et spatiale de l'ordre de l'Ångström. Dans ce chapitre, le principe de cette technique sera présenté. Nous commencerons avec les avantages de cette technique dans la section 3.1. L'accès au moment dipolaire de recombinaison, qui est une quantité très intéressante et fructueuse, qui contient l'information sur les molécules, sera discuté à la section 3.2. Cela repose sur la calibration du signal harmonique provenant de la molécule étudiée par celui provenant d'un atome de référence avec le même potentiel d'ionisation et dans les mêmes conditions de génération. Ensuite nous étudierons dans la Section 3.3 comment ce dipôle permet une reconstruction tomographique de l'orbitale moléculaire en utilisant l'approximation de l'onde plane pour les états du continuum. Ensuite, nous illustrerons les interférences structurelles présentes dans le dipôle de recombinaison en utilisant le modèle d'interférence à deux centres dans la Section 3.4. Ce modèle est un exemple simple montrant comment la structure de l'orbitale moléculaire est directement encodé dans le dipôle de recombinaison and peut donc être retrouvé à partir de ce dernier. Finalement, les interférences dynamiques résultant de la HHG provenant de plusieurs canaux sont détaillées dans la Section 3.5. En mesurant ces interférences, nous avons accès à la dynamique du trou créée dans le nuage électronique moléculaire, obtenu par ionisation tunnel cohérente à partir de plusieurs orbitales (ou vers plusieurs états ioniques).

Chapitre 4

Comme nous en avons discuté dans le chapitre précédent, plusieurs caractéristiques importantes apparaissant dans le spectre harmonique sont associées aux interférences destructives : ces dernières induisent un minimum d'intensité dans le spectre et un saut de phase spectrale correspondant. De telles interférences peuvent être trouvées quand l'électron de recollision se recombine avec différents sites de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et les émissions correspondantes interfèrent destructivement. Cette interférence structurale a une position spectrale définie par la distance internucléaire de la molécule projetée dans la direction de recollision (donnée par la polarisation du champ laser) [39]. Cependant, des interférences peuvent être également observées quand différents canaux d'ionisation apportent une contribution comparable au signal harmonique. Cette interférence dynamique est déterminée par la phase relative des différents canaux qui dépend en particulier de l'action accumulée le long des trajectoires électroniques. Pour certains paramètres lasers (intensité, longueur d'onde), la différence de phase entre les canaux contribuant au phénomène peut atteindre π , conduisant à des interférences destructives. Donc, une interférence observée dans l'émission harmonique peut être causée par des processus très différents associés à la structure ou à la dynamique moléculaire et est très souvent sujet à débat. La compréhension de cette physique est importante pour l'imagerie d'orbitale moléculaire et l'étude de la dynamique à plusieurs canaux.

Dans ce chapitre, nous caractériserons le signal harmonique provenant de deux molécules iso-électroniques qui possèdent des propriétés très similaires, N_2O et CO_2 . La comparaison des structures électroniques et des orbitales de valence de ces molécules sera présentée en Section 4.1. En implémentant deux méthodes de caractérisation différentes (RABBIT and TSI), nous avons observé que la position des interférences destructives dans N_2O et CO_2 se décale lorsqu'on change l'intensité de génération, comme nous le montrerons dans la Section 4.2. Ainsi, nos résultats révèlent une contribution multiorbitale au signal harmonique dans les deux molécules. La caractérisation de l'émission harmonique dans deux dimensions différentes (spectralement via RABBIT et angulairement via TSI) peut tester les approximations faites pour chaque méthode. De plus, la combinaison de ces deux mesures amène à une carte complète de la phase harmonique, qui peut être trouvée dans la Section 4.3. De plus, nous avons effectué une étude détaillée des molécules N_2O and CO_2 alignées, dans les mêmes conditions de génération. Des différences frappantes entre les deux mesures ont été observées en utilisant les deux méthodes même si les structures moléculaires sont similaires. Les résultats associés sont présentés dans la Section 4.4. Ensuite, un modèle simple est développé dans la Section 4.5 pour comprendre la physique

sous-jacente. Ce modèle apporte un très bon accord avec nos résultats expérimentaux ainsi qu'il explique les différences entre N_2O et CO_2 par les différentes contributions des orbitales plus basses. Nous sommes ainsi capables d'observer le résultat contre-intuitif d'une émission harmonique plus intense provenant de HOMO-1 que de HOMO. Nous avons aussi amélioré le modèle théorique dans la Section 4.6 en utilisant des moments dipolaires de recombinaison plus avancés où les états du continuum sont calculés en prenant en compte l'effet du potentiel moléculaire. Ensuite, nous donnons dans la Section 4.7 une application de notre caractérisation avancée de l'émission harmonique où nous façonnons des impulsions attosecondes provenant de molécules alignées avec une précision attoseconde. Finalement, nous concluons ce chapitre dans la Section 4.8.

Chapitre 5

Dans ce chapitre, nous étendons la spectroscopie harmonique à des molécules plus compliquées à l'aide de notre caractérisation avancée de l'émission harmonique en intensité et en phase.

Tout d'abord, nous présentons dans la Section 5.1 les études des ordres harmoniques faibles générés dans N_2 . Nous avons trouvé que l'intensité de l'harmonique 11 au « revival » rotationnel présente un comportement opposé comparé aux autres ordres harmoniques à des intensités lasers élevées. En diminuant l'intensité de génération, nous pouvons changer de manière continue l'intensité de l'harmonique 11 par rapport aux autres harmoniques, la faisant passer d'un comportement opposé à ces dernières à un même comportement. Cependant, nous n'avons pas mesuré une grande évolution de la phase, spectralement ou angulairement à partir de nos mesures RABBIT ou TSI, respectivement.

Ensuite, nous implémentons la première caractérisation de l'émission harmonique à la fois en intensité et en phase pour des molécules hydrocarbonées comme indiqué dans la Section 5.2. Bien que nous étions limités par la gamme spectrale étroite du fait du faible potentiel d'ionisation des hydrocarbures, nous avons été capables d'observer des comportements dépendant angulairement, à la fois de l'intensité et de la phase de l'émission harmonique pour les molécules alignées d'éthylène et d'acétylène. De plus, la comparaison que nous avons faite pour CH_4 et CD_4 a révélé les signatures de la dynamique nucléaire survenant pendant l'excursion de l'électron dans le continuum. Pour la première fois, nous avons mesuré la phase relative de CD_4/CH_4 , révélant ainsi une légère déviation de la phase spectrale.

Finalement, nous présentons dans la Section 5.3 nos études de génération d'harmoniques dans SF_6 . Dans le spectre émis, un minimum est observé à l'ordre harmonique 17 du 800nm avec une distorsion dans la phase spectrale associée. Nous avons effectué une analyse basée sur la structure HOMO de SF_6 et sur la contribution multicanaux des orbitales plus faibles. Comme mentionné dans la conclusion de la Section 5.4, toutes les mesures de ce chapitre prouvent que la spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé peut être appliquée à des molécules complexes et révèle de nombreux résultats non accessibles par d'autres techniques. De plus, l'information obtenue dans ce chapitre peut être utilisée pour tester les théories existantes ainsi qu'amener à une compréhension plus profonde de nombreux phénomènes physiques, tels que les mouvements nucléaires, la structure et la dynamique électronique en particulier près des résonnances, le tout avec une résolution attoseconde,

Chapitre 6

En parallèle de la spectroscopie non-linéaire, la génération d'harmonique apporte une source d'impulsions XUV avec des propriétés uniques : durée ultracourte, cohérence spatiale et temporelle, synchronisation parfaite avec le champ laser de génération, polarisation contrôlée, etc...De plus, cela permet d'avoir une source XUV compacte étant ainsi une alternative aux sources de grande échelle telle que les lasers à électrons libres. Les impulsions ultra courtes de la génération d'harmoniques sont vraiment utiles pour les études résolues en temps de type pompe-sonde, en particulier quand le délai fin ou la relation de phase entre la pompe et la sonde joue un rôle crucial dans la dynamique et doit être réglé avec une précision sub-cycle optique (i.e précision attoseconde). C'est le cas de la photoionisation (PI) d'atomes et de molécules en phase gazeuse par plusieurs impulsions (e.g XUV et impulsions lasers), comme illustré par la méthode RABBIT. Dans ce chapitre, nous présenterons les études de PI à plusieurs couleurs/plusieurs photons dans des gaz rares d'atomes, effectuées en collaboration avec le groupe d'Alain Huetz et Yan Picard de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO).

Dans la Section 6.1, nous discutons d'abord de la photoionisation à plusieurs couleurs/plusieurs photons dans deux régimes d'intensité différentes. Ensuite, nous présentons l'étude de la distribution angulaire des photoélectrons (PAD), qui apporte des informations riches sur le processus en question. Après ça, nous mettons en évidence les faiblesses des expériences précédentes effectuées au laboratoire, où le « jitter » femtoseconde du délai a empêché l'observation de la dépendance PAD avec le délai XUV/IR à l'échelle attoseconde.

Dans la Section 6.2, nous indiquons les progrès techniques réalisés pour résoudre ce problème. Le résultat majeur de notre nouvelle expérience est la différence frappante entre la PAD des pics satellites et celle des raies principales. La PAD normalisée des pics satellites, en $\cos^4\theta$, où θ est l'angle polaire par rapport à l'axe de polarisation de l'XUV/IR, dépend très légèrement du délai τ entre l'IR et l'XUV. Par contre, la PAD normalisée des pics principaux est fortement dépendante de ce délai. Nous avons obtenu un bon accord entre les résultats mesurés et la PAD simulée en utilisant la théorie dite « soft-photon ». Il est clair que les interférences entre les canaux à un photon et 3 photons sont très sensibles à la phase relative entre les champs XUV et IR. Les PAD des pics principaux sont donc une observable particulièrement utile pour étudier les propriétés du train d'impulsions attosecondes. De plus amples détails peuvent être trouvés dans le papier I.