



# Polarimétrie harmonique et spectroscopie de photoionisation attoseconde

Vincent Gruson

## ► To cite this version:

Vincent Gruson. Polarimétrie harmonique et spectroscopie de photoionisation attoseconde. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS227 . tel-01325226

**HAL Id: tel-01325226**

**<https://theses.hal.science/tel-01325226>**

Submitted on 2 Jun 2016

**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.

NNT :2015SACLS227

THÈSE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY  
PRÉPARÉE À  
L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°572  
EDOM- Ondes et Matière  
Lasers, molécules, rayonnement atmosphérique

par

VINCENT GRUSON

POLARIMÉTRIE HARMONIQUE ET SPECTROSCOPIE DE  
PHOTOIONISATION ATTOSECONDE

THÈSE PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 14 DÉCEMBRE 2015 À GIF-SUR-YVETTE

COMPOSITION DU JURY :

MME.	ANNIE KLISNICK .....	PRÉSIDENTE
M.	PIERRE AGOSTINI .....	RAPPORTEUR
M.	MICHAEL MEYER .....	RAPPORTEUR
MME.	ANNE L'HUILLIER .....	EXAMINATRICE
M.	ÉRIC MÉVEL .....	EXAMINATEUR
M.	PASCAL SALIÈRES .....	DIRECTEUR DE THÈSE

POLARIMÉTRIE HARMONIQUE ET SPECTROSCOPIE DE PHOTOIONISATION ATTOSE-  
CONDE

© 2015 Vincent Gruson  
All rights reserved  
Printed in Paris, 2015



Commissariat à l'Energie Atomique  
Direction Science de la Matière  
Institut Rayonnement Matière Saclay  
Laboratoire Interactions, Dynamique et Lasers  
Bâtiment 522  
F-91191 Gif-sur-Yvette  
France

<http://iramis.cea.fr/LIDyL/index.php>

This thesis was typeset with the  $\text{\LaTeX}$ -system and the memoir class, using a model developed by the smart people of the Atomfysik division at Lund University.

# SYNTHÈSE

---

La physique attoseconde est un domaine en pleine expansion, intrinsèquement lié au processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Cette émission, sous forme d'un train d'impulsions attosecondes ou d'une impulsion attoseconde isolée, constitue une source de lumière dans le domaine spectral extrême-UV (XUV), ultra-brève, cohérente, parfaitement synchrone du champ générateur. Elle peut servir dans des expériences résolues en temps de type pompe-sonde. Elle peut aussi être utilisée en tant que signature spectroscopique très non linéaire, fournissant une riche information sur les propriétés structurales et dynamiques des molécules du milieu générateur. Ce travail de thèse comprend deux études principales qui relèvent, respectivement, de la spectroscopie harmonique – la caractérisation complète de l'état de polarisation de l'émission harmonique de molécules en phase gazeuse –, et des études résolues en temps – la mesure des délais de photoionisation autour d'une résonance d'autoionisation dans l'hélium.

## **Caractérisation complète de l'état de polarisation de l'émission harmonique dans les molécules**

L'état de polarisation peut être caractérisé complètement à l'aide d'un polarimètre optique composé d'un déphaseur et d'un analyseur linéaire. Cependant, du fait de la faible transmission des déphaseurs XUV, le rayonnement harmonique a été caractérisé optiquement en n'utilisant qu'un analyseur linéaire, et en supposant le rayonnement complètement polarisé. Dans notre travail développé en collaboration avec l'ISMO, nous utilisons la méthode de polarimétrie moléculaire, permettant, pour la première fois, une caractérisation complète de l'état de polarisation du rayonnement harmonique incluant le signe et l'amplitude de l'ellipticité 'vraie', ainsi que le taux de dépolarisation. Cette technique est basée sur la mesure de la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire lors de l'ionisation dissociative de la molécule de NO. Nous avons caractérisé l'émission harmonique provenant de différentes configurations : les molécules d'azote alignées excitées par un champ polarisé linéairement, les molécules de  $SF_6$  excitées par un champ polarisé elliptiquement et les atomes d'argon excités par un mélange de deux couleurs polarisées circulairement en sens inverse. Dans le premier cas, nous déterminons une ellipticité 'vraie' ( $\approx 0.2$ ) plus faible que l'ellipticité apparente mesurée jusqu'à présent et d'autre part, un taux de dépolarisation significatif (20%) a été mesuré, dont nous discutons l'origine à partir de simulations faisant intervenir des inhomogénéités d'alignement. Dans le second cas, l'ellipticité 'vraie' atteint  $\approx 0.6$  et est également associée à une dépolarisation significative  $\approx 20\%$ . C'est dans le dernier cas que les ellipticités les plus élevées ( $\approx 0.9$ ) ont été observées ainsi qu'une faible dépolarisation. Notre étude permet ainsi de pousser un cran plus loin la caractérisation de l'émission harmonique polarisée elliptiquement, permettant



---

son optimisation et son utilisation notamment pour des mesures de dichroïsme circulaire XUV ultrarapide de type PECD, CDAD ou XMCD.

### **Étude résolue en temps de la photoionisation résonante dans l'hélium**

Nous avons étudié la photoionisation de l'hélium au voisinage de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  à  $60.15\text{eV}$ , excitée par une impulsion XUV accordable (produite à l'aide d'un amplificateur paramétrique optique OPA) et sondée par une impulsion laser IR en utilisant la technique RABBIT, permettant la mesure du profil résonant à deux photons. Nous montrons que cette technique d'interférométrie électronique, combinée à un spectromètre électronique de haute résolution, permet la mesure de l'amplitude et de la phase spectrales de la transition résonante à deux photons XUV+IR. IL est ainsi possible de reconstruire dans le domaine temporel, le paquet d'ondes électronique (POE) à 2 photons. Des simulations avancées effectuées par nos collaborateurs à UAM-Madrid et au LCPMR-Paris montrent que, grâce à nos conditions expérimentales, ce paquet à deux photons est une bonne image du paquet résonant à un photon. Ceci représente la première reconstruction de la dynamique temporelle d'une résonance non perturbée par le champ laser, avec une résolution attoseconde. L'étape suivante serait de résoudre angulairement, via un VMI, le POE résonant dans le domaine spectral, permettant ainsi une reconstruction 4D (temps + espace) de ce dernier. La méthode que nous avons développée ouvre donc de nouvelles perspectives pour la spectroscopie attoseconde de dynamiques résonantes dans une large gamme de systèmes atomiques, moléculaires ou solides.

# REMERCIEMENTS

---

Pour commencer, je tiens à remercier Michael Meyer ainsi que Pierre Agostini pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi qu'Annie Klisnick, Eric Mével et Anne L'Huillier, en tant qu'examinateurs du jury, pour le travail de lecture effectué ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont montré lors de la soutenance, à travers la pertinence des questions posées.

Un grand merci à Bertrand Carré, Pascal Salières et Thierry Ruchon pour m'avoir accueilli au sein du groupe Atto, pour m'avoir permis de me sentir à l'aise ainsi que pour l'encadrement au cours de ces trois années. Bertrand, ta culture générale et scientifique m'impressionneront toujours. Merci pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et surtout, merci pour toutes les soirées où tu nous as chaperonné, même lorsqu'on te prévenait à la dernière minute. Pascal, un énorme merci pour avoir été mon directeur de thèse. Merci d'avoir toujours été disponible pour mes questions (parfois stupide, je l'avoue). Merci également d'avoir toujours cru en moi, ta confiance m'a beaucoup aidé. Enfin, merci pour ton optimisme et ton enthousiasme scientifique permanent, sans lesquels nous n'aurons certainement pas accompli tout ce travail. Thierry, merci pour toute l'aide apportée, à la fois en salle de manip, sur les principes de la physique attoseconde et surtout, sur Matlab, j'ai énormément appris à tes côtés. Merci aussi pour ton humour (pas toujours) très fin et pour les nombreuses pauses clopes.

Merci au numéricien préféré du groupe Atto, Thierry Auguste, pour ta disponibilité, ton efficacité, ta perspicacité et ton art du jeu de mot subtil.

Merci à Jacqueline Bandura, Véronique Géreczy et Caroline Lebé. Merci pour toute l'aide administrative, je ne m'en serais pas sorti sans vous, ainsi que pour votre gentillesse, même lorsque je vous apportais des documents importants à la dernière minute.

Merci à Didier Guyader, André Fillon, Marc Billon, Pierre Breger, Sarah Kieffer, Gilles Le Chevallier, Sylvie Jubera, Michel Bougeard et Georges Vigneron. Vous avez tous été d'une aide incroyable et d'une disponibilité sans failles. En particulier, merci à Georges pour avoir eu la lourde tâche, en tant qu'ingénieur sécurité, d'avoir géré mon accident laser avec la sécurité du centre et la paperasse qui est arrivée avec, je te revaudrais ça. Merci également à Véronique, pour nous avoir forcé à conserver un bureau propre et ainsi, un espace de travail décent où il faisait bon vivre.

Merci à l'ensemble de l'équipe SLIC, composée de Michel Perdrix, Fabien Lepetit, Olivier Gobert, Delphine Guillaumet, Jean-François Hergott, Olivier Tcherbakoff et Pascal d'Oliveira, pour avoir fourni des photons de qualité et pour l'efficacité de vos interventions quand il y avait un problème. Les résultats

---

expérimentaux obtenus sont aussi les vôtres.

Merci à l'ensemble des thésards et postdocs : Nan Lin, Antoine Camper, Bastian Manschwetus, Manolis Skantzakis, Tahir Shaaran, Romain Géneaux, Sébastien Weber, Lou Barreau, Aura-Inès Gonzalez-Angarita, Céline Chappuis, Christina Alexandridi, Margherita Turconi ainsi que Julien Samaan, Bianca Iwan, Dominik Franz, Rémi Cassin, Quentin Ripault, Julius Huitjs, Tiia Ketola, Adrien Leblanc, Gustave Pariente, Giada Cantono, Maylis Dozières et Xieyu Na. J'ai passé de très bons moments en votre compagnie, vous avez fait de ce passage à Saclay quelque chose de fort sympathique !

Romain, collègue officiel de la pause café, merci. On s'est quand même pas mal bien marré. Merci de m'avoir transmis tes connaissances footballistiques, mais j'ai bien fait de partir, je commençais à aimer le foot. Enfin, merci pour toutes les conversations "geek" que nous avons pu avoir !

Sébastien, tu as sûrement eu un rôle décisif dans le bon déroulement de cette thèse. Tu as partagé ton enthousiasme pour la physique des champs forts via l'alignement moléculaire. Tu m'as donné goût au running et depuis, je ne peux plus m'en passer (même en période de fête, c'est pour dire !). Tu as été un peu comme un mentor et surtout, tu es devenu un ami. Merci pour tout.

Lou, tu es arrivée au milieu de cette thèse et tu y as apporté un brin de fraîcheur (et surtout de féminité dans le groupe Atto !), grâce à ta bonne humeur et ta motivation sans faille (contrairement à la mienne...) ! Je n'oublierais pas cette année et demie passée ensemble où j'ai essayé de te former, pour nous permettre ensuite de devenir le meilleur binôme du LIDyL ! Tu as eu le courage de me suivre dans mes délires loufoques et de supporter les pires groupes de métal en salle de manip. D'un autre côté, tu m'as fait découvrir la discographie d'Abba... Du haut de tes 1m60, tu fais preuve d'une détermination impressionnante : je suis sûr que tu arriveras à soulever la plaque de la table optique un jour. Merci pour tous les bons moments et pour m'avoir soutenu, ne change rien.

Merci aux autres membres du LIDyL avec qui j'ai pu interagir : Williem Boutu, Hamed Merdji, Christian Cornaggia, Marie Géléoc, Fabien Quéré, Sandrine Dobosz, Thomas Gustavsson et Philippe Martin.

Merci aux différents collaborateurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler. Tout d'abord, la fine équipe du LCPMR, composée de François Risoud, Jérémie Caillat, Richard Taïeb et Alfred Maquet. Vos connaissances en physique atomique et moléculaire m'ont été d'une grande aide. Merci à l'équipe de l'ISMO, composée de Kévin Veyrinas, Jean-Christophe Houver et Danielle Dowek, pour la fructueuse collaboration, dont les résultats représentent la majeure partie de ce manuscrit. Merci à Yann Mairesse et enfin, merci à Alvaro Jimenez-Galan, Luca Argenti et Fernando Martin de l'équipe de UAM.

Hugo et Florent, cela doit bien faire 14 ans qu'on se connaît maintenant, vous avez toujours été là, peu importe la distance, la situation. Merci d'être venus pour ma soutenance. Votre amitié m'est chère. Merci pour tout. Marie-Coralie, ton optimisme, ta curiosité, ta "boulimie de la culture" et ta folie douce sont des qualités que tu te dois de conserver ! Merci de m'avoir initié au monde du hip-hop. Ça, les nombreuses bières partagées ainsi que nos discussions sur la manière de refaire le monde m'ont bien aidé pendant ces trois (enfin, plutôt huit) années ! Merci d'avoir toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments,

---

je t'en suis très reconnaissant. Merci à Antoine, Andrea, Alexandre et Flavien pour tous les moments passés ensemble, vous êtes au top les mecs, ne changez rien ! Merci aussi à Rémi, Sophie, Grégory, Agathe, Poupette, Lucie, Hélène, Romiche et Chacha. J'aurais aimé vous voir plus souvent au cours de ces trois années : vous êtes les bienvenus au Canada ! Enfin, merci également à Claire, Clémentine, Coline, Guillaume, Jean-Christophe, Lise, Marion, Manon, Matthieu, Quentin, Thibaut, Zacharie et Zomo.

Merci à ma famille, tout d'abord Virginie, Valentin et Valérian, mes frères et soeurs, puis Reine-Marie, Jean-Luc, Sonia, Dominique, Céline et Michael. J'espère qu'un jour, je serais capable de vous expliquer concrètement ce que je fais ! Un énorme merci à mes parents, pour m'avoir toujours soutenu et m'avoir permis d'en être arrivé là aujourd'hui, vous avez contribué énormément à tout ça.

Enfin, un énorme merci à toi Amandine, je ne te remercierais jamais assez bien pour tout ce que tu as fait. Ton soutien, ta gentillesse, ton attention ainsi que ta disponibilité permanente, même lorsque j'étais chiant (et encore, c'est un euphémisme), ont été d'une aide indispensable pendant toutes ces années. Le fait d'avoir été dans la même situation a permis de mieux se comprendre. Cela aurait été beaucoup plus dur sans toi. Tu m'as également permis d'être une meilleure personne et je te dois beaucoup. Nous avons déjà vécu pas mal d'aventures ensemble, mais ce n'est que le début ! La prochaine, au Canada, commence bientôt. Encore une fois, merci pour tout.



# ACRONYMES

---

AI	AutoIonisant
ATI	Above Threshold Ionization-Ionisation au-dessus du seuil
CCD	Charge Coupled Device
CDAD	Circular Dichroism in the photoelectron Angular Distribution-Dichroïsme Circulaire de la distribution angulaire
CELIA	Centre Lasers Intenses et Applications
CHASSEUR	Combined HARmonic Spectroscopy by two-Source EUv interferometry and RABBIT
COLTRIMS	COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy
DOE	Diffractive Optical Element-Élément Optique de Diffraction
FEL	Free Electron Laser-Laser à Électrons Libres
FWHM	Full Width at Half Maximum- Largeur totale à mi-hauteur
FROG	Frequency Resolved Optical Gating
GHOE	Génération d'Harmoniques d'Ordre Elevé
GVD	Group Velocity Dispersion-Dispersion de la Vitesse de Groupe
HE-TOPAS	High Energy Tunable Optical Parametric Amplifier
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital-Orbital Moléculaire la plus Haute Occupée
IAP	Isolated Attosecond Pulse-Impulsion Attoseconde Isolée
IR	Infra-Rouge
ISMO	Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
MAMMOTH	Mixed Approches for the MeasureMent of the Total Harmonic phases-Combinaison de techniques pour la mesure de la phase harmonique complète
MBES	Magnetic Bottle Electron Spectrometer-Spectromètre électronique à Bouteille Magnétique
MCP	Micro Channel Plate-Galette de Micro Canaux
MFPAD	Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution-Distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire
MIR	Middle Infra Red-Moyen Infra Rouge
OPA	Optical Parametric Amplifier-Amplificateur Paramétrique Optique

PECD	PhotoElectron Circular Dichroism-Dichroïsme Circulaire de PhotoElectrons
PID	PhotoIonisation Dissociative
PLFA	Plateforme Laser Femtoseconde Accordable
PM	Polarimétrie Moléculaire
PO	Polarimétrie Optique
POE	Paquet d'Ondes Electronique
QRS	Quantitative ReScattering theory
RABBIT	Reconstruction of Attosecond harmonic Beating by Interference of Two-photon Transitions-Reconstruction des Battements Attosecondes par Interférence de Transition à deux photons
ROI	Region Of Interest-Région d'intérêt
SFA	Strong Field Approximation-Approximation des Champs Forts
TDSE	Time Dependent Schrödinger Equation-Équation de Schrödinger dépendant du temps
TEM	Transverse Electromagnetic Mode-Mode Electromagnétique Transverse
TSI	Two Sources Interferometry- Interférométrie à Deux Sources
VUV	Vide Ultra Violet
XUV	eXtreme Ultra Violet-Ultra-Violet eXtrême

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Outils pour la Physique Attoseconde</b>	<b>9</b>
1.1 Paquets d'ondes	10
1.1.1 Paquets d'ondes optiques : impulsions ultra brèves	11
1.1.2 Paquets d'ondes électroniques	13
1.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé	14
1.2.1 Emission harmonique microscopique : modèle semi classique en trois étapes	15
1.2.2 Modèle quantique basé sur l'Approximation des Champs Forts	20
1.2.3 Emission harmonique macroscopique et accord de phase	25
1.3 Dispositif expérimental de génération d'harmoniques d'ordre élevé	28
1.3.1 Montage conventionnel	28
1.3.2 caractérisation de l'émission harmonique	32
1.3.3 Stabilisation de la ligne	40
<b>2 Outils de caractérisation de l'état de polarisation du rayonnement</b>	<b>43</b>
2.1 Etats de polarisation de la lumière	46
2.1.1 Concepts généraux de la lumière polarisée	46
2.1.2 Quelques exemples d'états de polarisation	47
2.2 Description vectorielle de la lumière et propagation : Formalisme de Stokes-Mueller	49
2.3 Propagation de l'état de polarisation : Matrices de Mueller	51
2.4 Caractérisation expérimentale de l'état de polarisation via polarimétrie optique	52
2.4.1 Principe	52
2.4.2 Dispositif expérimental	54
2.4.3 Extraction des paramètres de l'ellipse	58
2.5 Caractérisation expérimentale de l'état de polarisation via polarimétrie moléculaire	60
2.5.1 Référentiels d'étude	62
2.5.2 Extraction des paramètres de Stokes : Mesure des distributions angulaires	64
2.5.3 Application de la polarimétrie moléculaire sur la ligne optique du laser PLFA	70
2.6 Caractérisation de la ligne optique	72
2.6.1 Principe des simulations	72
2.6.2 Résultats et comparaisons	73
2.6.3 Obtention de l'état de polarisation avant réflexion	76
<b>3 Combinaison polarimétrie-interférométrie pour l'étude de la phase harmonique</b>	<b>79</b>
3.1 GHOE à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement	79
3.2 Modulateur ultra-rapide d'ellipticité	83
3.2.1 Principe	84
3.2.2 Dispositifs expérimentaux et validation de la méthode	85



3.3	Application à la mesure de la phase des harmoniques . . . . .	90
3.3.1	Résultats obtenus dans $SF_6$ . . . . .	96
3.4	Conclusion . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Mesure complète de l'état de polarisation de l'émission harmonique</b>	<b>101</b>
4.1	Génération dans $N_2$ alignée à $+60^\circ$ . . . . .	103
4.1.1	État de l'art . . . . .	103
4.1.2	Résultats . . . . .	105
4.1.3	Origine de la dépolarisation . . . . .	119
4.1.4	Conclusions de l'étude de $N_2$ . . . . .	134
4.2	Génération dans $SF_6$ à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement . . . . .	134
4.2.1	État de l'art . . . . .	134
4.2.2	Résultats . . . . .	138
4.2.3	Conclusions de l'étude de $SF_6$ . . . . .	145
4.3	Génération à 2 couleurs en polarisation circulaire . . . . .	146
4.3.1	État de l'art . . . . .	146
4.3.2	Résultats . . . . .	150
4.4	Conclusions . . . . .	154
<b>5</b>	<b>Spectroscopie de photoionisation attoseconde près d'une résonance d'autoionisation</b>	<b>157</b>
5.1	État de l'art . . . . .	158
5.2	États autoionisants et profil de Fano . . . . .	164
5.2.1	Photoionisation résonante à un photon . . . . .	165
5.2.2	Photoionisation résonante à deux photons . . . . .	167
5.2.3	Application à la résonance $2s2p$ de l'hélium . . . . .	171
5.3	Résultats . . . . .	172
5.3.1	Extraction de la phase RABBIT . . . . .	176
5.3.2	Extraction de la phase résolue spectralement . . . . .	179
5.3.3	Reconstruction du paquet d'ondes électronique . . . . .	187
5.4	Conclusions . . . . .	194
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>197</b>
<b>A</b>	<b>Unités Atomiques</b>	<b>203</b>
<b>B</b>	<b>Matrices de Mueller et loi de Malus</b>	<b>205</b>
B.1	Matrices de Mueller de quelques composants optiques . . . . .	205
B.2	Application des matrices de Mueller . . . . .	206
<b>C</b>	<b>Alignement moléculaire</b>	<b>209</b>
C.1	Hamiltonien d'interaction . . . . .	210
C.2	Résolution quantique . . . . .	210
C.3	Observable de l'alignement et récurrence . . . . .	211
C.3.1	Théorie . . . . .	211
C.3.2	Observable expérimentale : le signal harmonique . . . . .	213
<b>D</b>	<b>Tableaux récapitulatifs des résultats du chapitre 4</b>	<b>217</b>
D.1	Génération dans $N_2$ alignée à $+60^\circ$ . . . . .	217
D.2	Génération dans $SF_6$ à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement . . . . .	219
D.2.1	Polarimétrie Optique . . . . .	219
D.2.2	Polarimétrie moléculaire . . . . .	220
D.2.3	Combinaison des résultats de polarimétrie moléculaire avec ceux de polarimétrie optique . . . . .	221
D.2.4	Combinaison des mesures de polarimétrie moléculaire . . . . .	222
	<b>Bibliographie</b>	<b>223</b>

## Publications

---

- |   |  |     |
|---|--|-----|
| I | Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV-IR pump probe experiments requiring long acquisition times | 239 |
|---|--|-----|



# INTRODUCTION

---

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre de l'interaction laser-matière. Les échanges d'énergie, d'impulsion ou de moment angulaire, entre le champ électromagnétique et la matière sous toutes ses formes, sont au cœur du monde physique. Le fort couplage lumière-matière permet, d'une part, à travers la spectroscopie, d'étudier les propriétés structurales des systèmes en phase gazeuse, liquide, solide ou plasma. Il permet, d'autre part, d'étudier des processus dynamiques – excitation électronique, mouvement nucléaire, réactivité chimique, transition de phase, etc. En exploitant la conjugaison temps-énergie, la spectroscopie a longtemps été la seule technique à fournir des informations précieuses sur les dynamiques les plus rapides. Le profil spectral, mesuré en photoémission ou en photo-absorption au voisinage d'un état excité, renseigne assez directement sur le temps caractéristique d'évolution (la durée de vie) de cet état. La spectroscopie devient cependant très difficile à mettre en œuvre, et de plus incomplète, quand l'état excité transitoire du système étudié se projette sur un très grand nombre d'états stationnaires (par exemple, dans une molécule, plusieurs continus de dissociation ou d'ionisation), les projections (coefficients complexes) ayant de plus des phases spectrales non nulles inaccessibles à la spectroscopie standard. Depuis les années 60 et l'avènement du laser, les études « en temps réel » des processus dynamiques ont pris une importance croissante : elles considèrent « globalement » l'état excité transitoire du système, correspondant à un paquet d'ondes, dont on peut suivre la trajectoire partiellement localisée dans l'espace et le temps en « sondant » le système. Les études résolues en temps complètent et approfondissent considérablement le champ ouvert par la spectroscopie. On notera que, très souvent, les études spectroscopiques et « résolues en temps » combinent mutuellement leurs schémas d'excitation et leurs techniques de détection, une autre preuve de leur richesse et de leur complémentarité. Finalement, l'interaction laser-matière – notamment en champ laser intense, soit dans des régimes fortement non linéaires – donne lieu à un grand nombre de processus spécifiques et spectaculaires, tels que l'ionisation au-dessus du seuil et la diffraction d'électrons, l'émission harmonique dans les gaz, les solides et les plasmas, l'accélération de particules chargées. Les processus en champ fort constituent en eux-mêmes un vaste domaine d'étude, aujourd'hui en plein essor auprès de grandes à très grandes installations laser (ex. le laser APOLLON). L'extension et la diversité des études qui relèvent de l'interaction lumière-matière

doivent beaucoup au développement de la technologie laser. L'avènement du laser (Maiman [145], Schawlow and Townes [203]) au début des années 1960 a permis l'essor de la spectroscopie à haute-résolution, qui a révélé systématiquement les structures rotationnelles, vibrationnelles et électroniques de molécules (Herzberg [85]). Les lasers sont également devenus très rapidement un outil idéal pour étudier "en temps réel" les processus dynamiques ultrarapides. Les énormes progrès technologiques réalisés en une quarantaine d'années ont notamment permis de réduire la durée des impulsions (Agostini and DiMauro [1]). Les premiers lasers impulsionnels produisaient des impulsions de l'ordre de la centaine de microsecondes. Quelques années plus tard, l'invention du "Q-switching" par Hellwarth [82], McClung and Hellwarth [155] a permis de diminuer la durée des impulsions de quatre ordres de grandeur, jusqu'à l'échelle de la dizaine de nanosecondes. La technique de "mode-locking" (DeMaria et al. [43]) combinée à un milieu laser à gain large-bande (ex. laser à colorant, Shank and Ippen [210]) a encore réduit la durée des impulsions de 4 ordres de grandeur, jusqu'à moins d'une picoseconde. L'échelle femtoseconde a été atteinte par Fork et al. [64], grâce au développement d'une cavité laser en anneau avec compensation de la dispersion : des impulsions de  $6\text{fs}$  ont alors été produites. Finalement, depuis une vingtaine d'années, les lasers basés sur une architecture Titane :Saphir permettent d'atteindre des durées d'impulsions proches du cycle optique, soit  $2.7\text{fs}$  à  $800\text{nm}$ .

Grâce à ces avancées technologiques, les études résolues en temps de processus dynamiques "modèles" sont possibles dans différents systèmes, via des expériences de type pompe/sonde. Dans ces expériences, la première impulsion de pompe vient exciter le système à étudier : elle crée un paquet d'ondes électronique ou nucléaire *cohérent* qui évolue ensuite librement à partir de l'instant d'excitation (c'est en tant qu'il est cohérent que le processus étudié dans une expérience pompe-sonde peut être dit « modèle », les dynamiques « naturelles » n'étant en général que partiellement cohérentes). La seconde impulsion vient sonder en temps réel la dynamique du système à différents instants. Les travaux de Zewail [262], qui réunissent de nombreuses études résolues en temps de réactions chimiques, fondent la femtochimie et ont été récompensés par un prix Nobel en 1999. Les échelles de temps pertinentes pour l'étude résolue en temps de systèmes moléculaires et de leur réactivité chimique s'étendent au-delà de l'échelle femtoseconde. Dans un système moléculaire, les atomes (noyaux) "tournent" sur une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde, vibrent sur une échelle de temps de l'ordre de plusieurs femtosecondes. Plus de mille fois plus légers que les protons, les électrons, ou paquet d'ondes électroniques, oscillent et se déplacent sur une échelle de temps attoseconde ( $10^{-18}\text{s}$ , un électron d'énergie  $1\text{eV}$  se déplace sur la distance caractéristique de  $1\text{angström}$  en une centaine d'attosecondes). Étudier « en temps réel » le mouvement des électrons dans des expériences pompe-sonde demande donc de disposer d'impulsions de lumière – plus généralement de gradients temporels – à l'échelle attoseconde, parfaitement synchronisées entre elles.

## Génération d'harmoniques d'ordre élevé

Pour produire des impulsions attosecondes, un problème technique apparaît. Dans le cas d'une impulsion de durée  $100\text{as}$ , la relation  $\Delta\omega\Delta t = 4\ln 2$  impose que le spectre ait une largeur supérieure ou égale à  $18\text{eV}$  (égale si l'impulsion est "limitée par transformée de Fourier"). Il faut alors que l'énergie centrale soit au moins de  $9\text{eV}$ , dans la région du vide ultra-violet (VUV :  $10 - 100\text{nm}$ )/extrême ultra-violet (XUV :  $1 - 100\text{nm}$ ). Une façon de produire des spectres aussi étendus repose sur la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE), en particulier dans les gaz. Ce processus fortement non linéaire est accessible uniquement grâce à l'augmentation significative de l'énergie des impulsions laser (voir la revue de Brabec and Krausz [23]), permettant d'atteindre des éclaircissements de l'ordre de  $10^{15}\text{W.cm}^{-2}$ . Dans ces conditions, le champ électrique est comparable au champ électrostatique vu par un électron en couche externe.

La GHOE dans les gaz a été découverte dans les années 80, presque simultanément par Ferray et al. [60] au CEA-Saclay et McPherson et al. [157] à l'université de Rochester. Ce processus hautement non-linéaire prend place dans l'interaction entre un champ électrique intense, en général polarisé linéairement, et un ensemble d'atomes ou de molécules en phase gazeuse. Le champ laser de génération, à la fréquence fondamentale, induit une polarisation non linéaire du gaz qui rayonne les harmoniques impaires de la fréquence fondamentale, dans le domaine XUV. Le spectre de l'émission peut s'étendre sur plusieurs dizaines ou centaines d'électron-volts, voire jusqu'à  $\text{keV}$  (Popmintchev et al. [181]). Le spectre est composé de trois parties : une région dite perturbative, où l'intensité des harmoniques produites diminue très rapidement, une région appelée "plateau" où l'intensité des harmoniques est constante et finalement la coupure, où l'intensité décroît rapidement jusqu'à extinction complète du signal. La GHOE dans les gaz peut être décrite par un modèle semi-classique dit "en trois étapes" (Corkum [40], Lewenstein et al. [133], Schafer et al. [202]) : ionisation tunnel de l'atome dans le champ laser, accélération de l'électron éjecté et recombinaison radiative de l'électron avec le coeur ionique, l'énergie en excès étant libérée sous la forme d'une impulsion de lumière attoseconde dans l'XUV. Dans un champ laser qui compte plusieurs cycles optiques, l'émission harmonique correspond à un train d'impulsions attosecondes espacées d'une demi-période optique, parfaitement synchrone avec le champ fondamental (Hentschel et al. [83], Mairesse et al. [147], Paul et al. [175], Tzallas et al. [235]). On sait également produire des impulsions attosecondes isolées par différentes techniques (Sansone et al. [198]). Les caractéristiques de l'émission XUV provenant de la GHOE ont été intensivement étudiées au cours des années 90, afin notamment d'améliorer le rendement de conversion IR/XUV. L'émission est cohérente à la fois spatialement et temporellement, au sens où la phase du champ XUV varie régulièrement dans l'espace et le temps ; elle diverge peu. Sa polarisation est, en général, déterminée par celle du champ fondamental, mais aussi par le système générateur comme nous le verrons dans notre travail.

## Physique attoseconde

Aujourd'hui, la physique attoseconde comporte deux directions majeures (Sallieres et al. [196]). La première direction, transpose les techniques de la physique femtoseconde à l'échelle de l'attoseconde. Dans un schéma pompe/sonde qui combine plusieurs types d'impulsions, les impulsions XUV attosecondes -isolées ou sous forme de train- peuvent être utilisées pour pomper ou sonder le système étudié (atomes et molécules en phase gazeuse, liquide ou solide) en l'excitant dans un état lié ou dans un continuum (ionisation, dissociation). Elles peuvent également servir de sonde, en photoémission ou en photoabsorption. Quand la sonde (ou la pompe) est du type photoémission, plusieurs techniques -RABBIT (voir ci-dessous), attosecond streaking (Itatani et al. [94]), FROG-CRAB (Mairesse and Quéré [146])- donnent accès à l'amplitude et à la phase spectrale du paquet d'ondes électroniques émis, d'où l'on peut extraire l'information sur la dynamique intra-atomique/moléculaire. Les techniques ci-dessus ont servi aux études de dynamiques attosecondes dans des systèmes variés (Calegari et al. [26], Eckle et al. [55], Mauritsson et al. [153], Sansone et al. [199], Sola et al. [215], Uiberacker et al. [236]). Dans les études résolues en temps comme dans la spectroscopie moléculaire, la technique RABBIT (Reconstruction of Attosecond Beating by Interference of Two-photon Transitions), de caractérisation en amplitude et en phase spectrale d'un paquet d'ondes électronique, joue un rôle central. Cette technique a été initialement développée pour mesurer la phase spectrale de l'émission harmonique, permettant la reconstruction dans le domaine temporel du train d'impulsions attoseconde (Paul et al. [38]). Plus généralement, elle s'étend à la caractérisation des paquets d'ondes électroniques produits dans la photoionisation à deux photons XUV-laser d'un système atomique/moléculaire en phase gazeuse. Par exemple, dans le cas de la photoémission dans un continuum "plat", *i.e* sans résonances, la technique RABBIT permet l'extraction des délais de photoémission du paquet d'ondes électroniques qui diffèrent entre deux canaux d'ionisation (Klünder et al. [113]).

La technique RABBIT peut aussi être utilisée pour étudier le "retard" à l'ionisation autour d'une résonance. Une première étude a été effectuée par Haessler et al. [76], qui ont étudié la photoionisation de la molécule de  $N_2$  près d'une résonance d'autoionisation. un déphasage de  $0.9\pi rad$  a été observé pour les électrons produits dans les canaux d'ionisation correspondant aux états  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $v' = 1$  et  $v' = 2$  de l'ion moléculaire. Cette étude a été complétée par des simulations, effectuées par Caillat et al. [25]. Les auteurs observent que la phase de l'amplitude de transition à deux photons varie significativement autour de la résonance et que la dérivée spectrale de cette phase donne un accès direct au délai de création dans le continuum du paquet d'ondes électronique résonant à 2 photons. Cependant, aucune étude expérimentale à ce jour n'a permis de mesurer la phase spectrale d'une résonance. Nous montrerons, au chapitre 5 qu'il est possible d'accéder à l'évolution de cette phase en modifiant la longueur d'onde de génération. Nous montrerons également qu'en choisissant avec précision les paramètres expérimentaux, il est possible

de mesurer complètement la variation de phase à l'aide d'une unique mesure. Plusieurs études des dynamiques associées aux résonances ont été effectuées à la fois théoriquement (Chu and Lin [37], Morishita et al. [161], Tong and Lin [230], Wickenhauser et al. [255], Zhao and Lin [264]) et expérimentalement (Gilbertson et al. [67], Mauritsson et al. [154], Ott et al. [169, 170]). Ces études ont notamment permis de remonter au temps de vie des résonances étudiées, en confirmant les résultats de la spectroscopie. Mais elles n'ont pas permis d'accéder à la dynamique d'ionisation du paquet d'ondes électronique près de la résonance non-perturbée, ce que notre étude permettra de reconstruire.

La seconde direction de la physique attoseconde, développée notamment au CEA-Saclay depuis une dizaine d'années, est appelée "spectroscopie harmonique". Comme la spectroscopie classique, linéaire ou faiblement non linéaire, la spectroscopie harmonique, fortement non linéaire, extrait l'information sur le système qui rayonne en caractérisant complètement, en amplitude, en phase et en état de polarisation, l'émission harmonique induite dans le système par une impulsion laser fondamentale. La spectroscopie harmonique peut jouer le rôle de sonde dans les études résolues en temps évoquées au paragraphe précédent (première direction), la pompe étant fournie indépendamment par une première impulsion. La spectroscopie harmonique peut également être considérée, par elle-même, comme une variante du schéma pompe-sonde, quand on veut étudier notamment les dynamiques induites par l'ionisation en champ fort. Pour mieux comprendre ce rapprochement, reprenons le modèle en trois étapes. La première étape correspond à l'impulsion de pompe qui induit l'ionisation tunnel du système. L'excursion du paquet d'ondes électronique dans le continuum peut être vue comme le délai pompe-sonde, pendant lequel le système ionisé évolue. Finalement, la recombinaison radiative du paquet d'ondes électronique avec l'ion agit comme une sonde ultra-courte. Ce schéma d'"auto-sonde" permet alors d'extraire l'information sur la structure et/ou la dynamique de l'ionisation tunnel et du système ionisé. De nombreuses études ont été effectuées dans ce schéma. Elles révèlent les dynamiques nucléaires rotationnelles (Jin et al. [101], Levesque et al. [132], Vozzi et al. [248]), vibrationnelles (Li et al. [136], Wagner et al. [250]) ou encore de dissociation (Haessler et al. [75], Tehlar et al. [227], Worner et al. [259]).

La spectroscopie harmonique permet également d'accéder à la dynamique électronique ultra-rapide, par exemple en suivant l'évolution de la structure spatiale d'une orbitale électronique de valence dans l'ion. La reconstruction d'orbitales moléculaires a été proposée initialement par Itatani et al. [95]. Elle repose sur le fait que les fonctions d'ondes électroniques des orbitales les plus hautes occupées (HOMO), impliquées dans la GHOE, sont contenues dans le dipôle de recombinaison, avec leur poids relatif. Dans le cas de petites molécules "simples" que l'on sait aligner (diatomiques), on peut alors reconstruire non seulement l'orbitale dépendant du temps dans l'ion moléculaire, mais aussi les orbitales HOMO stationnaires qui ont



été ionisées. Plusieurs expériences ont effectivement permis la reconstruction de la HOMO de  $N_2$  (Haessler et al. [77]) et  $CO_2$  (Vozzi et al. [249]) à partir de la mesure de l'amplitude et de la phase spectrale de l'émission harmonique provenant de ces molécules.

En relation avec les études résolues en temps (première direction) et la spectroscopie harmonique (seconde direction), des études récentes ont porté sur le développement et la caractérisation de sources XUV harmoniques de polarisations elliptique ou circulaire. Ces développements sont nécessaires, par exemple, pour les expériences de dichroïsme circulaire en photoémission (Powis [182]), ou encore de dichroïsme circulaire magnétique de rayons-X (Kfir et al. [112]) qui pourront être résolues en temps. Au début de cette thèse, quelques méthodes de production d'impulsions XUV ultra-brèves de polarisation elliptique, à partir de la GHOE, existaient.

Il est par exemple possible de modifier l'état de polarisation après génération, à l'aide d'un ensemble de plusieurs miroirs déphaseurs (Vodungbo et al. [246]). Cependant, l'efficacité en sortie est faible (de quelques %) à cause d'une forte absorption. L'autre méthode, plus communément utilisée, est basée sur la brisure de symétrie de la GHOE, soit par le champ fondamental, lui même polarisé elliptiquement Antoine et al. [4], soit par le système générateur (Mairesse et al. [149], Zhou et al. [267]). Dans le cas de la brisure par le champ, il a été montré que l'efficacité de génération diminuait fortement avec l'ellipticité du fondamental (Budil et al. [24]). Dans le cas de la GHOE dans l'argon, le signal est complètement éteint pour  $\epsilon = 30\%$ . De plus, le transfert d'ellipticité de l'IR vers l'XUV est linéaire et est à une pente de 1, rendant cette procédure peu attractive.

Durant cette thèse, un regain d'intérêt pour ce domaine a été observé et de nouvelles méthodes de production d'un rayonnement polarisé elliptiquement, voire quasi-circulairement, ont été développées. Ces méthodes reposent, par exemple, sur l'utilisation d'une résonance de forme dans le processus de GHOE dans un gaz de molécules de  $SF_6$  à l'aide d'un champ de génération polarisé elliptiquement (Ferré et al. [61]), permettant l'obtention d'une ellipticité de l'ordre de 80% pour l'harmonique 15 à 800nm. Il est également possible de produire un rayonnement harmonique XUV de forte ellipticité en mélangeant deux champs à 800nm et 400nm, polarisés circulairement et de sens de rotation opposés (Fleischer et al. [63], Kfir et al. [112]). Ce dispositif permet la production d'un rayonnement XUV avec une ellipticité de l'ordre de 90%. Enfin, dans un dispositif similaire, Lambert et al. [124] montre qu'en mélangeant deux champs à 800nm et 400nm polarisés linéairement et orthogonalement entre eux, il est possible de produire des harmoniques ayant une ellipticité XUV de 50% en moyenne sur l'ensemble du spectre.

Cependant, comme nous le verrons, la caractérisation de l'état de polarisation des harmoniques produites par ces différentes méthodes est incomplète. La caractérisation complète de l'état de polarisation est le sujet du chapitre 4.

## Plan de la thèse

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont commencé en octobre 2012, sous la direction de Pascal Salières. Ils comprennent deux études principales. La première étude se place dans le cadre de la spectroscopie harmonique : dans ce cadre, la caractérisation complète et la plus précise possible de l'état de polarisation des harmoniques est apparue comme une nécessité et une source précieuse d'information, encore peu explorée expérimentalement. Ces travaux font suite à une première campagne, ayant eu lieu en 2012, n'ayant pas donné de résultats définitifs, mais ayant permis de résoudre une série de problèmes expérimentaux. La deuxième étude est associée aux études résolues en temps à l'échelle attoseconde. Elle consiste en la caractérisation complète, résolue spectralement en amplitude et en phase, de la photoémission électronique au voisinage d'une résonance d'autoionisation dans des atomes en phase gazeuse.

- Dans le premier chapitre, nous rappellerons tout d'abord les outils théoriques permettant de décrire la GHOE. Ensuite, nous présenterons les outils expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.
- Dans le second chapitre, le plus technique de ce manuscrit, nous présenterons les outils nécessaires à la caractérisation de l'état de polarisation du rayonnement harmonique. Nous insisterons sur les deux techniques utilisées : la polarimétrie optique qui, dans notre cas, n'offre qu'une description incomplète de l'état de polarisation des harmoniques, puis la polarimétrie moléculaire, technique basée sur le dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires de photoionisation, et permettant une caractérisation complète de la polarisation.
- Le troisième chapitre traite d'une technique originale de modulation de l'ellipticité du champ fondamental permettant la production d'harmoniques polarisées elliptiquement. Cette technique sera appliquée à la mesure de phase de la composante majeure de l'ellipse harmonique en fonction de l'ellipticité du champ infrarouge.
- Dans le chapitre 4, le plus important de ce manuscrit, nous réexplorons les méthodes de production d'harmoniques polarisées elliptiquement, notamment celles développées par Zhou et al. [267], Ferré et al. [61] et Fleischer et al. [63]. Pour chaque méthode, nous présenterons les caractérisations de l'état de polarisation obtenues, respectivement, par polarimétrie optique et par polarimétrie moléculaire, technique mise en oeuvre dans la collaboration avec l'équipe de Danielle Doweck de l'ISMO. Parmi les informations nouvelles apportées par cette dernière technique, un taux de dépolarisation significatif, qui n'avait pas été caractérisé jusqu'à présent, est mesuré pour les différentes méthodes de génération. Son origine est discutée dans le cas de l'émission harmonique dans  $N_2$ , à partir des simulations basées sur la QRS (Quantum ReScattering theory).
- Le chapitre 5 traite de la caractérisation en amplitude et phase spectrale, de

la photoémission au voisinage de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  de l'hélium, utilisant la technique RABBIT (Paul et al. [175]). Nous montrerons que cette caractérisation spectrale donne accès à une information beaucoup plus précise sur le système. Elle permet de reconstruire le paquet d'ondes électronique dans le domaine spectral et donc dans le domaine temporel, permettant d'accéder à la dynamique électronique dans l'état résonant. Des simulations effectuées par le groupe de Fernando Martin de la "Universidad autonoma de Madrid", basées d'une part sur des calculs *ab initio* et d'autre part sur une théorie perturbative au second ordre, seront présentées.

Enfin nous concluons ce manuscrit en rappelant les principaux résultats présentés et en évoquant des perspectives de continuation et de développement de ce travail.

---

# OUTILS POUR LA PHYSIQUE ATTOSECONDE

---

Historiquement, l'émergence de la physique attoseconde dans les années 2000 est liée à l'optique non linéaire, en particulier au processus de Génération d'Harmoniques d'Ordre Élevé (GHOE) dans un gaz, observé à la fin des années 1980 (McPherson et al. [157], Ferray et al. [60]). La Génération d'Harmoniques d'Ordre élevé dans un gaz se produit dans l'interaction d'un champ laser intense focalisé et d'un milieu gazeux. Par "champ intense", on entend celui qui correspond à des éclaircissements de l'ordre de  $10^{14} \text{W/cm}^2$ . Dans la GHOE, le champ laser induit une polarisation fortement non linéaire des atomes ou des molécules, qui rayonnent les harmoniques – en général d'ordre impair dans un milieu isotrope –, du champ fondamental. Le spectre du rayonnement émis se présente donc sous la forme d'un peigne des fréquences multiples impaires de la fréquence du laser de génération. Ce spectre comporte 3 parties (Fig. 1.1) : une décroissance rapide de l'amplitude des toutes premières harmoniques associée un régime d'interaction perturbatif, suivie d'un plateau où l'efficacité de génération est constante, finalement de la coupure (*cut-off*) où l'amplitude du signal décroît de nouveau rapidement. Cette coupure se situe généralement dans la région de l'extrême ultra-violet (XUV) pouvant atteindre des énergies de quelques centaines d'eV (L'Huillier and Balcou [134], Chang et al. [32], Popmintchev et al. [181]).

En plus d'être étendue spectralement, l'émission harmonique est cohérente spatialement et temporellement (Zerne et al. [261], Salières et al. [194]). Une caractérisation théorique et expérimentale poussée a alors été effectuée au cours des 30 dernières années. C'est ce que nous résumons dans ce chapitre. La première section traitera de la notion de paquet d'ondes optiques (impulsions ultra-brèves) et électroniques. En deuxième lieu, nous développerons le modèle dit "semi-classique en trois étapes" de la génération d'harmoniques d'ordre élevé à l'échelle microscopique, par un atome ou une molécule isolée. Cette description, bien que très simplifiée, permet la compréhension du processus et donne les ordres de grandeurs corrects. Dans la troisième section, après le modèle classique, nous développerons une approche quantique basée sur l'approximation en champ fort qui viendra affi-

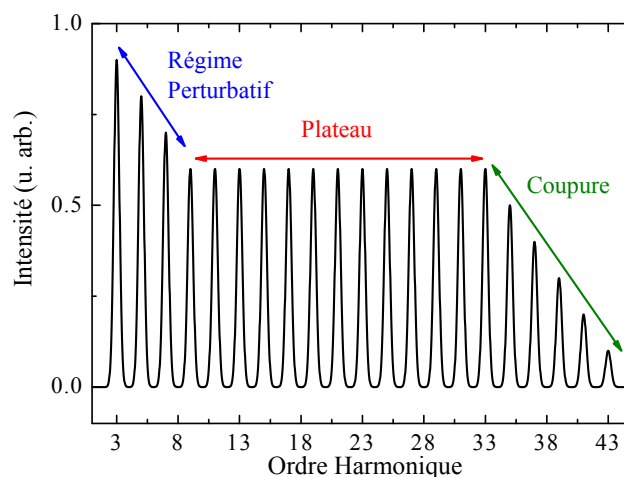


FIGURE 1.1 – Spectre typique obtenu par génération d'harmoniques d'ordre élevé : décroissance rapide pour les toutes premières harmoniques, suivi d'un plateau où l'efficacité est constante et qui se termine par une coupure, où l'efficacité diminue rapidement.

ner les résultats obtenus classiquement. Une fois que la génération d'harmoniques dans le cas d'atomes isolés sera explicitée, on s'intéressera aux effets collectifs dans le milieu de génération et à la réponse macroscopique associée.

Enfin, nous présenterons le dispositif expérimental de génération et les outils de caractérisation de l'émission harmonique. Nous détaillerons en particulier deux techniques qui jouent un rôle central dans notre travail expérimental, la technique RABBIT (*Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions*) permettant d'extraire la phase spectrale de l'émission, ainsi que la TSI (Interférométrie à Deux Sources - *Two Sources Interferometry*) donnant accès à la phase de l'émission harmonique en fonction de paramètres tels que la direction d'alignement des molécules, ou encore l'ellipticité du champ de génération.

## 1.1 Paquets d'ondes

La mécanique quantique nous enseigne qu'un objet quantique a une structure ondulatoire, qui en est l'aspect le plus fondamental. La définition d'une onde est souvent associée à la notion d'onde plane monochromatique, ayant une étendue infinie dans l'espace et le temps et dont la dynamique peut être décrite par les équations de Maxwell (onde électromagnétique) ou par l'équation de Schrödinger (onde électronique). Théoriquement, cette description permet d'accéder rapidement à de nombreuses propriétés telle que l'énergie ou la longueur d'onde.

Cependant, elle ne rend pas compte des « objets quantiques » réels qui sont, en général, localisés dans l'espace et finis dans le temps, et qui n'ont pas une énergie bien définie. Une meilleure description d'un objet quantique utilise une superposi-

tion d'ondes ou un « paquet d'ondes ». Un tel paquet d'onde peut être vu comme une combinaison linéaire d'ondes planes progressives monochromatiques de pulsations  $\omega$  et d'énergie  $E$  différentes, qui donnera une fonction d'onde non-nulle localement en espace et en temps et nulle ailleurs [Atkins and Friedman [7]]. La fonction d'onde est définie comme :

$$\Psi(x,t) = \int g(\omega) \Psi_\omega(x,t) d\omega \quad (1.1)$$

où  $\Psi_\omega(x,t) = A(x,t) e^{ikx} e^{-iE_\omega t/\hbar}$  est une composante onde plane monochromatique d'énergie  $E_\omega$ ,  $g(\omega)$  est une fonction continue qui définit la forme du paquet d'ondes. Ici, nous nous limiterons aux cas de paquets d'ondes optiques et de paquets d'ondes électroniques et nous verrons que les caractéristiques de l'un s'appliquent à l'autre.

### 1.1.1 Paquets d'ondes optiques : impulsions ultra brèves

L'évolution temporelle et spatiale du champ électrique  $E(\vec{r},t)$  dans un milieu non magnétique peut être décrite par l'équation de d'Alembert :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.2)$$

où  $\Delta$  est l'opérateur Laplacien et  $v$  la vitesse de propagation dans le milieu définie telle que  $\epsilon\mu v^2 = 1$ , avec  $\epsilon$  la permittivité électrique du milieu et  $\mu$  la perméabilité magnétique. La solution de 1.2 dans le cas 1D d'une onde se propageant suivant  $\hat{e}_x$  est de la forme :

$$E(x,t) = A e^{i[k(\omega)x - \omega t]} \hat{e}_z \quad (1.3)$$

avec  $A$  l'amplitude du champ électrique,  $\hat{e}_z$  le vecteur unité dans la direction  $z$  et  $k(\omega)$  correspond au nombre d'onde dépendant de la pulsation  $\omega$ , défini par la relation de dispersion du milieu  $k(\omega) = n(\omega)\omega/c$ , avec  $n(\omega)$  l'indice de réfraction du milieu.

Construisons le paquet d'ondes optiques, en utilisant une fonction gaussienne pour définir la forme spectrale du paquet d'ondes, de fréquence centrale  $\omega_0$  et de largeur totale à mi-hauteur  $\Delta\Omega$  en intensité. On a alors :

$$g(\omega) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta\Omega} e^{-2\ln 2 \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\Omega} \right)^2} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{E}(x,t) = \hat{e}_z \int g(\omega) A e^{i[k(\omega)x - \omega t]} d\omega. \quad (1.5)$$

L'équation 1.5 correspond également à une gaussienne dans le domaine temporel, qui dans le cas d'une impulsion limitée par transformée de Fourier, est de la forme  $A(x=0,t) = A_0 e^{-2\ln 2 \left( \frac{t}{\Delta T_0} \right)^2}$ , avec  $A_0$  l'amplitude de l'enveloppe et  $\Delta T_0$  la largeur à mi-hauteur (FWHM) en intensité ( $I(t) = |A(t)|^2$ ). La largeur temporelle

$\Delta T_0$  est liée à la largeur spectrale  $\Delta\Omega$  par la relation  $\Delta T_0 = \frac{4\ln 2}{\Delta\Omega}$ . Dans le cas d'un milieu dispersif, la relation entre largeurs temporelle  $\Delta T$  et spectrale  $\Delta\Omega$  dépend de la propagation.

Dans le vide,  $n(\omega) = 1$ , la relation de dispersion est donc donnée par  $k(\omega) = \omega/c$  et évolue linéairement avec  $\omega$ . Dans des milieux tels que l'air, l'eau ou n'importe quel milieu optique, des effets de dispersion apparaissent, amenant une déformation de l'impulsion. Lorsque la variation de l'indice de réfraction du milieu avec la pulsation est faible, on peut effectuer un développement limité du vecteur d'onde  $k(\omega)$  et de la phase spectrale  $\phi(\omega) = k(\omega)x$  au voisinage de la pulsation centrale  $\omega_0$  de l'impulsion :

$$k(\omega) = k(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\omega_0} + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 \left. \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0} + \dots \quad (1.6)$$

et :

$$\phi(\omega) = \phi^{(0)} + \phi^{(1)} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \phi^{(2)} (\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (1.7)$$

avec  $\phi^{(n)} = \left. \frac{\partial^n \phi}{\partial \omega^n} \right|_{\omega_0}$ .

La phase spectrale de l'impulsion introduit des modifications directes sur le champ électrique dans le domaine temporel. Pour chaque terme du développement limité de la phase spectrale, nous allons voir quel est l'impact sur le profil temporel de l'impulsion ultra-courte :

- **Ordre 0** : le terme  $\phi^{(0)}x$  est lié à la vitesse de phase  $v_\phi = \frac{\omega}{k_0}$  de la composante centrale de l'impulsion. La durée et la forme de l'impulsion ne sont pas modifiées. Seul un décalage de l'oscillation du champ électrique sous l'enveloppe apparaît. En prenant en compte cet effet, le champ électrique devient :

$$E(x, t) = A_0 e^{-2\ln 2 \left( \frac{t}{\Delta T_0} \right)^2} e^{ik(\omega_0)[x - v_\phi t]} \hat{e}_z \quad (1.8)$$

- **Ordre 1** : Le terme de phase spectrale linéaire en pulsation  $\phi^{(1)} = x \left( \frac{\partial \omega}{\partial k} \right)^{-1} = \frac{x}{v_g}$  est appelé délai de groupe. Il correspond à un décalage dans le temps de l'impulsion sans modification de son profil temporel. Le champ électrique s'écrit alors :

$$E(x, t) = A_0 e^{-2\ln 2 \left( \frac{t - \phi^{(1)}}{\Delta T_0} \right)^2} e^{ik(\omega_0)[x - v_\phi t]} \hat{e}_z \quad (1.9)$$

Dans les deux cas ci-dessus, la largeur temporelle est liée à la largeur spectrale par la relation  $\Delta T_0 = \frac{4\ln 2}{\Delta\Omega}$ .

- **Ordre 2** : Le terme  $\phi^{(2)}$  correspond à la dispersion de la vitesse de groupe (GVD en anglais pour Group Velocity Dispersion). Du fait de la dépendance de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  avec la pulsation, le retard de groupe est linéaire avec la fréquence et les composantes spectrales arrivent les unes après

les autres. Ce terme est responsable de l'élargissement symétrique de l'impulsion dans le domaine temporel lors de sa propagation dans des milieux dispersifs. Dans notre cas, cet élargissement s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta T = \Delta T_0 \sqrt{1 + \frac{16(\ln 2)^2 (\phi^{(2)})^2}{\Delta T_0^4}} \quad (1.10)$$

La GVD provoque également la modulation quadratique de la phase temporelle. Cette modulation est caractérisée par la fréquence instantanée  $\omega(t) = -\frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$  et par la dérive de fréquence (*chirp*),  $\alpha(t) = \frac{\partial^2 \phi(t)}{\partial t^2}$ . Une GVD positive entraînera un décalage des fréquences vers le rouge sur le front montant de l'impulsion et un décalage vers le bleu sur le front descendant. L'effet inverse est observé pour une GVD négative.

### 1.1.2 Paquets d'ondes électroniques

Les propriétés quantiques des électrons sont décrites par l'équation de Schrödinger dépendant du temps (TDSE pour *Time Dependant Schrödinger Equation*). Pour mieux saisir le principe de paquet d'ondes électroniques, on peut s'intéresser au cas d'un électron libre (pas de potentiel affectant la dynamique électronique). Dans ce cas, la TDSE s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi(\vec{r}, t) \quad (1.11)$$

avec  $\hbar$  la constante de Planck,  $m_e$  la masse de l'électron et  $e$  sa charge.

En ne considérant qu'une seule dimension spatiale, la résolution de cette équation donne :

$$\psi(x, t) = e^{i[k(\omega)x - \omega t]} \quad (1.12)$$

avec  $k(\omega) = \sqrt{\frac{2m_e\omega}{\hbar}}$ . On peut noter que  $k(\omega)$  évolue non linéairement avec la pulsation, la fonction d'onde électronique va donc s'étendre spatialement et temporellement lors de sa propagation, même dans le vide. Les différentes composantes du paquet d'ondes vont se propager avec une vitesse de groupe  $v_g = \frac{\hbar k}{m_e}$ . Les composantes de haute énergie se propageront plus rapidement que les composantes de basse énergie, amenant un élargissement temporel. De l'autre côté, chaque composante  $k$  va acquérir un délai de groupe  $x\sqrt{\frac{m_e}{2\hbar\omega}}$ .

En conclusion de cette section, on a vu que la notion de paquet d'ondes s'applique aussi bien aux impulsions ultra-brèves qu'aux paquets d'ondes électroniques. Ils partagent les mêmes propriétés (vitesse de phase, vitesse de groupe, dispersion de la vitesse de groupe,...) qui ont pu être introduites pour les impulsions ultra-brèves. La notion de délai de groupe du paquet d'ondes électroniques sera de nouveau évoquée et étudiée au chapitre 5, où on s'intéressera à la caractérisation en phase et en amplitude du paquet d'ondes électronique.



## 1.2 Génération d'harmoniques d'ordre élevé

En théorie, l'évolution de tout système quantique non relativiste peut être décrite par la TDSE. Dans le cas d'un gaz d'atomes soumis à un fort champ laser, la fonction d'onde 3D dépendante du temps  $\psi(\vec{r}, t)$  est solution de cette équation :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_0(\vec{r}) + e\vec{r} \cdot \vec{E}(t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (1.13)$$

$V_0(\vec{r})$  est le potentiel statique intra-atomique/moléculaire et  $e\vec{r} \cdot \vec{E}(t)$  est le terme décrivant l'interaction dipolaire entre l'atome et le champ en jauge longueur. En champ fort (éclairage de l'ordre de  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ ), la fonction d'onde électronique est fortement déformée par le champ laser dont l'action est comparable à celle du potentiel statique  $V_0(\vec{r})$ . Le terme d'interaction laser-atome  $e\vec{r} \cdot \vec{E}(t)$  ne peut donc pas être négligé (Kulander and Shore [120], Krause et al. [117]).

L'équation 1.13 peut être résolue numériquement, mais peut devenir extrêmement compliquée dans le cas de systèmes multi-électroniques, bien qu'il y ait déjà eu des tentatives de résolution dans le cadre de la génération d'harmoniques d'ordre élevé (GHOE) (Patchkovskii et al. [173], Patchkovskii et al. [174] ou Santra and Gordon [200]). On privilégiera plutôt une approche à un seul électron actif, où on ne considérera qu'un seul électron du cortège (provenant généralement de l'orbitale la plus haute occupée) soumis au champ laser (Kulander et al. [121]). Cette approximation à un seul électron a été la base de modèles permettant la description de la GHOE qui seront décrits dans les sections 1.2.1 et 1.2.2.

### Calcul du spectre harmonique

Le spectre complexe XUV  $\epsilon_{XUV}(\omega)$  rayonné par un atome ou une molécule unique est donné par la transformée de Fourier  $\mathcal{F}_{t \rightarrow \omega}$  de l'accélération du dipôle  $\hat{\mathbf{a}} = -\nabla_r V(\mathbf{r})$  (forme accélération) :

$$\epsilon_{XUV}(\omega) = \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{a}} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle], \quad (1.14)$$

À l'aide du théorème d'Ehrenfest, on peut remplacer  $\langle \hat{\mathbf{a}} \rangle$  par  $d/dt \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$  (forme vitesse), où  $\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla_r$ . De la même manière,  $\hat{\mathbf{a}}$  peut être remplacé par  $\frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle$  avec  $\hat{\mathbf{r}}$  l'opérateur moment dipolaire en forme longueur. En fonction de la forme choisie, on peut alors calculer le spectre complexe XUV :

$$\epsilon_{XUV}(\omega) = \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} \left[ \frac{d^2}{dt^2} \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{r}} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \right] = -\omega^2 \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{r}} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle] \quad (1.15)$$

$$\epsilon_{XUV}(\omega) = \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} \left[ \frac{d}{dt} \langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{p}} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle \right] = i\omega \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [\langle \psi(\mathbf{r}, t) | \hat{\mathbf{p}} | \psi(\mathbf{r}, t) \rangle] \quad (1.16)$$

Dans le cas où  $\psi$  est la fonction d'onde exacte, les expressions 1.15 et 1.16 sont rigoureusement équivalentes. Cependant, suite aux différentes approximations effectuées, les résultats en forme longueur (Eq. 1.15) et vitesse (Eq. 1.16) montrent des différences. Le débat sur le meilleur choix de forme est toujours en cours (Han and Madsen [79], Bandrauk et al. [13]). Tout notre travail est en forme longueur. Gordon and Kärtner [69] affirment que la forme longueur doit être privilégiée tandis que Chirilă and Lein [36] privilégient la forme vitesse. La comparaison des calculs avec l'émission harmonique macroscopique mesurée tend à favoriser la forme vitesse (Baggesen and Madsen [10]).

### 1.2.1 Emission harmonique microscopique : modèle semi classique en trois étapes

Le modèle à 3 étapes est basé sur une description semi-classique de l'interaction entre un atome et un champ laser très intense (1993, Corkum [40], Schafer et al. [202]). Nous résumons chacune de ces étapes :

- Le champ électrique appliqué est tel que la barrière de potentiel coulombienne est abaissée, permettant à un électron de quitter la région de coeur par effet tunnel.
- L'électron libéré est ensuite accéléré par le champ laser, gagnant de l'énergie cinétique. Lorsque le champ électrique associé au laser change de signe et selon la phase de l'électron à l'instant de l'ionisation, l'électron est rappelé vers l'ion parent.
- L'électron a une probabilité de se recombiner avec l'ion parent. L'excédent d'énergie cinétique accumulé lors de l'accélération dans le continuum est converti en un photon dans l'extrême ultraviolet (XUV).

Ce modèle est semi-classique car l'électron est d'abord traité quantiquement lors de l'étape d'ionisation. Puis, la dynamique de l'électron dans le continuum, gouvernée par le champ laser, est traitée classiquement. On s'intéressera plus précisément à chacune des trois étapes.

#### Ionisation tunnel

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 de potentiel coulombien attracteur  $V_0(x) = -Z_{eff}/x$  (exprimé en unité atomique) où  $Z_{eff}$  est la charge nucléaire effective. Si on soumet l'atome à un champ électrique intense  $\vec{E} = E_0 \cos(w_0 t) \hat{e}_x$  polarisé linéairement, le potentiel devient :

$$V(x, t) = V_0(x) + xE(t) \quad (1.17)$$

Lorsque l'énergie du dipôle devient comparable au potentiel coulombien, la barrière de potentiel commence à s'abaisser et l'ionisation tunnel peut avoir lieu (voir

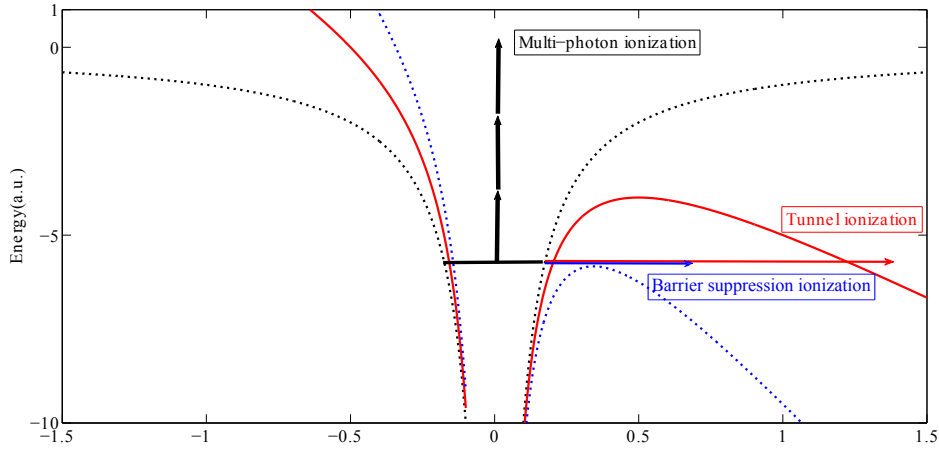


FIGURE 1.2 – Différents schémas d'ionisation. La ligne horizontale correspond à l'état fondamental. Lorsque le champ électrique est négligeable par rapport au potentiel électrostatique, l'ionisation multi-photonique est favorisée (courbe noire en pointillés). Lorsque l'éclairement laser augmente, la barrière de potentiel Coulombienne est abaissée, permettant l'ionisation tunnel, comme indiqué sur la courbe rouge. Si on augmente encore l'éclairement laser, la barrière de potentiel est supprimée et on se retrouve dans le cas de l'ionisation au dessus de la barrière (BSI pour Barrier Suppresion Ionization, voir courbe bleue).

Fig. 1.2). Dans ce cas, le paquet d'ondes électronique a une probabilité non nulle de passer par effet tunnel à travers la barrière qui ne pourrait pas être traversée classiquement. L'ionisation tunnel dépend de la hauteur et largeur de la barrière et du temps pendant lequel cette barrière est abaissée. En augmentant encore l'intensité du champ électrique, on supprime complètement la barrière de potentiel, libérant complètement l'électron. Ce processus est appelé ionisation au dessus de la barrière (Augst et al. [8]). Pour caractériser cette limite, on définit un éclairement de suppression de barrière  $I_{BS} = E_{BS}^2 c / (8\pi)$  en calculant la position  $z_0$  pour laquelle le potentiel passe par un maximum. Cette position est donnée en résolvant  $V'(x_0) = 0$ , on trouve alors  $x_0 = \sqrt{\frac{Z_{eff}}{E_{BS}}}$ . Dans ce cas,  $V(x_0) = -I_p = -2\sqrt{\frac{E_{BS}}{Z_{eff}}}$  et on peut déterminer l'éclairement de suppression de barrière :

$$E_{BS} = \frac{I_p^2}{4Z_{eff}}, \quad I_{BS} = \frac{I_p^4}{128\pi Z_{eff}^2}, \quad I_{BS}[W/cm^2] = 4 \times 10^9 \frac{I_p^4[eV]}{Z_{eff}^2}. \quad (1.18)$$

On trouvera les éclairements de suppression de barrière pour quelques atomes et molécules dans le tableau 1.1, en prenant  $Z_{eff} = 1$ . Les valeurs calculées permettent d'estimer les éclairements nécessaires pour la GHOE. On note que plus  $I_p$  est important, plus l'éclairement de suppression est élevé. Cela veut dire qu'il faut un éclairement laser élevé pour la GHOE, en particulier lorsqu'on veut générer dans l'Hélium ou le Néon.

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
N2	15.58	2.36

TABLE 1.1 – Potentiel d’ionisation et éclairement de suppression de barrière pour différents gaz.

Cette image quasi-statique doit être complétée par un aspect dynamique associé au cas d’un champ laser oscillant, car l’ionisation tunnel dépend aussi du temps pendant lequel la barrière est abaissée. Pour rendre compte de cette dynamique, on utilise le paramètre de Keldysh [111], permettant de déterminer le régime d’ionisation dans lequel le système se trouve, dont l’expression est donnée par :

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \omega_0 \sqrt{\frac{2I_p}{I}} = 4\pi \frac{T_{tunnel}}{T_0} \quad (1.19)$$

où  $I = E^2 c / 8\pi$  est l’éclairement laser,  $T_{tunnel} = \frac{I_p}{E\sqrt{2I_p}}$  est le temps que l’électron met pour passer par effet tunnel à travers la barrière et  $T_0 = 2\pi/\omega_0$  correspond à la période du champ.  $U_p$  est le potentiel pondéromoteur, c’est-à-dire l’énergie cinétique moyenne acquise par un électron initialement au repos et oscillant dans un champ électromagnétique, défini par :

$$U_p = E^2 / 4\omega_0^2 \text{ (u.a)} \quad (U_p = e^2 E^2 / 4m_e \omega_0^2 \text{ en unité S.I}) \quad (1.20)$$

$$U_p[eV] = 9.33 I [10^{14} W/cm^2] \lambda^2 [\mu m^2] \quad (1.21)$$

$e$  étant la charge de l’électron,  $m_e$  sa masse. Le paramètre  $\gamma$  correspond au rapport entre le temps de *tunneling* et la période de l’oscillation. Quand  $\gamma \ll 1$ , l’ionisation tunnel est prédominante ; ceci correspond au cas où le laser est suffisamment intense par rapport à  $I_{BS}$ . Dans le cas inverse où  $\gamma \gg 1$ , on se trouve dans un régime d’ionisation multiphotonique. Dans le cadre de la GHOE, des sources lasers à 800nm avec des éclairements de l’ordre de  $10^{14} W/cm^2$  sont généralement utilisées, correspondant à une valeur de  $\gamma \leq 1$ , soit au régime d’ionisation tunnel.

### Accélération

Après le processus d’ionisation tunnel, l’électron se retrouve dans le continuum, accéléré par le champ laser qui est polarisé linéairement. La dynamique de l’électron peut être étudiée classiquement en négligeant le potentiel d’interaction  $V_0(x)$ . L’équation du mouvement s’écrit alors :

$$m\ddot{x} = -eE_0 \cos(w_0 t) \quad (1.22)$$

En intégrant cette équation par rapport au temps et en considérant que la "naissance" de l'électron dans le continuum se produit au temps  $t_i$  tel que  $x(t_i) = 0$  ( $x = 0$  correspond à la position de l'atome, par souci de simplicité) et  $v(t_i) = 0$  (l'électron a une vitesse nulle après l'ionisation), on peut suivre sa vitesse et sa trajectoire, données respectivement par les équations 1.23 et 1.24.

$$v_x = \frac{eE_0}{m\omega_0} [\sin(w_0 t) - \sin(w_0 t_i)] \quad (1.23)$$

$$x = \frac{eE_0}{m\omega_0^2} [\cos(w_0 t) - \cos(w_0 t_i)] - \frac{eE_0}{m\omega_0} \sin(w_0 t_i)(t - t_i) \quad (1.24)$$

À partir de l'équation 1.24, on obtient les trajectoires de l'électron correspondant à différents temps d'ionisation, comme cela est montré sur la Figure 1.3. Pour les temps d'ionisations tels que  $w_0 t_i \in [0, \pi/2]$  et  $[\pi, 3\pi/2]$ , l'électron suit une trajectoire fermée et repasse par l'origine. Pour  $w_0 t_i \in [\pi/2, \pi]$  et  $[3\pi/2, 2\pi]$ , l'électron dérive et ne revient pas vers l'ion parent. On peut aussi noter que certaines trajectoires rendent possibles plusieurs recombinaisons à l'origine. Cependant, l'élargissement du paquet d'ondes électronique est tel que la probabilité de recombinaison diminue drastiquement avec le temps. De plus, les effets macroscopiques et notamment l'accord de phase viennent diminuer la contribution de ces trajectoires électroniques : dans la suite, on ne considérera que la première recollision.

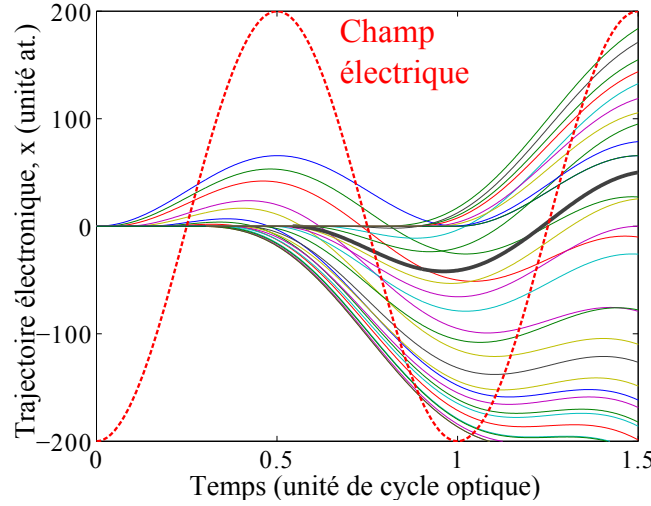


FIGURE 1.3 – Trajectoires électroniques après ionisation calculées pour différents temps d'ionisation. Le champ laser (courbe rouge en pointillés) a une longueur d'onde de 800nm et une intensité de  $2.5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ .

## Recombinaison

La dernière étape consiste en la recombinaison "radiative" de l'électron avec l'ion parent, convertissant l'énergie cinétique  $E_c$  du paquet d'ondes électronique en un photon de haute énergie  $\hbar\omega = I_p + E_c$  (photon unique dans un état quantique "large bande"). À la recombinaison, on associe un temps de recombinaison  $t_r$ , obtenu en fonction du temps d'ionisation  $t_i$  en résolvant l'équation  $x(t) = 0$  à partir de l'équation 1.24. Ce temps de recombinaison  $t_r$  permet de remonter à l'énergie  $E_c = mv(t_r)^2/2$ . La Figure 1.4 permet d'observer l'évolution de  $E_c$  en fonction du temps, pour différents couples  $(t_i, t_r)$ . Cette courbe permet d'extraire l'énergie maximale qu'un électron, et donc un photon peut avoir :

$$(\hbar\omega)_{max} = I_p + 3.17U_p \quad (1.25)$$

Cette loi dite de "coupure" a d'abord été déterminée empiriquement par Krause et al. [117]. L'expression 1.25 de l'énergie maximale, aussi appelé énergie de coupure, indique que l'étendue du spectre GHOE dépend du milieu ( $I_p$ ) mais aussi de l'éclairement et de la longueur d'onde du laser via  $U_p \propto I\lambda^2$ . En augmentant l'éclairement, on décale la position de la coupure ; cependant, on est rapidement limité par l'éclairement  $I_{sat}$  de saturation de l'ionisation du milieu. On privilégiera alors l'augmentation de la longueur d'onde vers le moyen InfraRouge (midIR), offrant plus de flexibilité et dont l'efficacité a déjà été montrée (Popmintchev et al. [181]) en utilisant une source laser à  $3.9\mu m$  permettant de décaler la position de la coupure jusqu'à  $1.6keV$ . Cependant, cette augmentation de la largeur du spectre s'accompagne d'une diminution de l'efficacité de génération. En augmentant la longueur d'onde, on augmente le temps que passe l'électron dans le continuum. Le paquet d'ondes associé va donc s'étaler spatialement, diminuant ainsi l'efficacité de recombinaison. La dépendance en  $\lambda$  de l'efficacité de génération n'est pas encore totalement caractérisée, mais les différentes simulations/expériences indiquent une évolution en  $\lambda^{-(5-9)}$  (Shan and Chang [209], Tate et al. [226], Popmintchev et al. [179], Shiner et al. [211]). En optimisant l'accord de phase, il est possible de tendre vers une dépendance en  $\lambda^{-2}$  (Popmintchev et al. [180]).

La Figure 1.4 permet d'observer qu'il existe deux couples  $(t_i, t_r)$  correspondant à deux trajectoires différentes amenant à la même énergie cinétique. Ces trajectoires sont appelées, respectivement, trajectoire courte et trajectoire longue. La première correspond à des temps de propagation courts dans le continuum, qui augmente avec l'ordre harmonique. La seconde correspond au cas où l'électron est ionisé près du maximum du champ électrique et a un temps de propagation qui diminue avec l'ordre harmonique.

On comprend alors que les différents photons harmoniques sont émis à des instants différents. Dans le plateau, l'instant de recombinaison et donc d'émission, varie linéairement avec l'énergie (le signe de la pente dépend du type de trajectoire). Cela correspond à une dispersion de la vitesse de groupe constante (GDD-

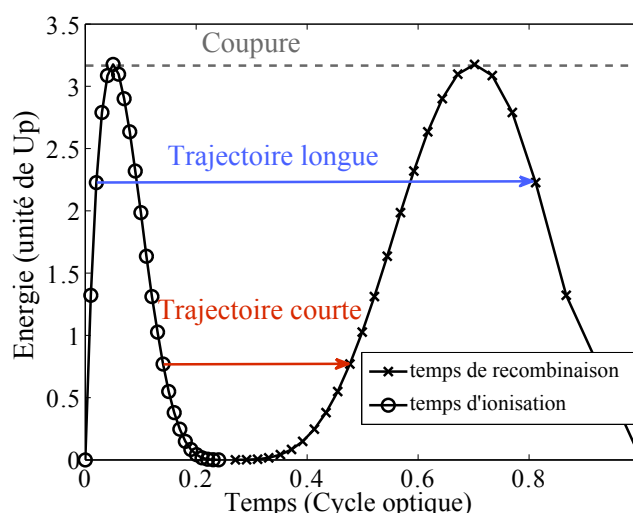


FIGURE 1.4 – Calcul des temps d’ionisation et de recombinaison à l’aide du modèle semi-classique en fonction de l’énergie de recollision. Simulation effectuée en considérant un laser à  $800\text{nm}$  avec un éclairement  $I = 2.5 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ . Deux exemples de trajectoires courte(rouge) et longue (bleu) sont donnés. La position de la coupure est donnée par la courbe en pointillé grise.

Group Delay Dispersion), ou dérive de fréquence dans le domaine temporel. Les trajectoires courtes ont une dérive de fréquence positive tandis que les trajectoires longues ont une dérive de fréquence négative. De ce fait, le train d’impulsions attoseconde associé (même restreint à une seule famille de trajectoires) n’est pas limité par Transformée de Fourier.

Finalement, d’après le modèle en 3 étapes, le processus de recollision et l’émission attoseconde se répètent à chaque demi-période du laser de génération. Dans le domaine temporel, l’émission forme un train d’impulsions attoseconde avec une enveloppe femtoseconde. Dans le domaine spectral, elle correspond à un peigne de fréquences composé d’harmoniques impaires de la fréquence du laser générateur.

## 1.2.2 Modèle quantique basé sur l'Approximation des Champs Forts

Bien que le modèle en trois étapes donne une vision très intuitive de la GHOE, il ne permet pas de prendre en compte tous les effets quantiques associés. Pour cela, il faudrait résoudre la TDSE 1.13 pour un atome en champ fort. Cependant nous avons vu précédemment que sa résolution pouvait très rapidement devenir compliquée. En 1994, une théorie complètement quantique a été développée par Lewenstein et al. [133]. Cette théorie prend en compte les effets de diffusions du paquet d’ondes électronique lors de la propagation dans le champ et les effets quantiques associés à l’ionisation tunnel. Cette approche est basée sur l’approximation des champs forts (SFA pour Strong Field Approximation), qui fait les

simplications suivantes :

- (i) Parmi tous les états électroniques possibles, on ne prendra en compte que l'état fondamental
- (ii) La déplétion de l'état fondamental est négligée
- (iii) l'électron éjecté est considéré comme un électron libre, l'influence du potentiel coulombien est négligée ( $U_p \gg I_p$ )

À partir de ces approximations, la fonction d'onde dépendante du temps peut être écrite comme une superposition de l'état fondamental  $|0\rangle$  et des états du continuum  $|\mathbf{v}\rangle$  de vitesse  $\mathbf{v}$ .

$$|\Psi(t)\rangle = e^{iI_p t} \left( \mathbf{a}(t) |0\rangle + \int d^3\mathbf{v} \mathbf{b}(\mathbf{v}, t) |\mathbf{v}\rangle \right) \quad (1.26)$$

Ici,  $\mathbf{a}(t) \approx 1$  est l'amplitude complexe de l'état fondamental et  $\mathbf{b}(\mathbf{v}, t)$  est l'amplitude complexe dépendante du temps correspondant aux états du continuum de vitesse  $\mathbf{v}$ . On peut alors résoudre la TDSE donnée par 1.13 et exprimer  $\mathbf{b}(\mathbf{v}, t)$  :

$$\mathbf{b}(\mathbf{v}, t) = i \int_0^t dt' \mathbf{E}(t') d_x(\mathbf{v} + \mathbf{A}(t) - \mathbf{A}(t')) \exp \left\{ -i \int_{t'}^t dt'' \left[ (\mathbf{v} + \mathbf{A}(t) - \mathbf{A}(t''))^2 / 2 + I_p \right] \right\} \quad (1.27)$$

avec  $\mathbf{A}(t) = (-\frac{E}{\omega} \sin(\omega t), 0, 0)$  le potentiel vecteur du champ électrique. En utilisant les équations 1.26 et 1.27, on peut calculer le moment dipolaire non-linéaire  $d(t) = \langle \Psi(t) | x | \Psi(t) \rangle$  en négligeant les transitions continuum-continuum qui ne participent pas à l'émission harmonique :

$$d(t) = i \int_{-\infty}^t dt_i \int d^3\mathbf{p} \mathbf{E}(t_i) d_x[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)] \exp[-iS(\mathbf{p}, t, t_i)] d_x^*[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] + c.c \quad (1.28)$$

où  $\mathbf{p} = \mathbf{v} - \mathbf{A}(t)$  est le moment canonique de l'électron dans le champ laser,  $S(\mathbf{p}, t, t_i)$  est l'action quasi-classique

$$S(\mathbf{p}, t, t_i) = + \int_{t_i}^t dt'' \left( \frac{[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'')]^2}{2} + I_p \right) \quad (1.29)$$

et  $d_x[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] = \langle \mathbf{p} + \mathbf{A}(t) | x | 0 \rangle$  est l'élément de matrice dipolaire correspondant aux transitions état lié-continuum, qui pour le cas d'atomes hydrogénoïdes s'écrit :

$$d_x(\mathbf{p}) = i \frac{2^{7/2} (2I_p)^{5/4}}{\pi} \frac{\mathbf{p}}{(\mathbf{p}^2 + 2I_p)^3} \quad (1.30)$$

L'expression du dipôle total donnée par l'éq. 1.28 est intéressante car elle permet de retrouver les 3 étapes du modèle semi-classique. En effet, le premier terme  $\mathbf{E}(t_i) d_x[\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)]$  correspond à l'amplitude de probabilité de la transition induite par le champ laser au temps  $t_i$ , de l'état lié vers les états du continuum d'impulsion



**p.** Ce terme fait alors référence à la première étape du modèle en 3 étapes : l'ionisation tunnel. Ensuite, dans la deuxième étape, l'électron accéléré par le champ électrique dans le continuum va accumuler une phase  $S(\mathbf{p}, t, t_i)$ . Enfin, dans la troisième étape, le terme  $d_x^* [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)]$  indique que le paquet d'onde électronique va potentiellement recombiner avec l'ion parent et retourner à l'état fondamental, participant alors au processus de GHOE.

Le spectre harmonique s'obtient comme le module au carré de la transformée de Fourier du moment dipolaire,  $d(\omega) = \mathcal{F}_{t \rightarrow \omega} [d(t)]$  :

$$d(\omega) = i \int dt \int_{-\infty}^t dt_i \int d^3 \mathbf{p} \mathbf{E}(t_i) d_x [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i)] \exp [+i\phi_{xuv}(\mathbf{p}, t, t_i)] d_x^* [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] + c.c \quad (1.31)$$

où

$$\phi_{xuv}(\mathbf{p}, t, t_i) = -S(\mathbf{p}, t, t_i) + \omega t \quad (1.32)$$

Dans l'équation 1.31, l'intégration correspond à une somme sur tous les chemins quantiques possibles pour le paquet d'ondes électronique, chaque chemin étant défini par le triplet  $(\mathbf{p}, t, t_i)$ , analogue à une "intégrale de chemins" de Feynman. Le calcul direct est par conséquent très coûteux.

### Équations du point selle

Une simplification supplémentaire peut être faite. Tous les chemins quantiques  $(\mathbf{p}, t, t_i)$  possibles ne sont pas nécessairement pertinents car le poids de leur contribution peut être faible. Ce poids va notamment dépendre du terme  $\phi_{xuv}$  de l'éq. 1.31 qui varie rapidement et va mener à des interférences destructives/intégrale négligeable de ces contributions. Seuls les chemins pour lesquels la phase est stationnaire auront un poids significatif (Salières et al. [195], Lewenstein et al. [133], Priori et al. [183], Sansone et al. [197]). Pour exprimer cette condition de stationnarité, on dérive l'équation 1.32 par rapport au triplet  $\mathbf{p}, t_i$  et  $t = t_r$ . Les équations associées sont appelées *équations du point selle* :

$$\frac{\partial \phi_{xuv}(\mathbf{p}_{st}, t_r, t_i)}{\partial t_i} = \frac{[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_i)]^2}{2} + I_p = 0 \quad (1.33)$$

$$\nabla_{\mathbf{p}_{st}} \phi_{xuv}(\mathbf{p}_{st}, t_r, t_i) = x(t_r) - x(t_i) = \int_{t_i}^{t_r} [\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t')] dt' = 0 \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial \phi_{xuv}(\mathbf{p}_{st}, t_r, t_i)}{\partial t_r} = \omega - \frac{[\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_r)]^2}{2} - I_p = 0 \quad (1.35)$$

Ces équations du point selle sont non seulement une simplification de la résolution de la TDSE, mais elles retrouvent également les 3 étapes de la GHOE. En effet, l'éq. 1.33 montre qu'à l'instant d'ionisation  $t_i$ , la somme de l'énergie cinétique et du potentiel d'ionisation est nulle. Dans ce cas, L'énergie cinétique est négative

ce qui est interdit classiquement, mais est autorisé dans l'ionisation tunnel (Zhao and Lein [263]). L'éq. 1.34 montre que le chemin quantique dominant correspond à une trajectoire fermée, où l'électron doit revenir vers l'ion parent pour se recombiner. La dernière équation, éq. 1.35, stipule qu'après recombinaison, l'énergie du photon  $\omega$  correspond à la somme du potentiel d'ionisation et de l'énergie cinétique accumulée.

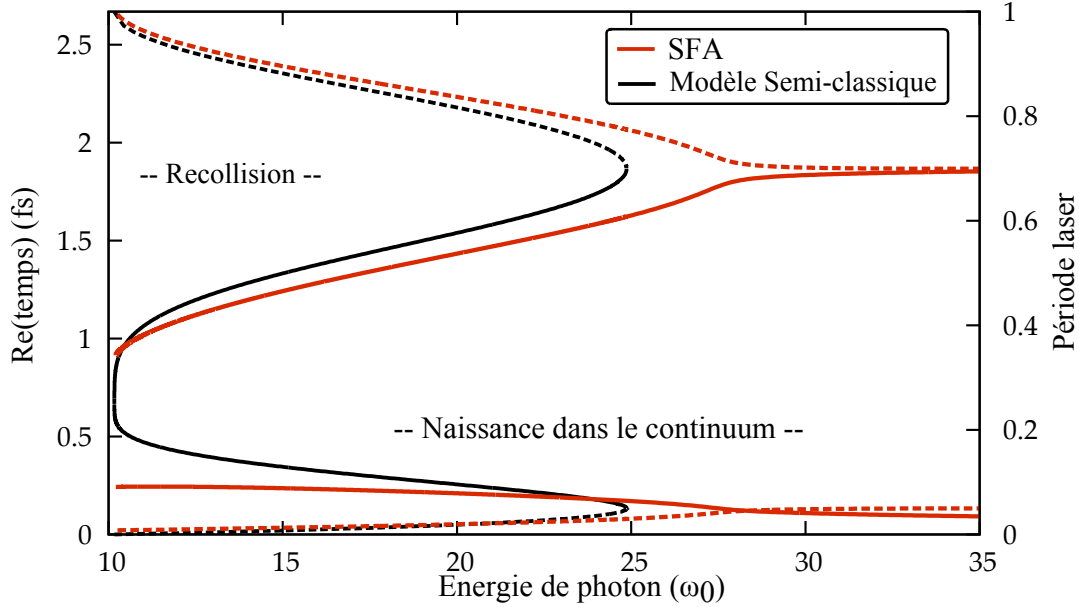


FIGURE 1.5 – Temps d'ionisation et de recombinaison en fonction de l'énergie de photon. Les courbes rouges et noires correspondent au traitement quantique et classique respectivement. Les traits pleins font référence aux trajectoires courtes tandis que les courbes en pointillés représentent les trajectoires longues. Ces calculs ont été effectués dans l'Argon, avec un laser à  $800\text{nm}$  et un éclairement  $I = 2.5 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$ .

Cette modélisation quantique permet de calculer les temps d'ionisation  $t_i$ , de recombinaison  $t_r$  et le moment canonique  $\mathbf{p}_{st}$  "stationnaires". Du fait de l'équation 1.33, ces trois grandeurs seront complexes. Les "trajectoires" se dérouleront donc dans le plan complexe. Cependant, leur partie réelle est très proche des trajectoires semi-classiques, comme le montre la comparaison des temps  $t_i$  et  $t_r$  en Fig. 1.5, obtenue par simulations numériques effectuées par Thierry Auguste. Le modèle quantique montre un bon accord avec le modèle classique et permet bien de retrouver deux familles de trajectoires (courte et longue).

Cela dit, le modèle quantique vient affiner ces résultats et montre une position de la coupure plus élevée. Dans le cadre du modèle de Lewenstein et al. [133], la loi de coupure devient alors :

$$h\nu_{max} = F(I_p/U_p)I_p + 3.17U_p \quad (1.36)$$

où  $F$  est un facteur variant de 1.2 à 1.32 pour un rapport  $I_p/U_p$  entre 0 et 4.

Avec la méthode du point selle, le calcul du dipole harmonique donné par l'expression 1.31 se réduit à une somme sur les trajectoires  $s$  stationnaires :

$$d(\omega, I_L) = \sum_s \mathbf{b}_s(\omega, I_L) \exp [i\phi_{xuv}^s(\omega, I_L)]$$

$$= \sum_s \frac{i2\pi}{\sqrt{\det(S'')}} \left[ \frac{\pi}{i\tau_s/2} \right]^{3/2} \mathbf{E}(t_i) d_x [\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t_i)] \exp [-iS_{st}(\mathbf{p}, t, t_i) + i\omega t] d_x^* [\mathbf{p}_{st} + \mathbf{A}(t)] + c.c$$
(1.37)

$\det(S'')$  est une matrice  $2 \times 2$  avec les dérivées secondes de  $\phi_{xuv}(\mathbf{p}_{st}, t_r, t_i)$  par rapport à  $t_i$  et  $t_r$ . Pour les atomes, la phase du dipôle de recombinaison varie doucement et la contribution principale vient de  $\phi_{XUV}$ . L'expression 1.37 est proportionnelle à  $(\tau_s)^{-3/2}$ , où  $\tau_s = t_r - t_i$  correspond au temps que passe le paquet d'onde dans le continuum, ce qui traduit l'étalement du paquet d'onde lors de son excursion. Lorsque la longueur de la trajectoire  $s$  augmente,  $\tau_s$  augmente aussi et l'étalement devient de plus en plus important, menant à une diminution de l'efficacité de recombinaison. C'est la raison pour laquelle seules les trajectoires courtes et longues associées à une recollision contribuent efficacement au processus de GHOE.

Nous avons vu à partir du calcul classique (cf. 1.2.1) que le train d'impulsions obtenu était intrinsèquement *chirpé*. Nous verrons au paragraphe suivant comment le chirp est décrit dans le modèle quantique. Il est également important de noter que la phase  $\phi_{xuv}^s(\omega, I_L)$ , donnée par le terme d'action suivant les différentes trajectoires, est modulée temporellement : elle varie linéairement avec l'éclairement laser  $I_L(t)$  (Varju et al. [241]). La pente associée est donnée par  $\alpha_n(\omega) = \frac{\partial \phi_{xuv}^s(\omega)}{\partial I_L(t)}$ , qui dépend de la trajectoire électronique. Cette dépendance produit alors un autre type de dérive de fréquence que l'*attochirp*, la dérive de fréquence harmonique à l'échelle femtoseconde. Si l'intensité est constante, cette dérive de fréquence n'apparaît pas. On a donc deux sources de dérive de fréquence à deux échelles de temps différentes, la première, l'*attochirp* à l'échelle d'un demi-cycle optique, tandis que la dérive de fréquence femtoseconde est à l'échelle de la durée de l'impulsion laser.

### Profil temporel de l'émission XUV

Dans le cas d'une seule catégorie de trajectoires électroniques, l'équation 1.37 se simplifie et devient  $d(\omega, I) = |x((\omega, I))| \exp(+i\phi_{XUV}(\omega, I))$  (cela correspond généralement aux conditions expérimentales dans lesquelles on se trouve, où on vient favoriser un type de trajectoire à l'aide des conditions d'accord de phase). À partir de l'éq. 1.32 et des équations du point selle 1.33-1.35, on obtient le temps d'émission  $t_e$  (Mairesse et al. [147]) :

$$t_e = \frac{d\phi_{XUV}}{d\omega} = \underbrace{\frac{\partial \phi_{XUV}}{\partial \omega}}_{=t_r} + \underbrace{\frac{\partial \phi_{XUV}}{\partial t_i}}_{=0} \frac{\partial t_i}{\partial \omega} + \underbrace{\nabla_p \phi_{XUV}}_{=0} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \omega} + \underbrace{\frac{\partial \phi_{XUV}}{\partial t_r}}_{=0} \frac{\partial t_r}{\partial \omega} = t_r.$$
(1.38)

les dérivées partielles par rapport à  $t_i, t_r$  et  $\mathbf{p}$  viennent du fait que ces quantités dépendent de la fréquence  $\omega$  (de l'ordre harmonique). L'éq. 1.38 montre que le délai de groupe des harmoniques générées correspond directement au temps de recombinaison  $t_r$ . La GHOE ne permet donc pas d'avoir des impulsions limitées par Transformée de Fourier, comme cela a été vu Sec. 1.2.1.

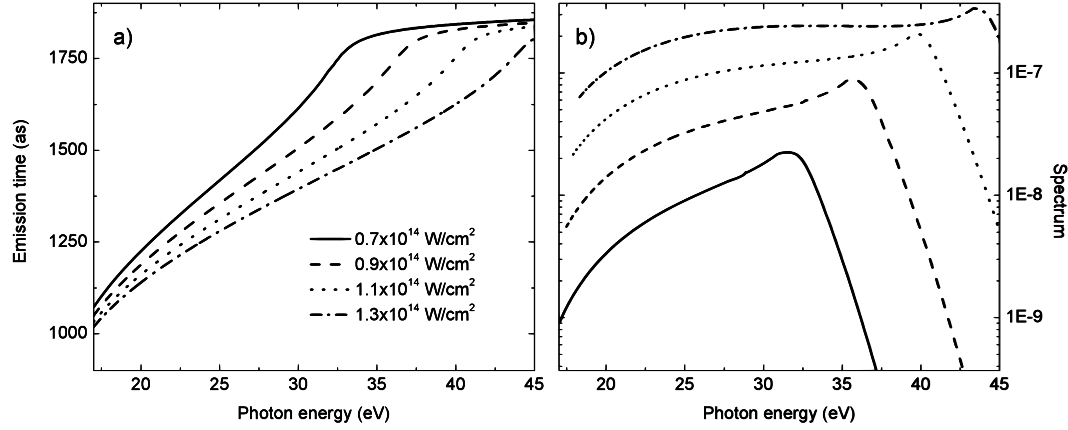


FIGURE 1.6 – Temps d'émission/Délai de groupe des trajectoires courtes unique-ment a) et intensité harmonique b) en fonction de l'énergie de photon harmonique et pour différents éclaircements. Calcul fait pour l'Argon, avec un  $I_p = 15.58$  eV et  $\lambda_L = 800$ nm (Diveki [44])

Les temps de recombinaison dépendent de l'éclairement laser, qui a donc une influence directe sur la génération d'impulsions attosecondes. Un exemple est donné dans l'argon en Figure 1.6. Dans cet exemple, la GDD de l'émission XUV (i.e la pente du délai de groupe dans la région du plateau) diminue lorsque l'éclairement augmente, le tout suivi d'un décalage de la coupure vers les énergies plus élevés.

### 1.2.3 Emission harmonique macroscopique et accord de phase

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré la réponse d'un émetteur unique, cependant, le spectre harmonique mesuré résulte de la réponse macroscopique du milieu au champ infrarouge générateur et donc de la somme cohérente des champs XUV émis par les différents atomes du milieu.

La faible efficacité de ce processus reste une limite importante de la physique attoseconde, particulièrement pour les photons de haute énergie/faible longueur d'onde. Pour améliorer l'efficacité, il est important de comprendre la propagation des champs IR et XUV dans le milieu de génération. En effet, le champ macroscopique sera généré plus efficacement si les conditions d'accord de phase sont respectées. L'accord de phase correspond à l'égalisation des vitesses de phase de l'émission XUV et de l'émission IR. Si on note  $\mathbf{k}_L$  et  $\mathbf{k}_q$  les vecteurs d'onde des champs laser et harmonique d'ordre  $q$ , respectivement, alors la condition locale d'accord de phase (les vecteurs d'onde peuvent dépendre de l'espace et du temps) s'écrit, en optique non linéaire classique :

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_L = 0 \quad (1.39)$$

Elle garantit l'interférence constructive entre la polarisation non linéaire induite par le laser, qui rayonne localement le champ harmonique, et le champ harmonique déjà existant qui se propage en parallèle. On définit également la longueur de cohérence  $L_c = \pi/\Delta \mathbf{k}$ , qui correspond à la longueur à partir de laquelle le champ harmonique  $q$  cesse d'augmenter en raison des interférences destructives entre la polarisation non linéaire en  $z$  et le champ harmonique généré plus tôt dans le milieu (Boyd [22]). Pour simuler l'émission macroscopique correspondant à la GHOE, il faut calculer la propagation des impulsions laser IR et harmonique dans le milieu gazeux (Antoine et al. [5], Ruchon et al. [190]). À partir des équations de Maxwell, on obtient l'équation de propagation du champ sous sa forme générale :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)}{\partial t^2} \quad (1.40)$$

où  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)$  est le champ électrique,  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)$  est la polarisation électronique (linéaire et non linéaire) et  $\mu_0$  est la perméabilité du vide.

En faisant apparaître les différentes composantes spectrales du champ et de la polarisation, on obtient un ensemble d'équations couplées pour le laser fondamental et les différentes harmoniques.

Dans l'approximation paraxiale, on obtient le champ macroscopique de l'harmonique  $q$  sous sa forme intégrale en champ lointain (L'Huillier et al. [135]) :

$$\mathbf{E}_q(\omega, \mathbf{r}) = \left( \frac{q\omega^2}{c} \right) \int \frac{\mathbf{P}_q^{\text{NL}}(\omega, \mathbf{r}) e^{-i\Delta \mathbf{k}z}}{|\mathbf{z}' - \mathbf{z}|} e^{ik_q \frac{[(x'-x)^2 + (y'-y)^2]}{2(z'-z)}} d^3 \mathbf{r} \quad (1.41)$$

où  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  correspond à un point du milieu de génération et  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  correspond à un point d'observation, loin de la source.  $\mathbf{P}_q^{\text{NL}} = n_{at}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t) d(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)$  est la polarisation non linéaire induite par le champ laser dans le gaz, avec  $n_{at}(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)$  la densité atomique et  $d(\mathbf{r}, \mathbf{z}, t)$  le dipole provenant de l'éq. 1.14.

Si la phase totale de l'intégrand varie peu, on obtiendra une interférence constructive de tous les champs émis par le milieu. Il apparaît clairement que la condition d'accord de phase "classique" (eq. 1.39) doit être modifiée en régime de champ fort pour inclure le gradient de la phase du dipole harmonique :

$$\mathbf{k}_q = q\mathbf{k}_L + \vec{\nabla} \phi_{XUV} \quad (1.42)$$

De nombreuses études des différents termes contribuant à l'accord de phase et de l'optimisation du flux harmonique ont déjà été faites (Balcou and L'Huillier [11], Salières et al. [193], Peatross and Meyerhofer [176], Zhou et al. [265], Balcou et al. [12], Schafer and Kulander [201], Rundquist et al. [191], Takahashi et al. [225], Hergott et al. [84], Kazamias et al. [110]). Nous en rappelons brièvement les conclusions.

En faisant apparaître les différents termes de correction aux vecteurs d'onde dans le vide, la condition d'accord de phase généralisée s'écrit :

$$\mathbf{k}_q^0 = q\mathbf{k}_L^0 + \Delta\mathbf{k}_{geo} + \Delta\mathbf{k}_{atom} + \Delta\mathbf{k}_{elec} - \alpha_q^i \vec{\nabla} I \quad (1.43)$$

Les différents termes contribuant à l'accord (ou au désaccord) de phase sont listés ci-dessous :

- Le terme  $\Delta\mathbf{k}_{geo}$  correspond à la dispersion géométrique, associée à la variation rapide de la phase de Gouy au foyer d'un faisceau gaussien (Born and Wolf [21]).  $\Delta\mathbf{k}_{geo} = q\delta\mathbf{k}_{L,geo} - \delta\mathbf{k}_{q,geo} \approx -q/z_R\mathbf{z}$ , où  $\delta\mathbf{k}_{L,geo}$  et  $\delta\mathbf{k}_{q,geo}$  sont les corrections aux vecteurs d'onde du laser de génération et de l'émission XUV, respectivement.  $z_R = \pi w_0^2/\lambda$  est le paramètre de Rayleigh avec  $w_0$  le waist du faisceau au foyer et  $\mathbf{z}$  est le vecteur unitaire suivant  $z$ .
- Les indices du milieu générateur aux fréquences laser et harmoniques ne sont pas les mêmes, ce qui introduit un désaccord de phase supplémentaire, donné par  $\Delta\mathbf{k}_{atom}$  et correspondant à la dispersion atomique. On a  $\Delta\mathbf{k}_{atom} \approx \frac{q\omega_0 n_{at}}{2c} (\alpha_q^{at} - \alpha_L^{at})\mathbf{z}$ , avec  $\alpha^{at}$  la polarisabilité statique du milieu.
- Le processus de génération d'harmoniques est intrinsèquement lié à l'ionisation. De ce fait, la dispersion introduite par les électrons libres est importante. On a alors  $\Delta\mathbf{k}_{elec} = \frac{\Omega_p^2}{2cq\omega} (q^2 - 1)\mathbf{z}$ , avec  $\Omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0}}$  la fréquence plasma.
- Finalement, le terme  $-\alpha_q^i \vec{\nabla} I$  est relatif à la phase du dipôle (voir Sec. 1.2.2). La phase du dipôle varie quasi-linéairement avec l'éclairement, si bien que la focalisation du laser dans le milieu générateur peut induire de forts gradients longitudinaux et transverses, qui dépendent de la trajectoire considérée.

L'accord de phase pour la GHOE s'obtient alors en équilibrant ces différents termes. Salières et al. [193] ont établi que :

- lorsque le laser est focalisé avant le milieu générateur, le gradient de phase du dipôle sur l'axe optique peut compenser le désaccord de phase introduit par la dispersion géométrique. Cela est vrai pour les trajectoires courtes qui donnent la contribution dominante pour la GHOE.
- lorsque le laser est focalisé après le milieu, l'accord de phase peut être obtenu en dehors de l'axe optique pour les trajectoires longues. On peut noter que l'accord de phase dans la GHOE a été également étudié dans des configurations particulières, notamment dans des guides d'ondes (Durfée et al. [54]). Différents régimes dans lesquels le champ harmonique est construit de manière cohérente ont été observés : *i*) équilibre entre les dispersions atomique et du guide d'onde, *ii*) accord de phase non-linéaire et *iii*) équilibre entre les dispersions atomique et électronique.

À la condition d'accord de phase, il faut ajouter le fait que le milieu utilisé pour la GHOE est absorbant, particulièrement dans la région XUV du spectre. La réabsorption de l'émission XUV par le milieu limite la longueur utile du milieu à 5-10

fois la longueur d'absorption (Constant et al. [39]), définie par  $L_{abs}(\lambda) = \frac{1}{n_{at}\sigma_{abs}(\lambda)}$ , avec  $\sigma_{abs}(\lambda)$  la section efficace d'absorption, qui en général décroît avec l'ordre harmonique. D'après Constant et al. [39], la conversion optimale est atteinte pour des conditions de génération – longueur  $L$  et densité du milieu, focalisation et éclairement laser – telles que  $L > 3L_{abs}$  et  $L_{coh} > 5L_{abs}$ .

Finalement, on peut ajouter que, lorsque de bonnes conditions d'accord de phase sont atteintes, le signal macroscopique peut être traité comme une réplique "amplifiée" de la réponse de l'atome unique, comme cela a été étudié théoriquement (Ruchon et al. [190]) et montré expérimentalement à plusieurs reprises (Varju et al. [240], Mairesse et al. [147], Doumy et al. [49], Dudovich et al. [53]). En particulier, la réponse macroscopique conserve les propriétés de phase de l'émission microscopique. Cette caractéristique joue un rôle essentiel dans la spectroscopie harmonique, qui vise à caractériser les processus microscopiques dans les atomes/molécules du milieu générateur, à partir de l'émission macroscopique de ces systèmes.

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

Maintenant que les concepts théoriques de la GHOE ont été établis, nous nous intéressons à la mise en oeuvre expérimental de la GHOE.

Le système laser utilisé au cours de cette thèse est un système commercial produit par Amplitude Technologies. Il est basé sur une architecture Titane :Saphir CPA (Chirped Pulse Amplification, Strickland and Mourou [222]), et fournit des impulsions centrées à 800 nm, de durée 50 fs et d'énergie maximale de 13 mJ à un taux de répétition de 1 kHz. Ce taux de répétition élevé est pratique pour les expériences de spectroscopie électronique réalisées dans cette thèse, utilisant un spectromètre à bouteille magnétique ou un spectromètre "COLD Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy" (COLTRIMS, développé dans le second chapitre), et nécessitant un long temps d'acquisition (Sec. 1.3.2). Une partie de l'impulsion (8 mJ) peut être utilisée pour pomper un amplificateur paramétrique optique haute énergie (HE-TOPAS de la société Light Conversion) dont le fonctionnement est décrit en annexe. L'OPA permet d'obtenir des impulsions dans la gamme [1.1-2.2]  $\mu\text{m}$  (proche IR) avec une énergie d'environ 1.5 mJ. Le faisceau laser/OPA est ensuite mis en forme sur la table optique, divisée en deux parties : *i*) contrôle des faisceaux qui pilotent la GHOE (1.3.1) et *ii*) contrôle du faisceau pour la caractérisation de l'émission harmonique (1.3.2). La section 1.3.1 est un résumé de la publication

*Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV/near-IR pump probe experiments requiring long acquisition times*, S. J. Weber, B. Manschwetus, M. Billon, M. Böttcher, M. Bougeard, P. Breger, M. Géléoc, V. Gruson, A.

Huetz, N. Lin, Y. J. Picard, T. Ruchon, P. Salières, and B. Carré, Rev Sci Instrum 86, 033108 (2015) ; doi : 10.1063/1.4914464

### 1.3.1 Montage conventionnel

Le montage généralement utilisé est représenté sur la Figure 1.7 (a). La table optique sert à la mise en forme de trois faisceaux, au moyen de lames séparatrices :

- Le premier faisceau de pompe (*Beam1*) vient exciter le milieu étudié (aussi bien le milieu de génération que le milieu "cible" de la photoionisation). Lors des expériences de spectroscopie harmonique résolue en temps, ce faisceau est généralement utilisé pour préparer un échantillon de molécules alignées grâce à la méthode d'alignement non-adiabatique (Seideman [208], Rosca-Pruna and Vrakking [188], détails donnés en Annexe). La direction d'alignement moléculaire est contrôlée par la direction de polarisation du faisceau de pompe, choisie à l'aide d'une lame demi-onde. Une ligne à retard motorisée permet d'ajuster le retard entre le faisceau *Beam1* et les deux autres.

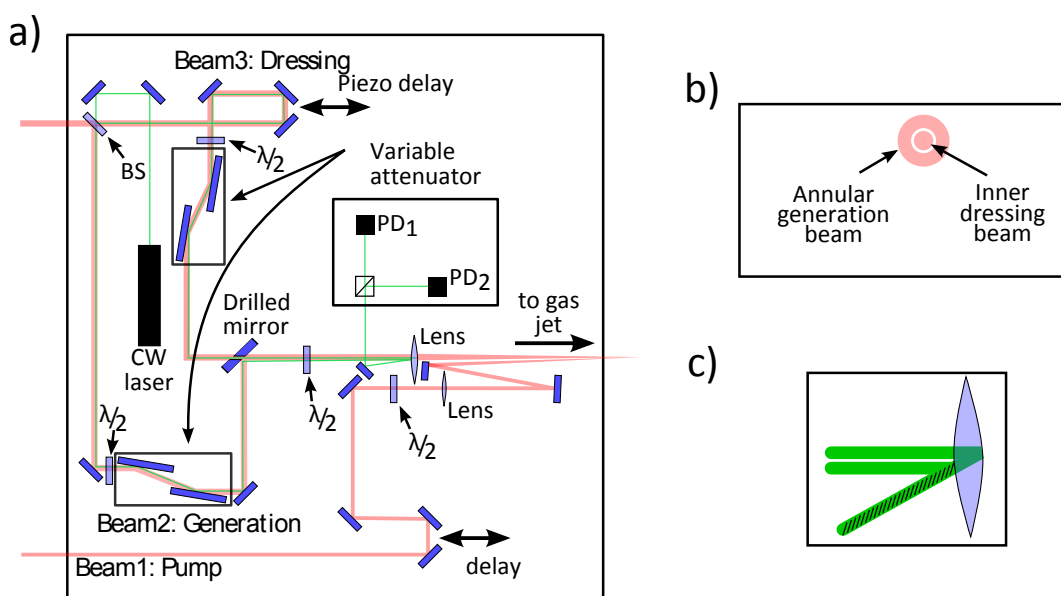


FIGURE 1.7 – Dispositif expérimental. (a) Table optique permettant de préparer le système étudié à l'aide du faisceau *Beam 1*, de générer des harmoniques à l'aide du faisceau de génération *Beam 2*. Un dernier faisceau, *Beam 3* est utilisé pour la technique RABBIT décrite ultérieurement. (b) Un miroir troué est placé au centre du dispositif, permettant la transmission du faisceau *Beam 3* et la réflexion du faisceau *Beam 1*. On dispose alors d'un faisceau d'habillage plein au centre, et d'un faisceau de génération annulaire. (c) Interférence spatiale du faisceau He-Ne de stabilisation après réflexion sur la lentille de génération (l'angle est exagéré pour plus de visibilité).

- Le deuxième faisceau pompe (*Beam2*) est utilisé pour la GHOE.



- Le troisième faisceau ou faisceau "d'habillage" (*Beam3*) est nécessaire aux techniques de caractérisation de trains d'impulsions attoseconde comme le RABBIT (Paul et al. [175], Mairesse et al. [147]), décrite dans la section 1.3.2.

Le délai entre les deux faisceaux (*Beam2, Beam3*) est contrôlé par une ligne à retard composée d'un piezo-électrique pouvant se déplacer sur une plage de 75  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 2 nm (Piezo Jena). Les deux faisceaux se recombinaient au niveau d'un miroir troué dont le diamètre du trou varie de 4 à 8 mm, le faisceau de génération est alors annulaire (les profils spatiaux des faisceaux sont visibles sur la Fig. 1.7 (b)).

Les différents faisceaux sont alors focalisés grâce à une lentille de 80 cm de focale dans la chambre de génération sous vide. La chambre de génération contient un manipulateur XYZ sur lequel on peut fixer une cellule de gaz (longueur 3 mm, 1 bar de pression en amont) ou un jet continu de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre (également 1 bar de pression en amont). Ce diamètre a été choisi dans le but d'obtenir un bon degré d'alignement moléculaire (grâce à une température rotationnelle  $T_{rot}$  faible), tout en conservant une longueur  $L$  de milieu suffisante et un bon niveau de signal harmonique. L'optimisation de la génération d'harmoniques se fait via l'accord de phase (Sec. 1.2.3). Dans notre cas, la longue focale permet de limiter la dispersion géométrique et minimise le gradient associé à la phase du dipôle dans l'éq. 1.43, les deux termes se compensant assez facilement. On travaillera également dans des conditions où l'ionisation est minimale afin de limiter la dispersion électronique, c'est-à-dire à éclairage relativement faible (bien en-dessous de l'éclairage de suppression de barrière). Finalement, on se placera dans des conditions optimisant la contribution des trajectoires courtes (*i.e* en focalisant le faisceau avant le milieu gazeux).

### Dispositif utilisé pour l'OPA

L'OPA permet d'avoir une source accordable proche IR dans la gamme [1.1-2.0]  $\mu\text{m}$ . Nous avons montré l'intérêt de ce type de source dans la section 1.2.1. Selon la loi de coupure (Eq. 1.25), augmenter la longueur d'onde de génération permet d'étendre la coupure du spectre harmonique, grâce à la dépendance quadratique en longueur d'onde du potentiel pondérateur  $U_p \propto I\lambda^2$ . L'extension de la coupure est observable Fig. 1.8. On peut alors diminuer l'intensité de génération  $I$  et conserver un spectre large. Ceci permet l'étude de molécules à faible potentiel d'ionisation (Trallero-Herrero et al. [232]) ou, dans le cadre de la spectroscopie harmonique, de limiter la probabilité des processus électroniques en champ fort et les contributions multi-orbitales (Haessler et al. [77], Kraus et al. [115]), pour plutôt étudier la structure électronique provenant d'une seule orbitale, et, notamment, effectuer la reconstruction tomographique de l'orbitale moléculaire étudiée (Vozzi et al. [249]).

L'autre avantage de la GHOE dans l'IR moyen est associé à l'accordabilité. Grâce à cette propriété, on peut décaler continuellement le spectre jusqu'à faire coïncider un ordre harmonique avec l'ordre précédent. On peut alors utiliser cette accordabilité

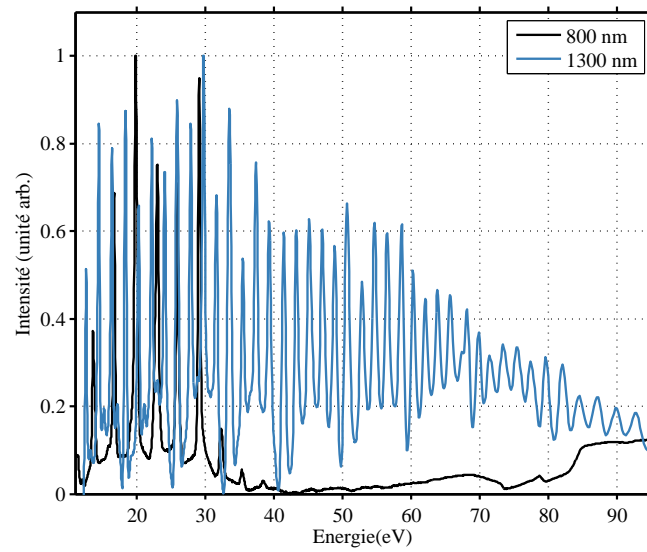


FIGURE 1.8 – Spectres normalisés obtenus à 800 nm (noir) et à 1300 nm (bleu). La coupure du spectre à 800 nm se situe à 43 eV, tandis que celle du spectre à 1300 nm s'étend à plus de 90 eV, pour des conditions de génération similaires (éclairage de l'ordre de  $1 - 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , waist au foyer de 150-250  $\mu\text{m}$ ).

pour sonder finement un état particulier ou une résonance comme cela sera présenté dans le chapitre 5 dans le cas de l'état doublement excité de l'Hélium  $|2s2p\rangle$  à 60.15 eV. La Figure 1.9 illustre cet exemple.

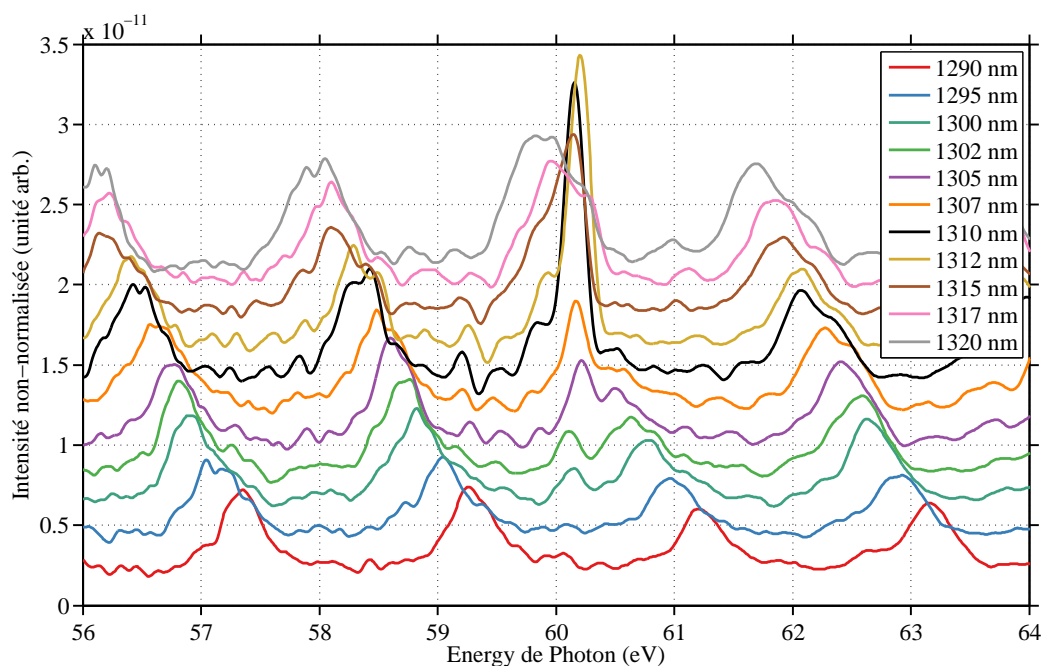


FIGURE 1.9 – Spectres non normalisés de photoélectrons obtenus dans un gaz d'hélium, en générant dans l'Argon et en détectant dans un spectromètre à bouteille magnétique, pour différentes longueurs d'ondes de génération, de 1290nm (rouge) à 1320nm (gris); les spectres sont décalés en intensité pour plus de lisibilité. L'éclairement de génération est le même pour tous les spectres, estimé à  $1 - 1.5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Lorsqu'on augmente la longueur d'onde de génération jusqu'à 1310nm (courbe noire), l'énergie de l'harmonique 63 diminue progressivement, jusqu'à venir coïncider avec celle de la résonance de l'état  $|2s2p\rangle$  de l'Hélium à 60.15 eV. Pour les ordres harmoniques élevés (ordre 60 et plus), il suffit de modifier la longueur d'onde de génération de quelques dizaines de nm (40 dans notre cas) pour que l'ordre harmonique  $n$  coïncide avec l'ordre harmonique  $n - 1$ .

### 1.3.2 caractérisation de l'émission harmonique

Pour tirer pleinement profit de l'information contenue dans l'émission harmonique et étudier la réponse d'un système après excitation, il est nécessaire de caractériser l'émission harmonique en amplitude, phase et polarisation, dans le grand domaine spectral correspondant. Dans cette section, nous nous concentrerons sur la caractérisation en amplitude et en phase de l'émission. La caractérisation de l'état de polarisation sera étudiée spécifiquement dans le chapitre 4.

#### Caractérisation en amplitude

Après avoir été généré dans la chambre de génération, le faisceau XUV se propage dans une seconde chambre, appelée "chambre de caractérisation" ou "chambre

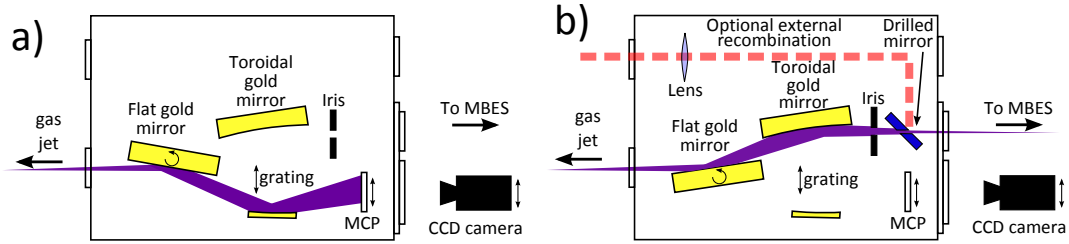


FIGURE 1.10 – Chambre de caractérisation de l'émission harmonique, ou "chambre carrée". Deux configurations sont possibles. Dans la première **a)**, le faisceau XUV est envoyé dans le spectromètre XUV, permettant de caractériser l'amplitude de l'émission harmonique avec une résolution spatiale suivant l'axe vertical ; dans la seconde **b)**, le faisceau XUV est envoyé dans un spectromètre à électrons de type bouteille magnétique, permettant une caractérisation de la phase spectrale (moyennée spatialement) de l'émission.

carrée" (voir Fig. 1.10), où un miroir plan en or mobile ( $22 \times 6$  cm) peut envoyer le faisceau XUV soit *i)* dans un spectromètre XUV résolu spatialement, soit *ii)*, dans un spectromètre à électrons de type "bouteille magnétique à temps de vol", pour la caractérisation de la phase (ainsi que de l'amplitude) spectrale moyennée spatialement.

### Spectromètre XUV

Dans cette configuration (Fig. 1.7 (d)), le miroir plan est en incidence rasante (incidence  $78.5^\circ$  / normale) et réfléchit le faisceau XUV dans un spectromètre XUV développé par nous. Il est constitué d'un réseau focalisant concave à pas variable (Hitachi 0266), lui-même en incidence rasante ( $87^\circ$  / normale), focalisant les différentes harmoniques de la gamme [15-100] eV sur un détecteur sensible en position de 80 mm de diamètre, composé de deux Galettes de micro-canaux (MCP pour Micro Channel Plate) en chevron et d'un écran de phosphore (Photonis). Les tensions appliquées aux différents composants du détecteur étant élevées ( $V_{MCP} = 1700V$ ,  $V_{Phos} = 2800V$ ), il est important de conserver une pression résiduelle basse dans la chambre, de l'ordre de  $P_{carre} = 10^{-5} mbar$ , afin d'éviter tout arc électrique. Pour cela, une isolation partielle – cloison percée de deux trous différentiels de 6mm et 4mm – a été installée entre la chambre de génération et la chambre de caractérisation en plus du pompage standard. Le signal de fluorescence 2D est enregistré à l'aide d'une caméra CCD (ORCA Hamamatsu), située à l'extérieur de la chambre. Le détecteur et la caméra peuvent être translatés parallèlement au plan focal de façon à enregistrer continuellement le spectre harmonique. Les images enregistrées donnent ainsi accès à la fois à l'amplitude spectrale dans une direction et au profil spatial dans l'autre. Un spectre GHOE mesuré dans un gaz de  $SF_6$  est montré Fig. 1.11.

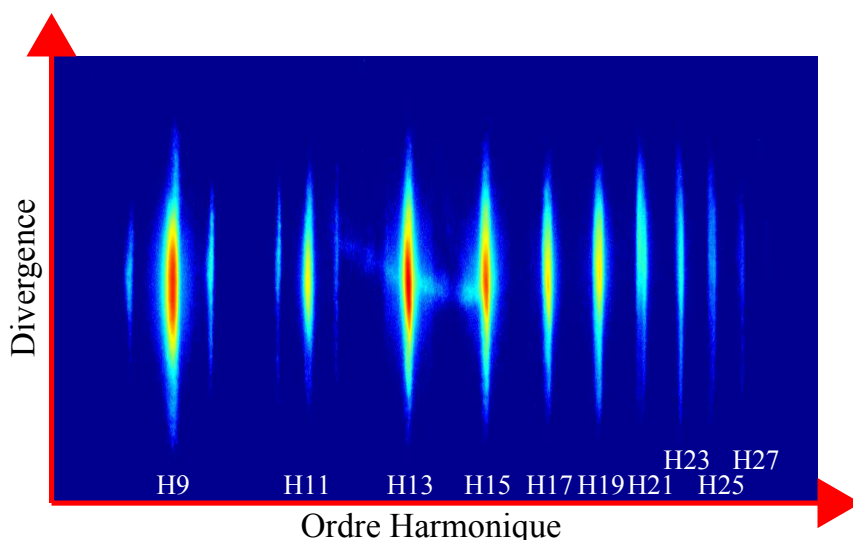


FIGURE 1.11 – Spectre harmonique résolu spectralement et spatialement obtenu par GHOE dans un gaz de  $SF_6$ , à  $800nm$ .

### Spectromètre à électrons à temps de vol de type bouteille magnétique

Le signal harmonique peut également être caractérisé en amplitude par photoionisation d'un gaz cible, dans un spectromètre à électrons à temps de vol de type bouteille magnétique (MBES pour Magnetic Bottle Electron Spectrometer). Son principe a été développé par Kruit and Read [119]; nous avons utilisé un MBES mis à notre disposition par M. Meyer et D. Cubaynes de l'ISMO, modifié par nous.

Pour la mesure, on tourne le miroir plan de façon à envoyer le faisceau XUV sur un miroir torique refocalisant l'émission dans un deuxième jet de gaz "cible" (Fig. 1.10 b)). Le gaz est injecté dans le volume source du spectromètre par une aiguille de diamètre  $500\mu m$ . Un champ magnétique statique de  $1T$  est produit par un aimant permanent conique. Le champ magnétique confine dans un angle solide de quelques degrés les photoélectrons éjectés initialement dans un angle solide de  $4\pi$  steradians, de façon à ce qu'ils puissent rentrer dans un tube à temps de vol de  $2m$  de long. Les électrons sont ensuite guidés par un champ magnétique créé par une bobine enroulée autour du tube principal. L'ensemble est isolé des champs magnétiques parasites (par exemple, le champ magnétique terrestre) par un blindage cylindrique de  $\mu$ -métal. Dans le champ magnétique, l'énergie cinétique reste constante; elle peut donc être mesurée à partir de la composante de vitesse dominante des photo-électrons, suivant l'axe du temps de vol. Le détecteur est composé de deux MCP et d'une carte numérisante (Agilent DP1400, résolution de  $500ps$ ). Le choix du gaz de détection dépend de la gamme spectrale que l'on veut caractériser ou des études qui nous intéressent. Quelques exemples de section efficace de photoionisation sont donnés Fig. 1.12. La Figure 1.12a) montre les sections efficaces de photoionisation de l'argon et du néon sur une large gamme spectrale ([13-95]

eV). L'argon est un bon choix si on veut étudier les harmoniques basses (ordres 9 à 25 à 800nm), tandis que le néon offre une section efficace plus faible mais quasi constante sur toute la gamme observée. La Figure 1.12b) montre de nouveau la section efficace de photoionisation de l'argon zoomée sur la gamme [26-29.5] eV. On note que l'augmentation de la résolution permet l'observation d'une structure un peu plus fine. Dans le cas de 1.12 b, les variations rapides localisées de la section efficace de photoionisation correspondent à des résonances d'autoionisation, dont le profil est caractéristique (profil de Fano, Fano and Cooper [58]).

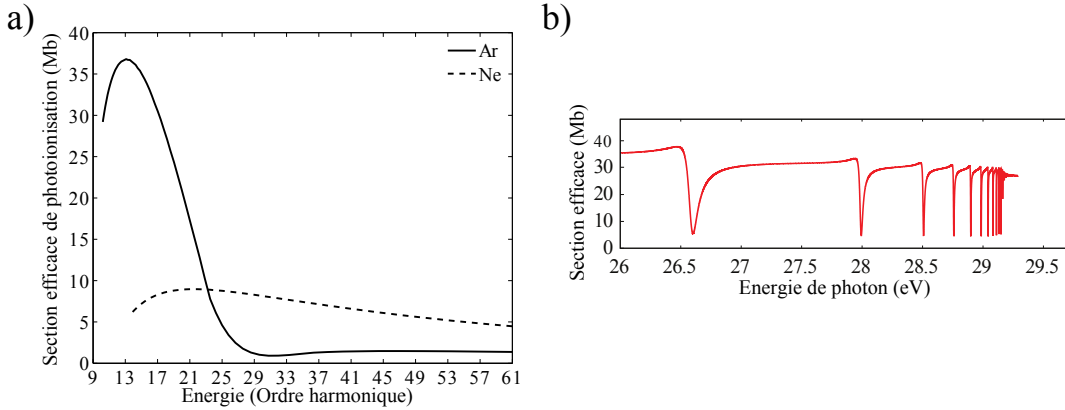


FIGURE 1.12 – **Sections efficaces** de photionisation de l'argon et du néon en fonction de l'ordre harmonique à 800nm **a)** et **b)**, Section efficace de photoionisation de l'argon zoomée sur la gamme [26,29.5] eV.

**Calibration Temps-Energie** Le signal de photoélectrons est mesuré en fonction du temps de vol dans le MBES. Pour passer en énergie cinétique, on utilise la relation suivante :

$$E_c = \hbar\omega - I_p = \frac{m_e}{2} \left( \frac{L}{t_{TOF} - t_0} \right)^2 + E_a, \quad (1.44)$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron,  $m_e$  sa masse,  $L = 2m$  est la longueur du tube,  $t_0$  est le délai associé au transport du signal électrique (la détection est déclenchée/synchronisée sur le laser, non sur l'instant de photoionisation);  $E_a$  prend en compte l'accélération ou la décélération de l'électron dues à l'accumulation de charges dans le MBES.

L'intensité différentielle  $I(E)dE$  dans le domaine des énergies est égale à  $I(t)dt$  dans le domaine temporel. A partir de l'équation 1.44, on obtient le jacobien associé à cette transformation :  $dt = \frac{1}{\sqrt{2mL}} \frac{dE}{(E-E_a)^{3/2}}$  et  $I(E) = \frac{1}{\sqrt{2mL}} \frac{I(t(E))}{(E-E_a)^{3/2}}$ .

La résolution en énergie  $\Delta E$  est associée à la résolution temporelle  $\Delta t$  par  $\Delta E/(E - E_a) = 2\Delta t/(t - t_0) = \sqrt{2mL}(E - E_a)^{1/2}\Delta t$ . Pour une résolution temporelle constante, on note que la résolution énergétique diminue lorsque  $E$  augmente. Nous

avons estimé la résolution énergétique à  $160\text{meV}$  à  $10\text{eV}$  pour notre MBES de  $2\text{m}$  de long.

### Caractérisation en Phase

Pour caractériser l'émission harmonique de manière complète, il est également nécessaire de mesurer sa phase en fonction des différents paramètres du système. Pour cela, différentes techniques ont été développées au cours des dernières années. Nous avons utilisé essentiellement deux techniques :

- l'interférométrie à deux sources (Two-Sources Interferometry, TSI) permettant la mesure de phase à énergie de photon donnée, en fonction d'un paramètre de la génération tel que l'angle d'alignement des molécules ou l'ellipticité du faisceau de génération.
- la technique RABBIT pour *Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photons Transitions* (Véniard et al. [243], Paul et al. [175], Muller [164], permettant de mesurer, pour des paramètres de la génération donnés, la phase spectrale du train d'impulsions attoseconde, et de faire sa reconstruction dans le domaine temporel.

### Interférométrie à deux sources

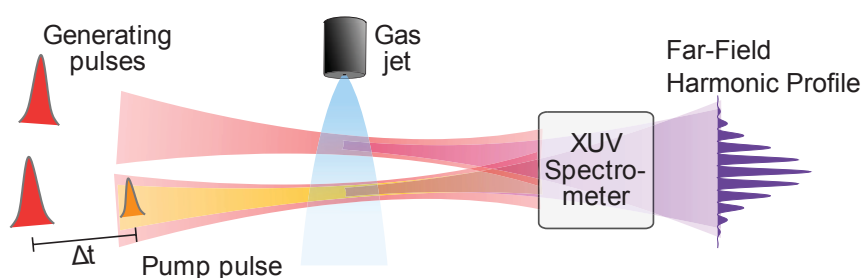


FIGURE 1.13 – Schéma de principe de l'interférométrie à deux sources (extraits de Smirnova et al. [212])

Cette technique est une transposition des fentes de Young à l'émission harmonique ; elle a été notamment utilisée pour mesurer la cohérence temporelle de l'émission (Bellini et al. [18], Zerne et al. [261]). Par un dispositif optique adapté, on focalise le faisceau IR suivant deux "foyers" séparés spatialement (dans une dimension transverse à l'axe de propagation), qui créent deux sources de GHOE dans le milieu. Les émissions XUV provenant respectivement de ces deux sources se propagent et interfèrent en champ lointain (Voir Fig. 1.13 pour le schéma de principe). Différents dispositifs optiques ont été utilisés (Interféromètre type Mach-Zender, utilisation d'un milieu biréfringent + polariseur (Salières et al. [194], Smirnova et al. [212]), Division d'amplitude (Zhou et al. [266])). Cependant, ces dispositifs étaient soit instables, soit difficiles à mettre en place. Pour pallier ces problèmes, nous uti-

lisons une optique diffractive binaire constituée d'une lame mince gravée, utilisée en transmission dans le faisceau de génération, et permettant de mettre en forme la phase spatiale du faisceau. La lame mince gravée joue le rôle d'une marche de phase  $0 - \pi$ . Les détails de l'utilisation de cet élément d'optique à la génération d'harmoniques sont donnés dans Camper [27] et Camper et al. [28]. Un spectre d'harmoniques obtenu dans cette configuration "à deux sources" est montré en Fig. 1.14.

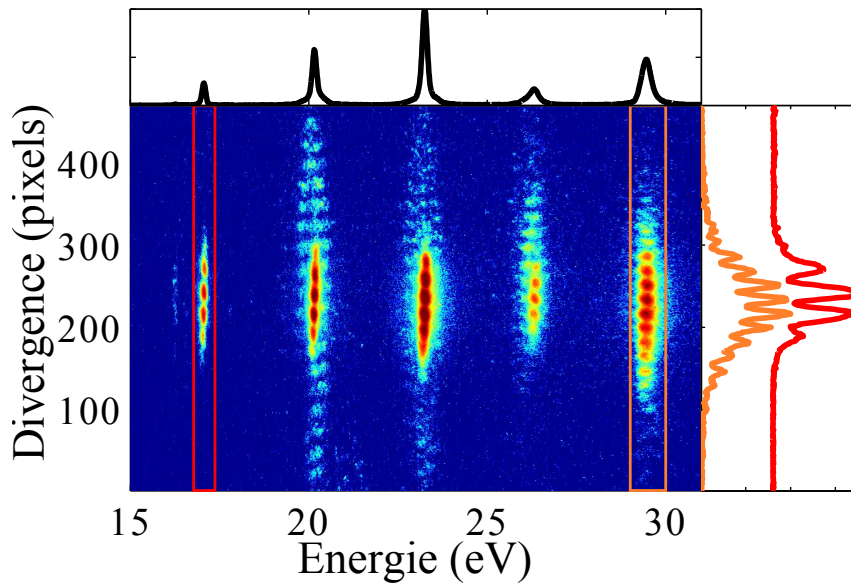


FIGURE 1.14 – figure centrale : Spectre harmonique résolu spatialement pour les ordres 11 à 19 ( $800\text{nm}$ ) dans une configuration à deux sources. En haut, spectre intégré spatialement. À droite, Signal intégré spectralement des zones rouge et orange correspondant aux harmoniques 11 et 19 respectivement

Lorsque le milieu de génération est perturbé ou "préparé" au niveau d'une des sources par le faisceau de pompe 1 (création d'un paquet d'ondes rotationnel, vibrationnel ou dissociatif), l'émission XUV de cette source est modifiée, l'autre source étant inchangée et faisant office de référence. Cette modification entraîne un déphasage entre les deux sources, qui correspondra à un déplacement des franges sur notre détecteur.

Ce dispositif a notamment permis d'étudier l'évolution de la phase résolue angulairement de molécules alignées dans les molécules de  $N_2$  (Camper [27]),  $N_2O$  et  $CO_2$  (Lin [138]). Il peut aussi permettre de mesurer, si la résolution spatiale est suffisante, l'évolution de la phase de l'émission en fonction de l'ellipticité du faisceau IR de génération.

## RABBIT

La technique RABBIT est basée sur l'ionisation à deux photons, deux couleurs (XUV+IR) d'un gaz cible et permet de mesurer la différence de phase spectrale



entre deux ordres harmoniques consécutifs. L'idée est de mesurer l'évolution du spectre de photoélectrons  $S(\omega_{\text{eau}})$  en fonction du délai XUV-IR, noté  $\tau$ . Ici, les photons XUV correspondent au train d'impulsions attoseconde obtenu par génération d'harmoniques. Si la photoionisation est produite par l'impulsion XUV seule, on obtient directement l'amplitude spectrale du faisceau XUV qui correspond à un peigne d'harmoniques impaires de l'IR. Si la photoionisation est produite par la combinaison XUV+IR (le faisceau IR est généralement une portion du fondamental), on observe des processus à deux photons correspondant à, d'une part, l'absorption d'un photon XUV et d'un photon IR, d'autre part, l'absorption d'un photon XUV et l'émission d'un photon IR. On aura donc, en plus des lignes principales de photoélectrons à un photon XUV, des pics satellites à deux photons, comme indiqué sur la Figure 1.15. L'éclairement de l'IR d'habillage doit rester bas ( $I \approx 10^{11} \text{ W/cm}^2$ ) pour éviter les processus à trois photons IR et plus, qui redistribueront les photoélectrons entre lignes principales et satellites (Swoboda et al. [223]).

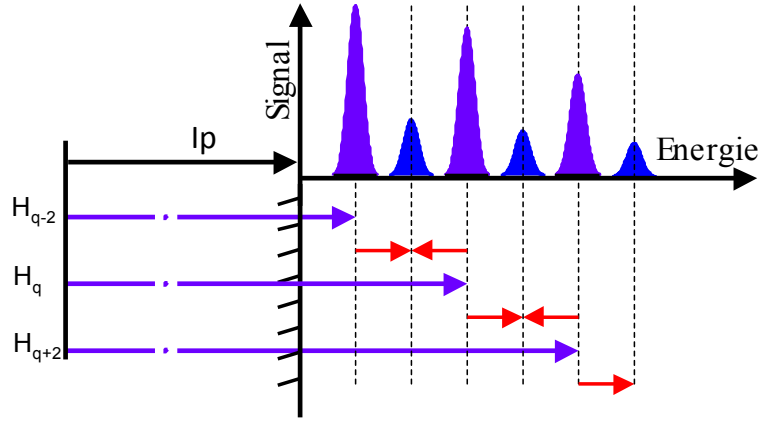


FIGURE 1.15 – Schéma de principe de la technique RABBIT. Les harmoniques impaires dont l'énergie est au-dessus du seuil d'ionisation du gaz cible crée des photoélectrons (violet). En ajoutant un faisceau IR, de nouveaux processus à deux photons sont possibles via l'absorption ou l'émission d'un photon IR, créant les pics satellites (bleu).

Considérons les harmoniques  $q$  et  $q+2$ . Si on ajoute le faisceau d'habillage, les pics satellites correspondant aux harmoniques  $q-1$ ,  $q+1$  et  $q+3$  vont apparaître. Cependant, le pic satellite  $q+1$  résulte des contributions des processus  $(q\omega, 1\omega)$  et  $(q+2, -1)$ . On a alors deux chemins quantiques aboutissant à la même énergie de photoélectron, amenant à des interférences quantiques. Ces interférences entraînent une oscillation de l'amplitude du pic satellite en fonction du délai XUV-IR. D'après Vénier et al. [243], l'oscillation de l'amplitude du pic satellite s'écrit comme :

$$S_{q+1}(\tau) \propto S_0 + S_1 \cos(2\omega_0\tau + \Phi_{q+2} - \Phi_q + \Delta\Phi_{q+1}^{tr}) \quad (1.45)$$

Dans l'éq.1.45, nous pouvons arbitrairement attribuer la phase de référence

nulle au champ laser générateur ;  $\tau$  est donc le délai entre le champ IR d'habillage et le champ laser générateur,  $\Phi_q$  et  $\Phi_{q+2}$  les phases harmoniques par rapport au champ IR générateur. Enfin, le terme  $\Delta\Phi_{q+1}^{tr}$  correspond à la phase atomique du gaz de détection, c'est-à-dire la phase du dipôle de transition à deux photons. Cette phase peut être calculée ou mesurée (Toma and Muller [229], Mauritsson et al. [152], Varjú et al. [239]). Pour des cibles comme l'argon ou le néon, la phase atomique est faible et est généralement négligée dans nos analyses RABBIT. Si la phase atomique est connue ou négligée, on peut remonter à la différence de phase de deux harmoniques consécutives  $\Phi_{q+2} - \Phi_q$  à partir des oscillations dans (1.45) en fonction du délai  $\tau$ . Une trace RABBIT peut être observée Fig. 1.16.

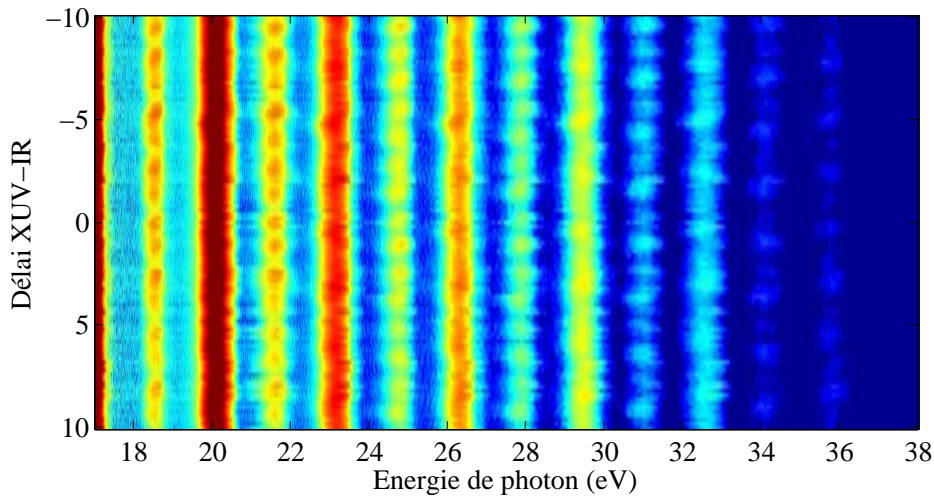


FIGURE 1.16 – Trace RABBIT obtenue à 800nm dans la photoionisation de l'Argon.

Du fait de la conservation du nombre total de systèmes excités dans le continuum à un ou deux photons, à l'oscillation des pics satellites dans 1.45 correspond l'oscillation en quadrature des raies principales.

La différence de phase spectrale est associée au délai de groupe  $t_e(q\omega_0)$  de l'émission attoseconde, défini comme le temps d'émission du paquet d'ondes harmoniques centré à la fréquence  $q\omega_0$ , mesuré par rapport à la phase de référence (maximum du champ laser générateur). Ce temps est donné par (voir Eq.1.38) :

$$t_e(q\omega_0) = \frac{\partial\Phi}{\partial\omega}|_{q\omega_0} \approx \frac{\Phi_{q+2} - \Phi_q}{2\omega_0}. \quad (1.46)$$

Finalement, on peut noter que la technique RABBIT est une variante simple des méthodes de type FROG (Frequency-Resolved Optical Gating), la trace RABBIT s'apparentant à un spectrogramme FROG (Trebbino and Kane [234], Trebbino [233]). Alors que RABBIT est adaptée aux *trains d'impulsions* attoseconde, la technique FROG-CRAB généralise RABBIT à une impulsion XUV quelconque (Mairesse and Quéré [146]).

**Temps absolu d'émission** À l'aide de la technique RABBIT, il est possible d'extraire les temps d'émission  $t_e(q\omega_0)$  des différentes composantes spectrales, de retrouver la phase  $\phi_q$  en fonction de l'ordre  $q$  et de reconstruire ainsi le train d'impulsions attoseconde. Le temps  $t_e(q\omega_0)$ , mesuré par rapport à l'instant du maximum du champ laser, est dit "temps absolu d'émission". Pour déterminer le "temps absolu"  $t_e(q\omega_0)$  de l'émission harmonique, il faut analyser les oscillations RABBIT dans 1.45 en fonction du délai  $\tau$  entre les champs laser d'habillage et générateur. Pour mesurer le délai  $\tau$ , on se place généralement dans une géométrie de faisceaux colinéaires où le faisceau d'habillage IR passe également par le milieu de génération, comme cela est présenté Fig. 1.7. Son intensité est trop faible pour générer des harmoniques, cependant il va moduler faiblement l'éclairement du faisceau de génération, induisant une modulation globale du signal harmonique à la fréquence  $\omega_0$ . Cela a une conséquence sur la trace RABBIT puisque le signal total – raies principales dues aux harmoniques et pics satellites – vont osciller en phase à  $\omega_0$ , en plus des oscillations à  $2\omega_0$  des pics satellites (oscillation des raies principales en quadrature). Pour obtenir le délai  $\tau$ , on peut intégrer en énergie la trace (tout le spectre), et annuler ainsi les oscillations à  $2\omega_0$ . L'analyse des oscillations du signal total à la fréquence  $\omega_0$  donne accès au délai  $\tau$ .

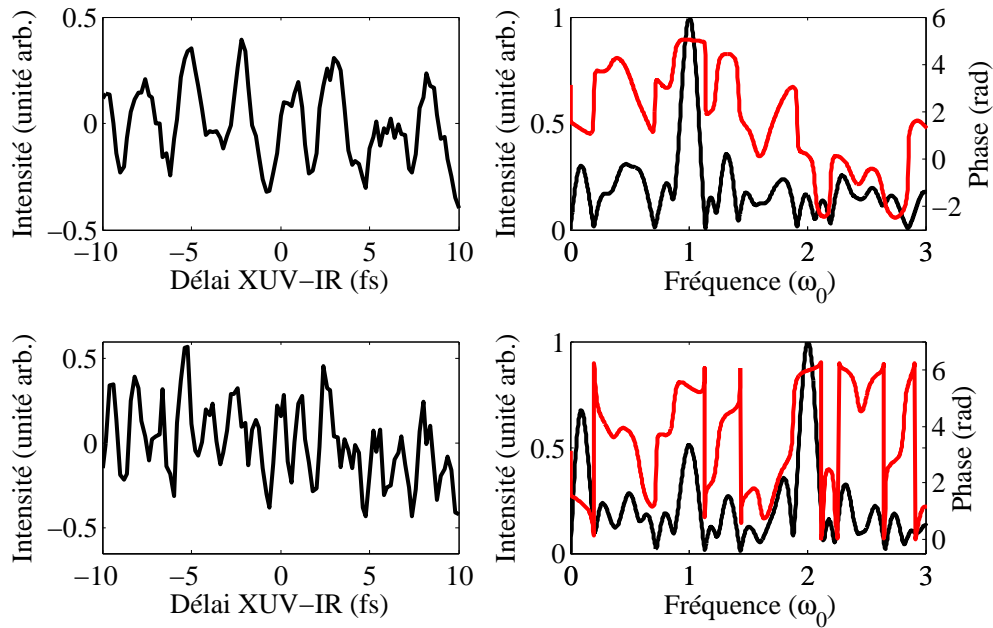


FIGURE 1.17 – Analyse de données de la trace RABBIT de la Figure 1.16. a) Evolution du signal total intégré spectralement en fonction du délai XUV-IR. b) Intensité et phase de la transformée de Fourier de a). c) Oscillation du pic satellite 14 intégré spectralement. d) Intensité et phase de la transformée de Fourier du pic satellite 14.

**Extraction de la phase** Maintenant que les principes de la technique ont été rappelés, comment extraire l'information de la trace présentée Figure 1.16 ? Pour commencer, on intègre en énergie la trace afin d'enlever les oscillations à  $2\omega_0$  comme on peut l'observer Fig. 1.17 a). À partir de ce signal, on peut extraire le déphasage entre délai  $\tau$  "vrai" (entre champs d'habillage et générateur) et délai affiché par la ligne à retard en prenant la transformée de Fourier du signal (voir Fig. 1.17 b)). En prenant la valeur de la phase correspondant au maximum du pic à  $\omega_0$ , on obtient le déphasage cherché. Ensuite, on peut s'intéresser aux phases à  $2\omega_0$  des pics satellites. Ici, on intègre en énergie le pic satellite dont on veut extraire la phase (Fig. 1.17 c)) et on procède de la même manière que a)-b) pour extraire la phase (Fig. 1.17 d)).

En conclusion, nous avons présenté deux techniques – l'interférométrie optique à deux sources et l'interférométrie quantique RABBIT – permettant de mesurer la phase de l'émission harmonique en fonction de différents paramètres. Chacune de ces deux techniques apporte une information spécifique, en fonction de la fréquence de l'émission pour RABBIT, des paramètres de la génération pour l'interférométrie optique. Elles peuvent être utilisées conjointement pour effectuer une cartographie bidimensionnelle de la phase harmonique résolue angulairement et spectralement. Cette combinaison, appelée CHASSEUR pour *Combined HArmonic Spectroscopy by two-Source EUV interferometry and RABBIT*, a été développée dans la thèse d'**Antoine Camper** au LIDyL Camper [27]. L'intérêt de cette cartographie d'amplitude et de phase est qu'elle permet d'effectuer la reconstruction tomographique d'une orbitale moléculaire sans phases arbitrairement fixées, comme c'est le cas dans les techniques "partielles" (Itatani et al. [95], Haessler et al. [77]).

### 1.3.3 Stabilisation de la ligne

Dans l'interférométrie quantique RABBIT, la synchronisation des impulsions IR et XUV et la stabilisation du retard  $\tau$  sont essentielles. Différents effets peuvent contribuer aux fluctuations du délai entre les différents bras de l'interféromètre. Le laser est soumis à des variations sur le long terme dues aux effets thermiques à haut taux de répétition de 1 kHz. D'autres effets, comme des variations de température de 1 à 2° ou des vibrations (bruit ambiant, système de pompage), peuvent contribuer à ces instabilités de délai et provoquent la dégradation des résultats obtenus. Pour limiter ces fluctuations, la ligne qui a été conçue intègre une stabilisation passive. Les fluctuations restantes sont corrigées à l'aide d'une stabilisation active, qui est présentée brièvement dans cette section.

La stabilisation active est basée sur les travaux de Krishnamachari et al. [118]. On utilise un actuateur piezo permettant deux opérations en même temps. Il est utilisé d'abord pour compenser les dérives lentes de l'interféromètre, mais également pour scanner le délai entre les deux bras avec une précision attoseconde tout en gardant une trace du délai absolu après un décalage de plusieurs périodes. À l'actuateur on ajoute un laser He :Ne à  $\lambda = 543\text{nm}$  continu (Melles Griot 25-LGP-193) se propageant dans l'interféromètre. Les fluctuations de la différence de

chemin entre les deux bras sont mesurées en suivant le déplacement des franges sur deux photodiodes positionnées en quadrature. Dans notre cas, le laser continu entre par la lame séparatrice placée en haut à gauche du schéma de la Figure 1.7 a). Les optiques ne sont pas traitées à cette longueur d'onde et une partie du faisceau continu se propage dans l'interféromètre, colinéairement aux faisceaux 2 et 3. Les faisceaux se superposent après réflexion sur la lentille, leur superposition produisant des franges spatiales (voir Figure 1.7 c)). Cette approche permet d'éviter l'utilisation de miroirs supplémentaires généralement installés sur les optiques principales.

La Figure 1.18 a) montre la différence de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre lorsque que la stabilisation active fonctionne. La différence de chemin fluctue rapidement autour de  $0nm$  avec une déviation standard de  $5nm$  pour une acquisition d'une durée totale de 2 heures. Cela correspond à une stabilité de délai de  $\pm 17as$ . La Figure 1.18 b) montre la compensation appliquée au piezo pour conserver cette position. La dérive a atteint  $200nm$  après 2 heures, soit une dérive de phase de l'ordre de  $2rad$ . Cela montre l'importance de l'utilisation d'une stabilisation active pour des expériences nécessitant une précision interférométrique. La Figure 1.18 c) permet de voir que les corrections de délais appliquées sont efficaces pour des fluctuations inférieures à  $1kHz$ . Enfin, la Figure 1.18 d) montre des exemples de réglages fixes de l'interféromètre et leur stabilité pour différents pas.

Avant d'utiliser les outils que nous venons de décrire, ce qui sera fait dans les chapitres 3, 4 et 5, nous allons d'abord, dans le chapitre 2, présenter des notions de polarimétrie et les outils associés.

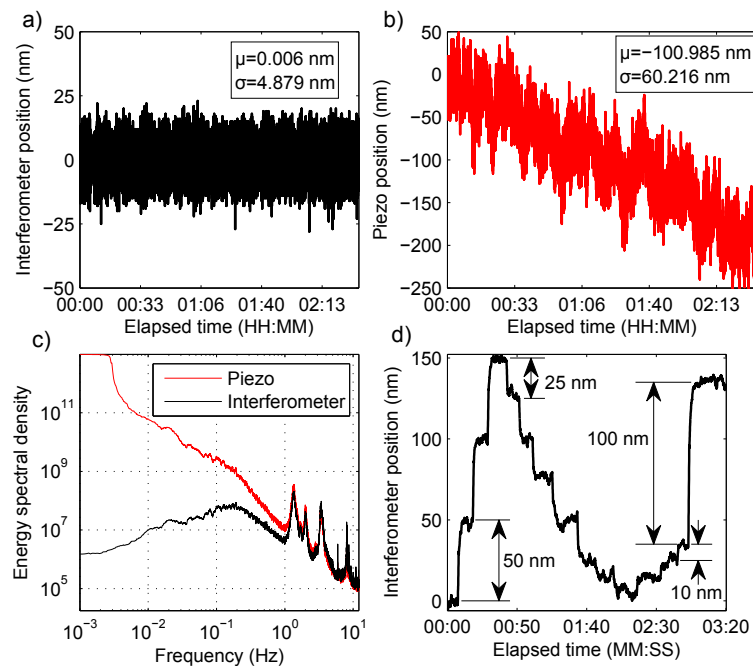


FIGURE 1.18 – Performance de la stabilisation active. a) Position de l'interféromètre après 2 heures. b) Compensation de la position du piezo pour garder l'interféromètre à une position donnée. c) Comparaison des densités spectrales d'énergie stabilisée (noire) et compensée (rouge). d) Exemples de positions d'interféromètres et de leurs stabilités pour différents pas.



---

# OUTILS DE CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT DE POLARISATION DU RAYONNEMENT

---

Au cours du VIII<sup>e</sup> siècle, les peuples Vikings, l'un des premiers peuples navigateurs, utilisaient un cadran solaire, composé d'un disque en bois et d'un gnomon placé perpendiculairement au centre du disque, permettant de se repérer (Thirlund [228]). Cependant, l'emploi du cadran nécessitait que le soleil brille. Lorsque le ciel était couvert, Les Vikings utilisaient un autre instrument, une "pierre de soleil", du spath d'Islande (une variété de calcite), qui leur servait à s'orienter en exploitant la polarisation de la lumière du soleil diffusée dans l'atmosphère afin de déterminer la position du soleil. Cette hypothèse a été émise par l'archéologue Ramskou [185]. Les peuples Vikings seraient alors les premiers à utiliser la nature vectorielle de la lumière, c'est à dire la polarisation. Des études récentes ont été faites pour valider ces hypothèses (Hegedüs et al. [81], Horváth et al. [90], Ropars et al. [187]). Rasmus Bartholin, dans son traité "*Experimenta crystalli islandici diadialastici*" (1669), observa que l'image d'un objet vu à travers un cristal de spath d'Islande était doublée et que, lorsque ce cristal est tourné, une image reste fixe tandis que l'autre tourne avec le cristal. À l'époque, l'image fixe était appelée "image ordinaire", tandis que l'autre était appelée "image extraordinaire". Il s'agissait alors de la première description scientifique de la polarisation, bien que Bartholin ne fût pas capable d'expliquer le phénomène. Quelques années plus tard, en 1678, Huygens énonça le principe qui porte son nom dans son Traité de la lumière (Huygens and Blay [92]). À l'aide de ce principe posant les bases de l'optique ondulatoire, Huygens réussit à retrouver les lois de la réflexion et de la réfraction, et fut également capable d'interpréter la double réfraction observée dans le spath d'Islande : c'est à ce moment là que l'optique et la science des cristaux se rencontrent. Pour expliquer ce phénomène, Huygens supposa qu'en plus d'une onde sphérique primaire, une onde secondaire ellipsoïdale se propageait dans le cristal. C'est en cherchant à vérifier son hypothèse que Huygens fit la découverte fondamentale de la polarisation des ondes lumineuses. Il observa que chacun des deux rayons lumineux réfractés par



---

la calcite peut être éteint quand on le fait passer à travers un second cristal de calcite, en faisant tourner ce dernier cristal autour de la direction du rayon lumineux émergent. Il fut alors le premier à suggérer que la lumière n'était pas une quantité scalaire. La théorie ondulatoire de la lumière fut cependant rejetée par Newton, qui impose sa théorie corpusculaire/mécanique de la lumière.

Le début du 19<sup>e</sup> siècle assiste au renouveau des études sur la polarisation de la lumière grâce à Young et ses travaux sur le principe d'interférence qui donnèrent une nouvelle vie à la théorie ondulatoire. En 1808, Etienne Louis Malus découvre la polarisation simple de la lumière par réflexion. Plus précisément, il remarque que la lumière se retrouve partiellement polarisée après réflexion sur une surface. Il observa que les deux images obtenues par double réfraction à travers la calcite étaient éteintes alternativement lorsqu'il tournait le cristal de calcite autour de la ligne de visée (Malus [150], Chappert [33]). Ces études lui permirent d'énoncer la loi de Malus, qui sera présentée dans ce chapitre. En 1811, Arago découvre la polarisation rotatoire chromatique du quartz cristallin, moyen puissant pour détecter la polarisation d'une lumière (Arago [6]). Quatre ans plus tard, Biot découvre le même phénomène dans des liquides organiques, comme l'essence de térébenthine (Biot [20]).

Fresnel, en plus de ces travaux sur la diffraction lui permettant d'amener le principe de Huygens-Fresnel, reprit, assisté par Arago, l'expérience interférométrique des fentes de Young, mais avec des sources en polarisation orthogonales. Fresnel et Arago furent surpris de voir qu'il n'y avait aucune interférence. Le fait que deux rayons polarisés orthogonalement ne peuvent interférer fournit à Fresnel la preuve de la nature transverse de la lumière.

En mars 1852, Sir George Gabriel Stokes (Stokes [217]) publia un article dans lequel il énonça le formalisme mathématique nécessaire pour décrire tous les états de polarisation de la lumière, y compris la lumière non polarisée ou partiellement polarisée, via les paramètres de Stokes. Abandonnant la description des états de polarisation de la lumière à partir de l'amplitude, comme le faisait la théorie ondulatoire, il introduisit la description de la lumière à partir d'une quantité directement mesurable, l'intensité.

En 1890, Henri Poincaré, dans son ouvrage "Théorie mathématique de la lumière" (Poincaré et al. [178]) montra que chaque état de polarisation de la lumière pouvait être représenté par un point d'une sphère. Une des propriétés remarquables de la sphère de Poincaré est que chacun de ses points (représentatif d'un état de polarisation) peut être décrit par trois des paramètres de Stokes.

Avec l'avènement de l'algèbre linéaire, deux nouvelles méthodes de description de l'état de polarisation sont apparues au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, utilisant le calcul matriciel, permettant d'obtenir l'état de polarisation et l'intensité de la lumière monochromatique transmise par des montages optiques complexes, contenant polariseurs et milieux biréfringents. La première est le formalisme des matrices de Mueller (Mueller [162]), qui sera développé dans ce chapitre. Ce formalisme

permet de calculer les paramètres de Stokes de la lumière transmise par un montage optique. Un autre formalisme, celui de Jones (Jones [103]), utilise les quantités complexes du champ pour former le vecteur de Jones, caractérisant l'état de polarisation de la lumière, associé à des matrices  $2 \times 2$ , appelées matrices de Jones, qui caractérisent les éléments optiques. Cependant comme nous le verrons, ce formalisme ne prend pas en compte la lumière partiellement ou non-polarisée.

La compréhension et la caractérisation de l'état de polarisation ont été développées en grande partie pour les sources de la gamme visible. Cette caractérisation se fait généralement avec un dispositif composé d'un polariseur et d'un déphaseur (lames d'onde dont on connaît les axes rapide et lent). Dans le visible, cela est facilement réalisable car les éléments optiques utilisés sont de bonnes qualités. L'avènement des sources XUV (synchrotron, FEL, GHOE) nécessite de concevoir et d'utiliser de nouveaux matériaux. Les optiques en transmission, comme celles utilisées pour le domaine visible, ne fonctionnent pas dans le domaine XUV à cause d'une trop forte absorption par le milieu. On utilise alors plutôt des optiques en réflexion, typiquement des miroirs métalliques, les angles d'incidence devant être connus de manière précise. De tels dispositifs ont commencé à voir le jour à la fin des années 80 pour les synchrotrons (Westerveld et al. [254], Dohring et al. [47], Azzam and Kan'an [9]) mais ne fonctionnaient que pour des gammes spectrales étroites. Plus récemment, la ligne DESIRS (Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron) du synchrotron soleil permet de générer (Nahon and Alcaraz [166]) et caractériser (Nahon et al. [167]) tout état de polarisation (de linéaire à circulaire) dans la gamme (5-40 eV).

Cependant, la plupart de ces systèmes sont difficilement adaptables sur les montages classiques de GHOE. Ils sont encombrants et ne fonctionnent que sur une gamme d'énergie relativement faible. De plus, le flux VUV-XUV moyen obtenu via la GHOE, à haute énergie de photon ( $\geq 100\text{eV}$ ) est en général bien plus faible que celui obtenu avec le synchrotron et les lasers à électrons libres, rendant difficile l'utilisation des polarimètres optiques en raison des fortes absorptions. Récemment le groupe de Danielle Doweck a développé une méthode permettant la caractérisation complète de l'état de polarisation d'un rayonnement, intitulée « polarimétrie moléculaire » (Veyrinas et al. [245]). Cette méthode utilise les propriétés de la photoionisation moléculaire induite par un rayonnement lumineux et en particulier le fait que l'état de polarisation du rayonnement ionisant est encodé dans la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire (MFPAD pour Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution). La mesure de ces observables, obtenues par spectroscopie en coïncidence des impulsions électron-ion lors d'une réaction de photoionisation dissociative, permet de décrire complètement l'état de polarisation du champ XUV sur une gamme d'énergie étendue via la détermination des trois paramètres de Stokes.

Dans ce chapitre, on apportera tout d'abord le formalisme nécessaire à la des-

cription de l'état de polarisation de la lumière utilisé au cours de cette thèse. Nous développerons ensuite les méthodes de caractérisation de l'état de polarisation : la polarimétrie optique, basée sur la loi de Malus, et la polarimétrie moléculaire, basée sur la mesure des distributions angulaires électron-ion obtenues par photoionisation dissociative de molécules de  $NO$  par un train d'impulsions harmoniques XUV dont on cherche à caractériser la polarisation. Cette technique nécessite naturellement de prendre en compte les effets des éléments optiques qui permettent le transport et la focalisation du rayonnement dans la zone d'interaction où a lieu la réaction de photoionisation et les modifications sur l'état de polarisation qu'ils induisent. On présentera finalement la caractérisation de notre ligne optique.

## 2.1 Etats de polarisation de la lumière

### 2.1.1 Concepts généraux de la lumière polarisée

Soit  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  le champ électrique décrivant une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et se propageant suivant la direction  $\hat{e}_z$ . Le vecteur d'onde et le champ électrique étant orthogonaux, le champ électrique est transverse et évoluera suivant  $\hat{e}_x$  et  $\hat{e}_y$ . Le champ est alors décrit de la manière suivante :

$$\begin{cases} E_x(z, t) &= E_{0,x} \cos(\omega_0 t - kz + \phi_x) \\ E_y(z, t) &= E_{0,y} \cos(\omega_0 t - kz + \phi_y) \\ E_z(z, t) &= 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

avec  $E_{0,i}$  ( $i = x, y$ ) les amplitudes réelles positives et  $\phi_i$  ( $i = x, y$ ) les phases définies à  $2\pi$  près.

En combinant les équations 2.1.1 et 2.1.2 et en éliminant la variable temporelle  $t$ , on peut montrer que l'extrémité du vecteur champ électrique décrit une ellipse dont l'équation est la suivante :

$$\frac{E_x^2}{E_{0,x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0,y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0,x} E_{0,y}} \cos \phi = \sin \phi \quad (2.2)$$

avec  $\phi = \phi_x - \phi_y$  le déphasage entre les deux composantes du champ défini sur l'intervalle  $[-\pi, +\pi]$ .

Généralement, les axes de l'ellipse (appelés  $\hat{e}_{x'}$  et  $\hat{e}_{y'}$ ) diffèrent des axes du repère dans le référentiel du laboratoire ( $\hat{e}_x$  et  $\hat{e}_y$ ) à cause du terme croisé  $E_x E_y$  dans 2.2. En s'intéressant de plus près aux expressions de 2.1, on constate que l'ellipse est inscrite dans un rectangle de côté  $2E_{0,x}$  sur  $2E_{0,y}$ . L'ellipse de polarisation est représentée Figure 2.1.

Dans le référentiel ( $\hat{e}_x, \hat{e}_y$ ), l'ellipse peut être décrite complètement à partir des amplitudes  $E_{0,x}$  et  $E_{0,y}$  et du déphasage  $\phi$ , l'angle  $\alpha$  étant défini tel que  $\tan \alpha =$

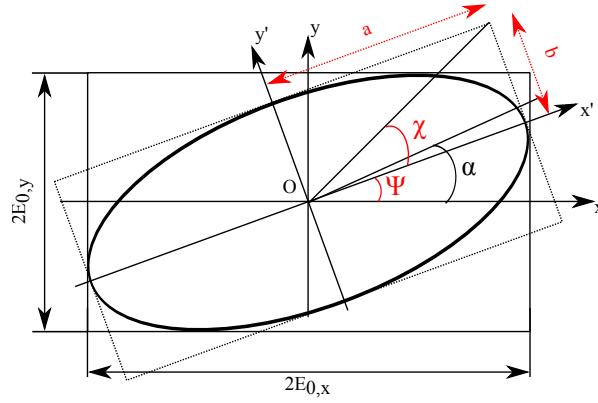


FIGURE 2.1 – Ellipse de polarisation

$E_{0,y}/E_{0,x}$  sur l'intervalle  $[-\pi/2, \pi/2]$ . On peut également décrire l'ellipse géométriquement en faisant intervenir son grand axe  $a$ , son petit axe  $b$  et son orientation par rapport à l'axe  $Ox$ , donné par l'angle  $\psi$  dans l'intervalle  $[0, \pi]$ . L'ellipticité  $\epsilon$  s'exprime en fonction de l'angle  $\chi$  pris entre  $[-\pi/4, \pi/4]$ , qui définit la forme et le sens de rotation de l'ellipse :

$$\epsilon = \tan \chi = \pm \frac{b}{a} \quad (2.3)$$

Ces définitions sont équivalentes et on peut passer d'un référentiel à l'autre via les relations suivantes (Born and Wolf [21]) :

$$\begin{cases} a^2 + b^2 = E_{0,x}^2 + E_{0,y}^2 \\ \tan 2\psi = \tan(2\alpha) \cos \phi \\ \sin 2\chi = \sin(2\alpha) \sin \phi \end{cases} \quad (2.4)$$

La polarisation est dite elliptique droite ou gauche selon le sens de rotation du vecteur champ électrique. Par convention, elle est appelée droite lorsqu'un observateur regardant dans la direction opposée au sens de propagation voit la rotation du champ dans le sens horaire et correspond au cas où  $\sin \phi > 0$  et  $0 < \chi \leq \pi/4$ . Inversement, elle est appelée gauche lorsque le champ tourne dans le sens trigonométrique ( $\sin \phi < 0$  et  $-\pi/4 \leq \chi < 0$ ).

Finalement, l'intérêt de la définition d'un repère associé à l'ellipse est utile à des fins expérimentales. Il est en effet plus simple de mesurer des grandeurs telles que l'orientation et l'ellipticité de l'ellipse que de mesurer l'amplitude et la phase des composantes du champ. Des travaux à ce sujet ont été effectués par Qiu et al. [184], Voipio et al. [247], Wolf [258].

### 2.1.2 Quelques exemples d'états de polarisation

On trouvera des exemples d'états de polarisation dans la Figure 2.2. Lorsque  $\phi = 0$  ou  $\phi = \pi$ , le champ est polarisé linéairement, *i.e* suivant une droite, et l'orientation

de cette droite ne dépend que du rapport des amplitudes des deux composantes du champ  $\frac{E_{0,y}}{E_{0,x}}$ . La Figure 2.2 **a)** correspond à un état de polarisation linéaire horizontal, soit  $E_{0,y} = 0$ , tandis que la Figure 2.2 **b)** correspond à un état de polarisation linéaire vertical avec  $E_{0,x} = 0$ .

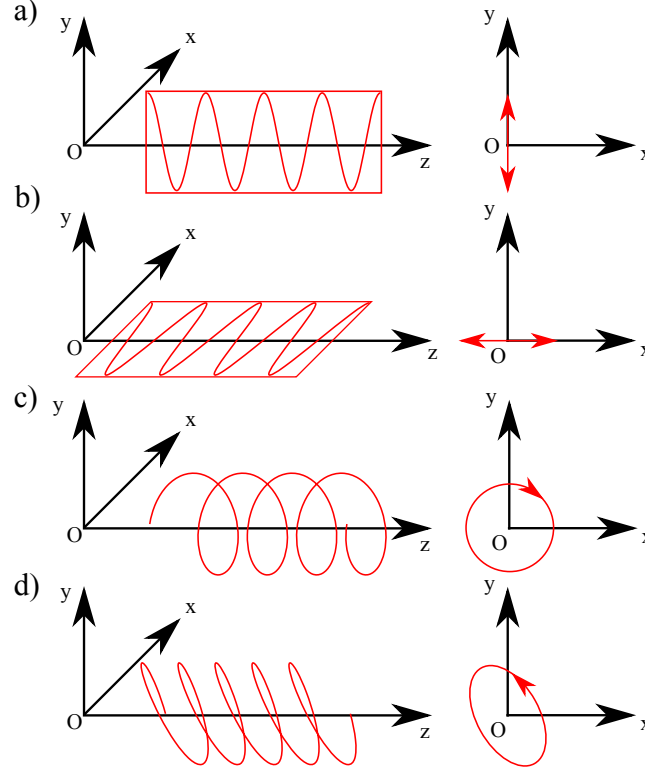


FIGURE 2.2 – Exemples d'état de polarisation. **a)** polarisation linéaire verticale. **b)** polarisation linéaire horizontale. **c)** polarisation circulaire droite. **d)** polarisation elliptique gauche.

Lorsque  $\phi$  prend des valeurs particulières comme  $\pm\pi/2$ , le champ n'est plus polarisé linéairement mais elliptiquement. De plus, si les amplitudes des composantes  $E_{0,x}$  et  $E_{0,y}$  sont égales, l'ellipse devient un cercle de rayon  $E_{0,x} = E_{0,y} = E_0$ . Dans ce cas, on parle de lumière polarisée circulairement ; le sens rotation du champ dépend du signe de  $\phi$ . Si  $\phi = \pi/2$ , on parle de polarisation circulaire droite et si  $\phi = -\pi/2$ , on parle de polarisation circulaire gauche, toujours d'après les conventions précédentes. Il faut cependant faire la différence entre sens de parcours et hélicité. En effet, l'hélicité  $h$  correspond à la composante du moment angulaire de spin du photon dans la direction de propagation (Barnett et al. [14]). L'hélicité vaut  $+1$  pour un champ polarisé circulaire gauche et  $-1$  dans le cas d'un champ polarisé circulaire droit. L'état de polarisation le plus général (pour une lumière complètement polarisée) est lorsque  $\phi$ ,  $E_{0,x}$  et  $E_{0,y}$  prennent des valeurs quelconques, on se retrouve alors avec un champ polarisé elliptiquement (2.2 **d**). Enfin, la lumière peut être partiellement ou totalement dépolarisée. En un point de l'espace et pour un

temps donnés, la polarisation est parfaitement définie. Cependant, nos détecteurs mesurent une valeur moyenne du champ en espace et en temps, qui est alors à l'origine de la dépolarisation.

## 2.2 Description vectorielle de la lumière et propagation : Formalisme de Stokes-Mueller

La nature vectorielle de l'état de polarisation de la lumière suggère d'utiliser une représentation vectorielle de ce dernier. R.C. Jones, via une série d'articles (Jones [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109]), développa une approche matricielle dans la résolution des problèmes relatifs à l'état de polarisation. L'état de polarisation d'une onde quasi-monochromatique plane se propageant dans la direction des  $z$  croissants s'exprime via un vecteur  $\vec{J}$ , appelé vecteur de Jones :

$$\vec{J} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0,x} e^{i\phi_x} \\ E_{0,y} e^{i\phi_y} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Il n'existe pas de vecteur de Jones pour la lumière naturelle (supposée totalement dépolarisée) et la lumière partiellement polarisée. Pour prendre en compte ces cas, il faut introduire une matrice supplémentaire appelée matrice de cohérence qui ne sera pas développée ici, mais qui est disponible dans cet ouvrage (Huard [91]). On préférera plutôt utiliser le formalisme de Stokes (Stokes [217]), qui permet l'étude de sources partiellement ou non polarisées et se base sur des quantités directement mesurables telle que l'intensité plutôt que sur les champs électriques.

Considérons l'état de polarisation le plus général (pour une lumière complètement polarisée) introduit via l'équation 2.5. Introduisons le vecteur  $\vec{S} = (S_0, S_1, S_2, S_3)$  :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle E_x E_x^* + E_y E_y^* \rangle \\ \langle E_x E_x^* - E_y E_y^* \rangle \\ \langle E_x E_y^* + E_y E_x^* \rangle \\ i \langle E_x E_y^* - E_y E_x^* \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle E_{0,x}^2 \rangle + \langle E_{0,y}^2 \rangle \\ \langle E_{0,x}^2 \rangle - \langle E_{0,y}^2 \rangle \\ 2 \langle E_{0,x} E_{0,y} \cos \phi \rangle \\ 2 \langle E_{0,x} E_{0,y} \sin \phi \rangle \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

On a vu que les seules quantités mesurables sont à dimension énergétique. Or, les détecteurs possèdent des temps d'intégrations très supérieurs aux périodes d'oscillation des ondes optiques ( $10^{-14} - 10^{-15}$  secondes). Les quantités mesurées sont donc des moyennes temporelles. La moyenne temporelle est représentée par le symbole  $\langle \rangle$  et est définie telle que  $\langle E_x E_y \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_x E_y dt$ , où  $T$  est le temps d'intégration du détecteur. En plus de la moyenne temporelle, il faut aussi prendre en compte la moyenne spatiale correspondant à la section du faisceau "vue" par le détecteur.

Les 4 paramètres de Stokes ont une signification physique en termes d'intensités. S'il est évident que  $S_0$  représente l'intensité totale  $I_0$  de l'onde optique,  $S_1$  représente la différence des intensités des composantes rectilignes suivant  $Ox$  et  $Oy$ .  $S_2$  et  $S_3$  correspondent également à des différences d'intensités, mais sur des bases différentes que sont, pour  $S_2$ , la base des états rectilignes à  $45^\circ$  des états  $Ox$  et  $Oy$ , donnant deux nouveaux termes  $I_{+45^\circ}$  et  $I_{-45^\circ}$  et, pour  $S_3$ , sur la base des états circulaires gauches et droits ( $I_G$  et  $I_D$ ,  $G$  =gauche et  $D$  =droite). On comprend alors que  $S_3$  donnera l'information sur l'ellipticité de l'état de polarisation du champ. On peut alors réécrire les paramètres de Stokes à partir de ces intensités :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_H + I_V \\ I_H - I_V \\ I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ I_D - I_G \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

où  $I_H = E_{0,x}^2$  et  $I_V = E_{0,y}^2$ , avec  $H$  et  $V$  correspondant respectivement à la direction horizontale et verticale.

On utilise généralement les paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{S}$ , définis tels que  $\tilde{S}_i = S_i/S_0$ , avec  $i = 0,1,2,3$ . On montre les conventions utilisées pour des états de polarisation typiques dans la Figure 2.3.

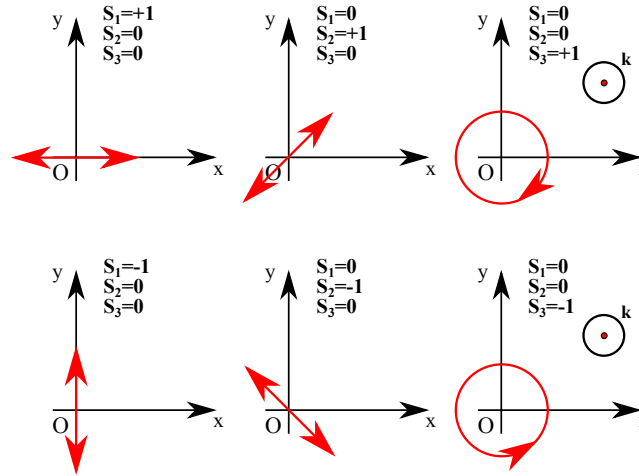


FIGURE 2.3 – Exemples et conventions de signe des paramètres de Stokes pour un faisceau lumineux se propageant vers l'observateur.

Dans le cas d'une lumière complètement polarisée, on a  $S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ . Dans le cas d'une lumière non polarisée,  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$ . Enfin, si la lumière est partiellement polarisée, on se retrouve avec l'inégalité suivante :

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (2.8)$$

On peut ainsi définir le degré de polarisation du champ, donné par :

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{tot}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (2.9)$$

Si l'onde est complètement polarisée, on a  $P = 1$ , si l'onde est non polarisée, on obtient  $P = 0$ . On peut définir un cinquième paramètre de Stokes,  $S_4$ , défini tel que  $S_4 = (1 - P)S_0$ . On peut ainsi décomposer l'état de polarisation décrit par  $\vec{S}$  en deux parties, l'une complètement polarisée et l'autre complètement dépolarisée. Cette décomposition est unique et s'écrit :

$$\vec{S} = \vec{S}_{NP} + \vec{S}_P = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_0 - \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Ces paramètres s'expriment en fonction des angles  $\psi$  et  $\chi$  introduits section 2.1.1, on obtient alors :

$$\begin{aligned} S_1 &= \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \cos 2\chi \cos 2\psi \\ S_2 &= \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \cos 2\chi \sin 2\psi \\ S_3 &= \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \sin 2\chi \end{aligned} \quad (2.11)$$

On peut aussi exprimer les grandeurs  $\psi, \chi$  et  $\epsilon$  en fonction des paramètres de Stokes et ainsi remonter à l'état de polarisation du champ mesuré :

$$\begin{aligned} \tan 2\psi &= \frac{S_2}{S_1} \\ \sin 2\chi &= \frac{S_3}{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}} \\ \epsilon &= \tan \chi \end{aligned} \quad (2.12)$$

## 2.3 Propagation de l'état de polarisation : Matrices de Mueller

On a vu que les paramètres de Stokes permettaient de caractériser complètement l'état de polarisation d'un faisceau lumineux. Comment évolue alors l'état de polarisation lors de l'interaction du faisceau avec un système optique ? Pour répondre à cette question, Mueller a montré qu'il existait une relation entre les vecteurs de Stokes incident  $\vec{S}_{inc.}$  et transmis  $\vec{S}_{trans.}$  d'un système optique (Mueller [162]). Cette relation est de la forme :

$$\vec{S}_{trans.} = M \vec{S}_{inc.} \quad (2.13)$$

où  $M$  est la matrice carrée  $4 \times 4$  de Mueller, dont tous les éléments  $m_{ij} (i, j = 0, 1, 2, 3)$  sont réels. Elle peut être considérée comme une matrice de transfert en pola-



risation d'un milieu donné. En connaissant cette matrice, on peut prédire l'état de polarisation transmis en connaissant l'état de polarisation incident. En annexe, on trouvera des exemples de matrices de Mueller correspondant à des optiques couramment utilisées (polariseur, lame demi-onde, lame quart d'onde, miroir, ...).

Ce formalisme étant basé sur l'algèbre linéaire, les règles du calcul matriciel s'appliquent à l'association de plusieurs dispositifs optiques. En effet, le vecteur de Stokes émergent du premier dispositif est le vecteur incident du second et ainsi de suite. On peut ainsi écrire la matrice de Mueller totale  $M$  comme un produit matriciel de  $n$  matrices correspondant à différents éléments optiques :

$$M = M_n \times M_{n-1} \times \dots \times M_2 \times M_1 \quad (2.14)$$

Nous verrons en section 2.6 la caractérisation de la matrice de Mueller de notre ligne optique.

## 2.4 Caractérisation expérimentale de l'état de polarisation via polarimétrie optique

L'un des projets effectués au cours de cette thèse porte sur la caractérisation complète de l'état de polarisation de l'émission XUV provenant de la génération d'harmoniques d'ordre élevé. On présente ici une première méthode, la polarimétrie optique dont on évoquera les principes 2.4.1. On présentera ensuite le dispositif expérimental utilisé. Enfin, on montrera comment son extrait les paramètres de l'ellipse de polarisation.

### 2.4.1 Principe

Si on reprend l'ensemble d'équations 2.7, on constate qu'il est possible d'obtenir les paramètres de Stokes  $S_i$  en mesurant l'intensité lumineuse dans des conditions particulières. Pour cela, on peut utiliser un analyseur de polarisation linéaire (polariseur) ainsi qu'un analyseur de polarisation circulaire. Le premier donne accès aux valeurs de  $I_H$ ,  $I_V$ ,  $I_{+45^\circ}$ ,  $I_{-45^\circ}$ , tandis que le second donne accès aux valeurs de  $I_G$  et  $I_D$ . Ici, le polariseur est supposé parfait, c'est à dire transmettant complètement une direction de polarisation et supprimant totalement la direction orthogonale. Plutôt qu'un analyseur circulaire, on utilise généralement une lame d'onde induisant un déphasage  $\phi$  entre les deux composantes du champ et placée avant le polariseur. On se retrouve alors avec un dispositif composé de la source optique dont on cherche à caractériser l'état de polarisation, une lame d'onde, un polariseur également et un détecteur. Ce dispositif schématique est présenté Figure 2.4.

Le polariseur transmet le champ résultant suivant son axe de transmission à un angle  $\theta$ . L'intensité  $I(\theta, \phi)$  mesurée par le détecteur est alors (Collett [38]) :

$$I(\theta, \phi) = \frac{1}{2} [S_0 + S_1 \cos 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos \phi - S_3 \sin 2\theta \sin \phi], \quad (2.15)$$

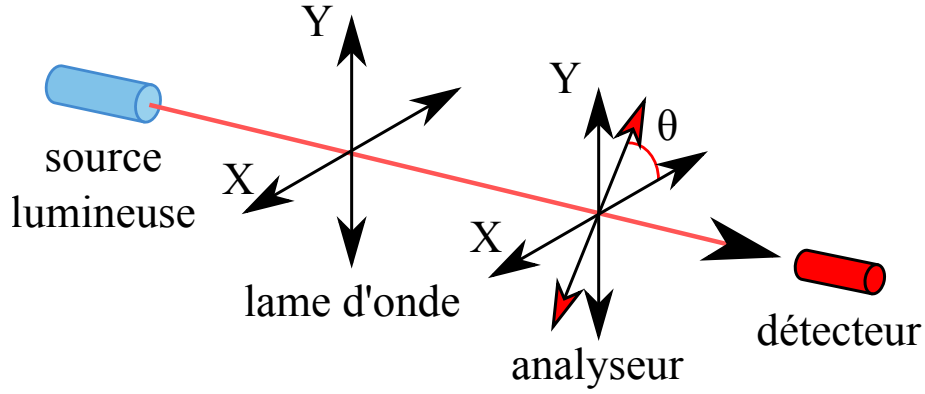


FIGURE 2.4 – Dispositif de principe de la polarimétrie optique. Il est composé de la source optique dont on cherche à caractériser l'état de polarisation. Le faisceau passe par une lame d'onde, induisant un déphasage  $\phi$  entre les deux composantes du champ. Il est ensuite transmis par un polariseur dont l'axe de transmission est suivant  $\theta$ . Finalement, on mesure l'intensité lumineuse à l'aide d'un détecteur.

où les  $S_i$  sont les paramètres de Stokes qu'on cherche à déterminer. Cette expression peut être obtenue en utilisant le formalisme des matrices de Mueller et est démontrée en annexe. Maintenant, si on mesure l'évolution du signal en fonction de l'angle  $\theta$  du polariseur, on obtient une évolution sinusoïdale du signal, correspondant à la loi de Malus, nommée d'après l'ingénieur Etienne-Louis Malus (Malus [150]). Une courbe de principe est présentée Figure 2.5.

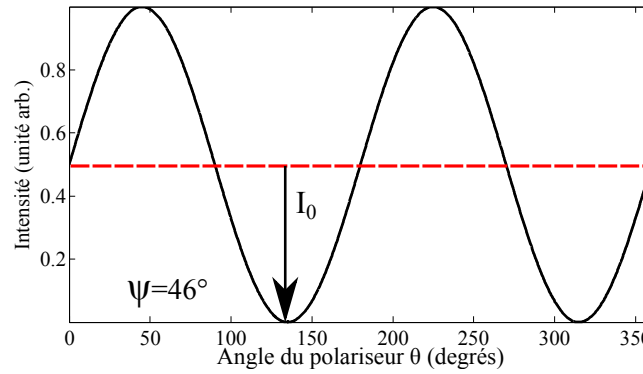


FIGURE 2.5 – Principe de la loi de Malus dans le cas d'un polariseur parfait et d'un champ polarisé linéairement et dont le maximum est à  $46^\circ$  par rapport à l'axe principal du polariseur.

Considérons maintenant le cas où la lame d'onde est absente. On a  $\phi = 0$  et l'équation 2.15 devient :

$$I(\theta, \phi) = \frac{1}{2} [S_0 + S_1 \cos 2\theta + S_2 \sin 2\theta], \quad (2.16)$$

Dans cette configuration, on est capable d'extraire les paramètres de Stokes  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$ , mais pas  $S_3$ . Si seul ce dispositif est utilisé, on obtient une caractérisation incomplète de l'état de polarisation. Il est alors impossible de distinguer une polarisation circulaire d'une source complètement dépolarisée. Dans les deux cas, on obtient  $S_1 = S_2 = 0$  et on mesure uniquement une valeur constante égale à  $S_0/2$ . Cette configuration est utilisée pour notre dispositif expérimental, pour des raisons qui seront détaillées section 2.4.2.

Considérons désormais le cas où la lame d'onde est une lame quart d'onde, telle que  $\phi = \pi/2$ . L'équation 2.15 se réécrit comme :

$$I(\theta, \phi) = \frac{1}{2} [S_0 + S_1 \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta], \quad (2.17)$$

Dans cette configuration, on extrait  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_3$ , mais pas  $S_2$ . On comprend alors qu'en effectuant deux "lois de Malus", une première sans lame quart d'onde et la seconde avec lame, il est possible d'extraire complètement l'état de polarisation du champ.

Enfin, on travaille généralement avec un polariseur fixe en réflexion. Dans ce cas, on place une lame demi-onde entre la lame quart d'onde et le polariseur, afin de tourner la direction de polarisation. Ainsi, on peut reproduire les "lois de Malus".

## 2.4.2 Dispositif expérimental

On cherche à transposer les techniques de polarimétrie optique précédemment détaillées au cas de l'XUV. Le principal problème est associé à la forte absorption des optiques en transmission dans cette gamme spectrale. Il n'existe pas de lame demi-onde ou quart d'onde avec une transmission suffisante pour mesurer l'état de polarisation du champ incident. Notons que des travaux importants sont effectués afin d'améliorer la transmission, via le développement de membranes multicouches (Chen et al. [34]).

On préfère alors travailler avec des optiques en réflexion, grâce à l'utilisation de miroirs. Un analyseur tournant avec déphaseur basé sur un déphasage à la réflexion (Vodungbo et al. [246]) a été développé. Ce système repose cependant sur un ensemble de quatre miroirs et donc quatre réflexions, entraînant une faible transmission.

On utilise alors un dispositif plus simple, mais incomplet, pour caractériser l'état de polarisation de sources harmoniques. On place une lame demi-onde sur le trajet du faisceau de génération. La GHOE étant un processus dirigé par le champ de génération, en tournant la direction de polarisation du faisceau de génération, on tourne également celle du faisceau XUV. Le reste du dispositif est une variante du montage présenté Figure 1.10 a) et est disponible 2.6. Ici, le faisceau est réfléchi sur deux miroirs plans en or avec un angle d'incidence de  $\approx 45^\circ$ , avant de se propager vers le spectromètre XUV. Ces deux miroirs forment un analyseur vertical fixe.

Avec ce dispositif, on se trouve dans la configuration donnée par l'équation 2.16. On fait alors l'hypothèse d'un faisceau complètement polarisé et seule une "loi de

Malus" est nécessaire. De ce fait, la polarimétrie optique telle que nous l'utilisons est une technique incomplète, ne permettant pas d'extraire la vraie valeur de  $S_3$ . Notons que cette hypothèse a été appliquée pour l'ensemble des travaux de polarimétrie optique de l'émission harmonique (Ferré et al. [61], Levesque et al. [132], Mairesse et al. [149], Zhou et al. [267]).

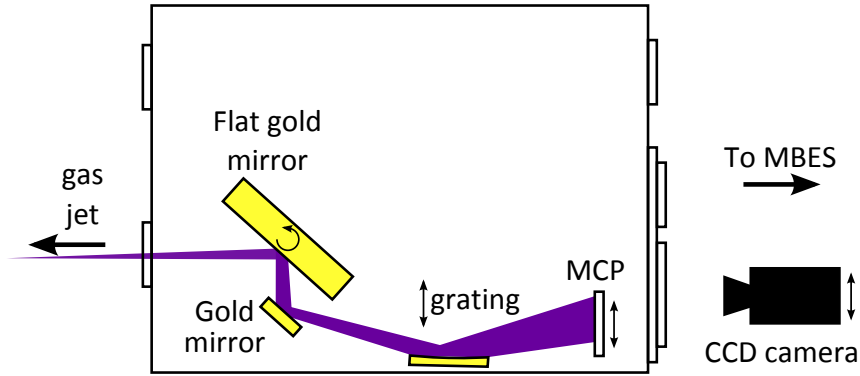


FIGURE 2.6 – Dispositif expérimental de caractérisation de l'état de polarisation, composé de deux miroirs en or avec un angle d'incidence de  $45^\circ$  servant d'analyseur fixe et du système d'imagerie résolu spectro-spatialement introduit dans le premier chapitre, mesurant le signal total transmis après réflexion sur les miroirs. La polarisation est tournée en amont de la lentille de génération à l'aide d'une lame demi-onde placée dans le faisceau laser de génération.

Ces miroirs ont des réflectivités  $R_s$  et  $R_p$  dépendant de l'angle d'incidence et de l'énergie de photon incident. La composante "s" correspond au cas d'un champ polarisé S, soit perpendiculaire au plan d'incidence, tandis que la composante "p" correspond à un champ polarisé p, soit compris dans le plan d'incidence. Les réflectivités sont ici des réflectivités en intensité et ont été tabulées par Gullikson [73] et Windt et al. [257]. Ces réflectivités et leur rapport sont présentés dans la Figure 2.7 pour différents cas. On peut constater, dans les cas décrits dans les Figures 2.7 a) et 2.7 b), que la réflectivité  $R_s$  est de l'ordre de 0.1 en incidence normale et augmente progressivement jusqu'à atteindre 1 en incidence rasante. La réflectivité  $R_p$ , elle, suit la même tendance que  $R_s$ , à la différence qu'elle passe par un minimum autour de  $45^\circ$ . Le rapport  $R_p/R_s$ , également appelé coefficient d'extinction, passe par un minimum autour de  $45^\circ$ , correspondant au minimum de  $R_p$ . On comprend alors pourquoi le dispositif présenté Figure 2.6 est composé de deux miroirs à un angle d'incidence de  $45^\circ$  : dans cette configuration, on maximise le contraste entre les deux composantes, de façon à avoir les mesures les plus précises possibles. L'évolution des réflectivités  $R_s$ ,  $R_p$  et leur rapport en fonction de l'énergie de photon est présentée dans le cas d'un miroir en or (Fig. 2.7 c)) et dans le cas de deux miroirs (Fig. 2.7 d)). On constate que le rapport  $R_p/R_s$  atteint des valeurs de l'ordre de 20% dans le cas de l'utilisation d'un miroir contre 5% en utilisant deux miroirs.

On voit que dans ce cas, on quitte le cas parfait présenté en section 2.4.1. Il

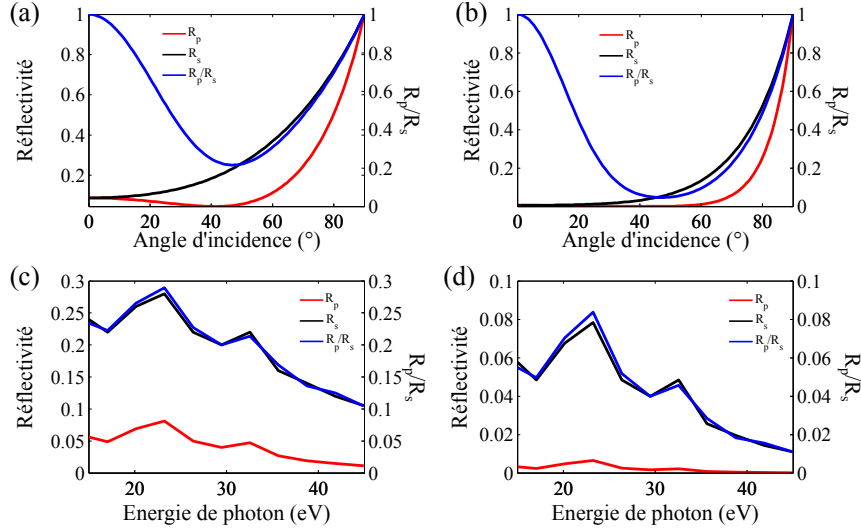


FIGURE 2.7 – Réflectivités  $R_p$  (rouge) ,  $R_s$  (noir) et leur rapport  $R_p/R_s$  (bleu) pour différents cas. En haut, courbes des réflectivités et de leur rapport en fonction de l'angle d'incidence à une énergie de  $30\text{eV}$  : a) cas d'un seul miroir en or et b) cas de deux miroirs. En bas, courbes des réflectivités et de leur rapport en fonction de l'énergie de photon pour un angle d'incidence de  $45^\circ$  : c) cas d'un seul miroir en or et d) cas de deux miroirs.

faut alors prendre en compte l'imperfection de l'analyseur. Dans ce cas l'intensité mesurée après analyseur dans le cadre de la GHOE diffère de celle donnée dans l'équation 2.16 et devient :

$$I(\theta) = \left[ \frac{(R_s + R_p)(I_{maj} + I_{min})}{2} \right] + \frac{(R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min})}{2} \cos 2(\theta + \psi) \\ = A + B \cos 2(\theta + \psi), \quad (2.18)$$

où  $A = \frac{(R_s + R_p)(I_{maj} + I_{min})}{2}$  correspond à la valeur moyenne des oscillations tandis que  $B = \frac{(R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min})}{2}$  est l'amplitude des oscillations et  $I_{maj(min)} = E_{maj(min)}^2$  est l'intensité de la composante majeure (mineure) de l'ellipse. La démonstration de l'équation 2.18 à l'aide du formalisme de Mueller ainsi qu'une discussion sur le signe de  $\psi$  sont présentées en annexe B.

Expérimentalement, il est nécessaire de déterminer les valeurs de  $R_s$  et  $R_p$ , ou du moins leur rapport  $C = R_p/R_s$ , car de minces couches de polluants (tels que des hydrocarbures provenant des pompes à vide) sur les miroirs or sont suffisantes pour modifier significativement les réflectivités. Ce rapport peut être obtenu en mesurant les oscillations d'un cas de référence correspondant à un champ polarisé linéairement. Ce rayonnement peut être obtenu via génération dans un gaz d'atome avec un champ IR lui-même polarisé linéairement. Dans ce cas,  $I_{min} = 0$  et on obtient les coefficients  $A_{ref}$  et  $B_{ref}$  :

$$A_{ref} = \frac{(R_s + R_p)I_{maj}}{2} \quad (2.19)$$

$$B_{ref} = \frac{(R_p - R_s)I_{maj}}{2}. \quad (2.20)$$

Le ratio des réflectivités  $C$  est alors obtenu à l'aide du paramètre  $\Gamma_{ref} = B_{ref}/A_{ref}$  et  $C = \frac{1-\Gamma_{ref}}{1+\Gamma_{ref}}$ . L'un des projets de cette thèse a été d'étudier et de caractériser complètement l'état de polarisation du champ harmonique produit dans un gaz d'hexafluorure de soufre ( $SF_6$ ) en utilisant un champ laser infrarouge de polarisation elliptique (Ferré et al. [61]) ainsi que celui produit par un champ laser polarisé linéairement dans un gaz de molécules de diazote ( $N_2$ ) alignées. Les résultats obtenus seront décrits dans le chapitre 4. La calibration du polariseur est indépendante du gaz de génération utilisé, cependant, pour assurer la validité de la calibration, nous comparons ci-dessous les résultats de calibration de la GHOE dans  $SF_6$  à l'aide d'un champ polarisé linéairement et dans  $N_2$  avec des molécules alignées à  $0^\circ$ , les deux cas produisant un champ harmonique XUV polarisé linéairement.

Nous avons d'abord étudié l'impact du bruit électronique et des reliquats d'infrarouge non filtré préalablement sur la calibration et la détermination du rapport  $R_p/R_s$ . Pour ça, on comparera les rapports  $R_p/R_s$  mesurés avec/sans soustraction d'une image de fond prise sans harmoniques, *i.e* sans couper le gaz, mais en laissant le champ de génération IR se propager. Les résultats sont présentés Fig. 2.8. La courbe rouge donne les valeurs théoriques du rapport des réflectivités pour les différents ordres harmoniques. Notons que l'effet du réseau de diffraction sur le rapport des réflectivités n'a pas été pris en compte théoriquement car son impact est très faible. Ceci est dû au fait que la réflexion se fait en incidence rasante : dans ce cas, les réflectivités  $R_s$  et  $R_p$  sont identiques, amenant à un rapport des réflectivités proche de 1. Expérimentalement, lorsque le rapport signal sur bruit est élevé, la soustraction du fond n'est pas nécessaire (voir courbes  $N_2$  avec/sans soustraction). Dans ce cas, les rapports des réflectivités avec et sans soustraction du fond sont proches dans les deux cas. Cependant, lorsque le rapport signal sur bruit diminue fortement (cas de  $SF_6$ , le signal harmonique mesuré étant faible), on obtient une surévaluation du rapport des réflectivités, pouvant atteindre des valeurs jusque 10 fois plus importantes que les valeurs théoriques. L'origine du bruit est associée principalement au bruit électronique de la caméra. L'infrarouge de génération étant filtré au préalable, il ne contribue pas au bruit de fond de la mesure. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats de polarimétrie optique, on utilisera les rapports  $R_p/R_s$  obtenus avec soustraction de l'image de fond. La Figure 2.9 présente les mêmes résultats que la figure 2.8, mais en ne gardant que les courbes obtenues avec soustraction de l'image de fond. Dans ce cas, les deux calibrations donnent des résultats quasi identiques, de l'ordre de 2% en moyenne, ce qui est plus faible que la valeur théorique attendue qui est de l'ordre de 5% en moyenne. Ces différences peuvent être dues aux imperfections des miroirs, soumis aux contraintes de leurs

montures respectives, venant modifier leur propriétés. Une autre raison pourrait être la présence d'un léger dépôt carboné à la surface des miroirs, venant également contribuer à la modification des propriétés de réflectivité. On utilisera cette détermination expérimentale des rapports des réflectivités dans la suite de notre analyse.

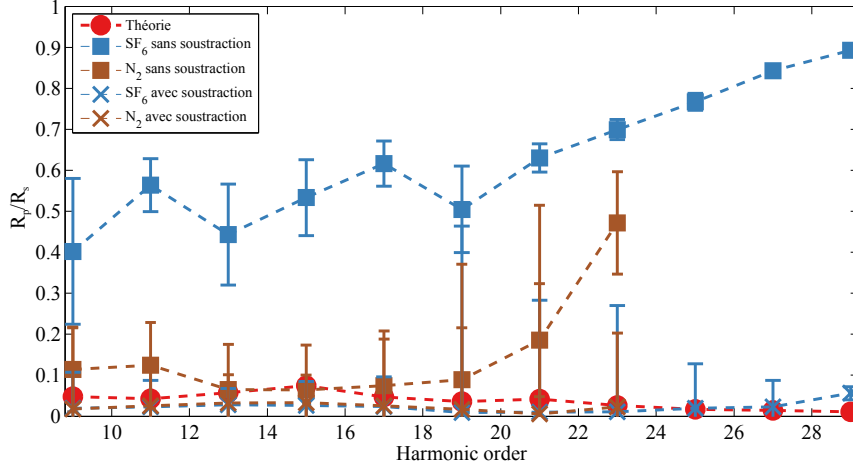


FIGURE 2.8 – Rapport des réflectivités  $R_p/R_s$  pour les ordres harmoniques 19 à 29 du 800nm. Rouge : courbe théorique extraite de Windt et al. [257]. Bleu : Calibration effectuée à partir de la GHOE dans un gaz de  $SF_6$  en utilisant un champ polarisé linéairement. Marron : Calibration effectuée à partir de la GHOE dans un gaz de  $N_2$  aligné. Courbes avec ■ : Courbes sans soustraction du fond. Courbes avec X : courbes avec soustraction du fond.

### 2.4.3 Extraction des paramètres de l'ellipse

Après avoir décrit le principe de la polarimétrie optique et de notre dispositif, intéressons nous à la manière dont les données sur l'état de polarisation du champ sont extraites de notre dispositif. Comme nous l'avons décrit précédemment, les données qui nous intéressent sont les paramètres de Stokes  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , afin d'obtenir les valeurs de la direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  ainsi que son ellipticité  $\epsilon$  à partir des équations 2.11. Pour cela, on utilisera les valeurs de  $A$  et  $B$  obtenues par régression de la courbe de modulation de l'intensité (Eq. 2.18). Dans cette configuration, seule une détermination des paramètres de Stokes  $S_1$  et  $S_2$  sera possible. On déduira alors une valeur apparente de  $S_3$  en considérant la lumière complètement polarisée, amenant à  $S_3^{app.} = \sqrt{S_0^2 - S_1^2 - S_2^2}$ . Cette manière d'obtenir  $S_3^{app.}$  ne permet également pas la détermination du signe de l'ellipticité.

Soit  $\vec{T}$  le vecteur de Stokes évalué avec le polariseur imparfait :

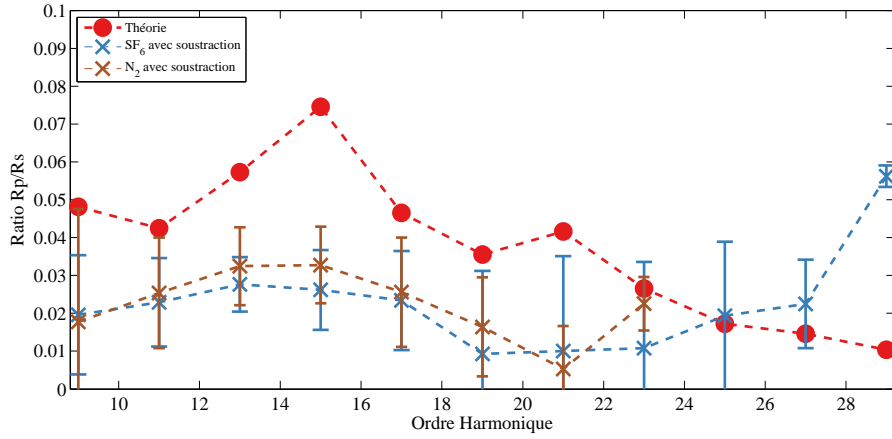


FIGURE 2.9 – Rapport des réflectivités  $R_p/R_s$  pour les ordres harmoniques 19 à 29 du 800nm obtenus avec soustraction du fond. Rouge : courbe théorique extraite de Windt et al. [257]. Bleu : Calibration effectuée à partir de la GHOE dans un gaz de  $SF_6$  en utilisant un champ polarisé linéairement. Marron : Calibration effectuée à partir de la GHOE dans un gaz de  $N_2$  aligné.

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} T_0 \\ T_1 \\ T_2 \\ T_3^{app.} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{0^\circ} + I_{90^\circ} \\ I_{0^\circ} - I_{90^\circ} \\ I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ \sqrt{T_0^2 - T_1^2 - T_2^2} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

où les  $T_{i,i=0,1,2,3}$  correspondent aux paramètres de Stokes non normalisés après réflexion sur le polariseur et  $I(\theta)$  correspond à l'expression de l'équation 2.18 prise aux angles  $0^\circ, 90^\circ, 45^\circ, -45^\circ$ . On peut alors exprimer les paramètres de Stokes  $T_i$  en fonction de  $\psi$ ,  $A$  et  $B$ , puis de  $R_s$ ,  $R_p$ ,  $I_{min}$  et  $I_{maj}$  :

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} T_0 \\ T_1 \\ T_2 \\ T_3^{app.} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2A \\ 2B \cos 2\psi \\ 2B \sin 2\psi \\ \sqrt{T_0^2 - T_1^2 - T_2^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (R_s + R_p)(I_{maj} + I_{min}) \\ (R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min}) \cos 2\psi \\ (R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min}) \sin 2\psi \\ \sqrt{T_0^2 - T_1^2 - T_2^2} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Généralement, on utilise plutôt les paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{T}_i = T_i/T_0$ . On se retrouve alors avec un nouveau set de paramètres :

$$\vec{\tilde{T}} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{T_1}{T_0} \\ \frac{T_2}{T_0} \\ \frac{T_3^{app.}}{T_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{(R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min})}{(R_s + R_p)(I_{maj} + I_{min})} \cos 2\psi \\ \frac{(R_p - R_s)(I_{maj} - I_{min})}{(R_s + R_p)(I_{maj} + I_{min})} \sin 2\psi \\ \sqrt{1 - \tilde{T}_1^2 - \tilde{T}_2^2} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$



Dans ces expressions, on retrouve  $\Gamma_{ref} = \frac{(R_s - R_p)}{(R_s + R_p)}$ . On comprend alors que les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_i$  normalisés "vrais" (*i.e* sans l'influence de l'imperfection des polariseurs) sont en fait donnés par le rapport  $\tilde{T}_i/\Gamma_{ref}$  et s'écrivent :

$$\vec{\tilde{S}} = \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{S}_1 \\ \tilde{S}_2 \\ \tilde{S}_3^{app.} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{T_1}{T_0 \Gamma_{ref}} \\ \frac{T_2}{T_0 \Gamma_{ref}} \\ \sqrt{1 - \frac{\tilde{T}_1^2 - \tilde{T}_2^2}{\Gamma_{ref}^2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{(I_{maj} - I_{min})}{(I_{maj} + I_{min})} \cos 2\psi \\ \frac{(I_{maj} - I_{min})}{(I_{maj} + I_{min})} \sin 2\psi \\ \sqrt{1 - \frac{\tilde{T}_1^2 - \tilde{T}_2^2}{\Gamma_{ref}^2}} \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Ce qui, en pratique, donne :

$$\vec{\tilde{S}} = \begin{pmatrix} 1 \\ \tilde{S}_1 \\ \tilde{S}_2 \\ \tilde{S}_3^{app.} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{B}{A \Gamma_{ref}} \cos 2\psi \\ \frac{B}{A \Gamma_{ref}} \sin 2\psi \\ \sqrt{1 - \tilde{S}_1^2 - \tilde{S}_2^2} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

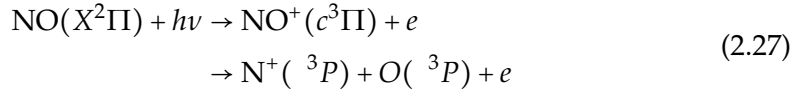
On est alors capable d'extraire avec une très bonne précision (suivant la qualité de la détermination de  $\Gamma_{ref}$ ) les paramètres de Stokes  $S_1$  et  $S_2$  normalisés avant polariseurs et par extension, d'obtenir une limite haute de l'ellipticité du rayonnement XUV, en supposant que ce dernier est complètement polarisé. L'expression de l'ellipticité apparente est :

$$\epsilon_{app.} = \tan \frac{1}{2} \arcsin \sqrt{1 - \tilde{S}_1^2 - \tilde{S}_2^2} \quad (2.26)$$

La direction de l'ellipse, quant à elle, dépend uniquement du fit et est donc déterminée avec une très bonne précision, sans faire intervenir  $A$ ,  $B$  et  $\Gamma_{ref}$ .

## 2.5 Caractérisation expérimentale de l'état de polarisation via polarimétrie moléculaire

La seconde technique de détermination de l'état de polarisation du champ harmonique est la polarimétrie moléculaire et a été développée par Kevin Veyrinas, Jean-Christophe Houver et Danielle Dowek de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay avec qui nous avons travaillé en collaboration. Ici nous résumerons le principe de la méthode : plus d'informations sont disponibles (Veyrinas et al. [245], Veyrinas [244]). La méthode repose sur la mesure de la distribution angulaire d'ions fragments dans le référentiel du laboratoire et de photoélectrons dans le référentiel moléculaire en détectant en coïncidence les ions et les électrons issus de la réaction de photoionisation dissociative (PID) de la molécule de NO induite par un photon d'énergie supérieure à  $h\nu = 21.7\text{eV}$ . Pour l'exemple d'une énergie de photon de  $23.65\text{eV}$  illustré sur le schéma des courbes d'énergie potentielle Figure 2.10 (a), la réaction :



conduit à un fragment ionique  $\text{N}^+$  majoritaire (90% de présence de cet ion pour 10% de l'ion  $\text{O}^+$ ) et un photoélectron d'énergie cinétique de  $\approx 1.9\text{eV}$  respectivement (Lafosse et al. [122], Lebech et al. [127]). Cette réaction est choisie car la distribution angulaire de l'ion fragment  $\text{N}^+$  est particulièrement sensible à l'orientation de la polarisation du champ ionisant et la distribution angulaire de photoélectrons dans le référentiel moléculaire associée, caractérisée par un dichroïsme circulaire significatif.

Pour effectuer ces mesures, un spectromètre de type COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) a été utilisé (Ullrich et al. [237]). Ce dispositif CIEL (Veyrinas [244], Weber et al. [253]), est une émanation du montage CIEL2 (Guyétand et al. [74]) et d'un nouveau spectromètre doté de détecteurs à lignes à retard (DLD-80 RoentDek), combinant des lentilles électrostatiques (Lebech et al. [127]) et le guidage des électrons en champ magnétique (Gisselbrecht et al. [68]). Une représentation schématique de cet appareil de mesure est montrée Figure 2.10 (b). Une source XUV de polarisation quelconque est focalisée sur un gaz de molécules de  $\text{NO}$  émis par un jet supersonique, induisant la réaction de PID. Les ions  $\text{N}^+$  et les électrons  $e^-$  sont guidés par un champ électromagnétique calibré et collectés à l'aide de deux détecteurs sensibles en position et en temps. Ces détecteurs permettent alors de remonter aux vecteurs vitesses des particules ( $\text{N}^+$ ,  $e^-$ ) dans le référentiel du laboratoire. Ces particules sont détectées en coïncidence, permettant d'établir les corrélations vectorielles électrons-ions (Lebech et al. [128]). Dans l'approximation du recul axial (pas de rotation de la molécule avant la dissociation), on peut ainsi accéder à la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel de la molécule (MFPAD pour *Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution*). Lorsque la photoionisation est induite par un rayonnement possédant une hélicité non-nulle, la MFPAD associée à la réaction de photoionisation dissociative de  $\text{NO}$  impliquant l'état  $\text{NO}^+(c^3\Pi)$  montre une forte asymétrie, associée à l'existence d'un dichroïsme circulaire de la distribution angulaire (CDAD, *Circular Dichroism in the photoelectron Angular Distribution*, Dubs et al. [52], Schönhense [205]). Celui-ci trouve son origine dans la chiralité spatiale du système global "molécule-lumière" induite par l'existence de trois axes non coplanaires qui sont l'axe de propagation de la lumière ( $\hat{e}$ ), l'axe moléculaire (dédduit de  $\mathbf{V}_{\text{ion}}$ ) et la direction d'émission du photoélectron ( $\mathbf{V}_e$ ). La mesure de la distribution angulaire des ions et électrons permet alors de remonter aux paramètres de Stokes normalisés,  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ , donnant accès à l'information la plus complète sur l'état de polarisation du champ étudié.

Dans cette section, on introduira les référentiels et systèmes de coordonnées nécessaires à la compréhension et description du processus de PID, pour ensuite définir les distributions angulaires des électrons et ions dans le référentiel du laboratoire, afin d'extraire les paramètres de Stokes  $S_1$  et  $S_2$ . On présentera ensuite la

mesure de la MFPAD et plus particulièrement du CDAD, permettant d'extraire la valeur du paramètre  $S_3$ , donnant une information complète sur l'état de polarisation du champ XUV.

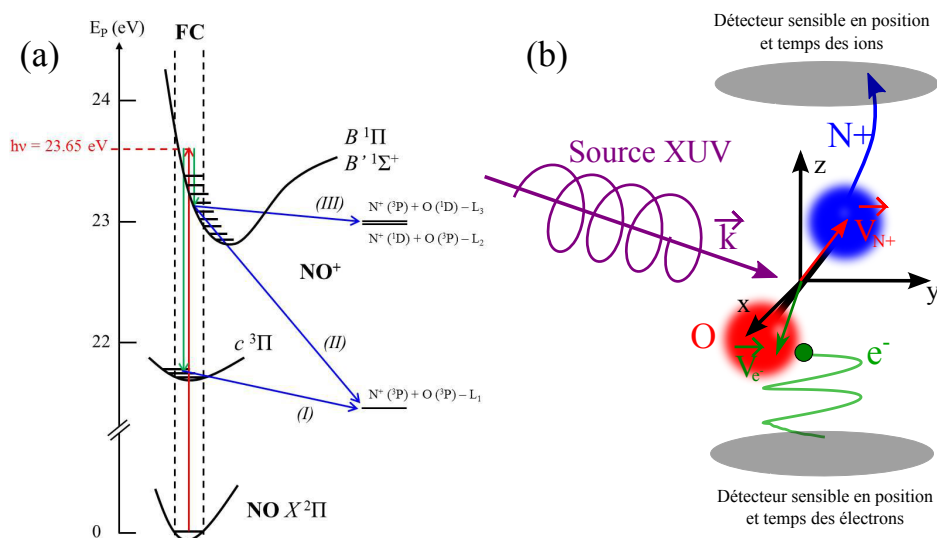


FIGURE 2.10 – (a) Diagramme d'énergie de la réaction de photoionisation dissociative décrite pour la formule 2.27. (b) Représentation schématique du COLTRIMS et de la réaction de photoionisation dissociative de NO.

### 2.5.1 Référentiels d'étude

On définit ici les référentiels du laboratoire et moléculaire permettant de repérer l'émission des ions et des photoélectrons.

#### Référentiel du laboratoire

Le référentiel du laboratoire est défini avec l'axe  $x$  pris le long du jet supersonique, l'axe  $y$  opposé à la direction de propagation de la lumière, et l'axe  $z$  orienté parallèlement au champ d'extraction, le long de l'axe du spectromètre. Dans ce référentiel, les vecteurs vitesse caractérisant l'émission de l'ion fragment,  $\mathbf{V}_{\text{ion}}$ , et du photoélectron,  $\mathbf{V}_e$ , sont respectivement repérés par les coordonnées sphériques  $(\chi, \gamma)$  et  $(\chi_e, \gamma_e)$ , où les angles polaires  $\chi$  et  $\chi_e$  sont définis par rapport à l'axe de quantification  $\hat{\mathbf{e}}$  de la lumière. Ce dernier sera orienté le long de l'axe de polarisation pour une lumière polarisée linéairement, et le long de la direction de propagation pour une lumière polarisée circulairement ou, plus généralement, elliptiquement. La Figure 2.11 présente l'émission d'un ion et d'un électron dans le référentiel du laboratoire, induite par un rayonnement de polarisation elliptique pour lequel l'axe de quantification  $\hat{\mathbf{e}}$  est orienté selon l'axe de propagation  $y$ . Dans ce cas, les angles polaire et azimutal vérifient les équations suivantes :

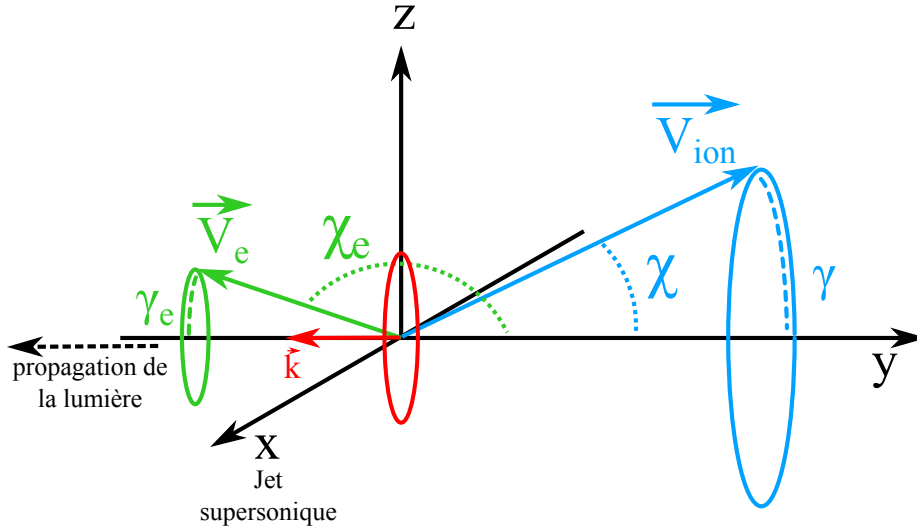


FIGURE 2.11 – Définition des angles  $(\chi, \gamma)$  et  $(\chi_e, \gamma_e)$  repérant respectivement l'émission de l'ion et du photoélectron dans le référentiel du laboratoire, dans le cas d'une polarisation elliptique quelconque.

$$\cos \chi = \frac{\mathbf{V}_i \mathbf{y}}{|\mathbf{V}_i|} = \frac{\mathbf{V}_y^i}{|\mathbf{V}_i|} \quad (2.28)$$

$$\tan \gamma = \frac{\mathbf{V}_i \mathbf{z}}{\mathbf{V}_i \mathbf{x}} = \frac{\mathbf{V}_z^i}{\mathbf{V}_x^i} \quad (2.29)$$

$$\text{avec } |\mathbf{V}_{i/e}| = \sqrt{(V_x^{i/e})^2 + (V_y^{i/e})^2 + (V_z^{i/e})^2}$$

### Référentiel moléculaire

L'origine du référentiel moléculaire est placée au centre de symétrie de la molécule étudiée (voir Figure 2.12). Dans le cas d'une molécule diatomique, et plus généralement linéaire comme *NO*, l'axe  $z_{MF}$  est choisi le long de l'axe internucléaire. Dans l'approximation du recul axial, qui consiste à supposer que la dissociation suivant l'ionisation se produit dans un temps caractéristique court devant la période de rotation de la molécule excitée et que celle-ci ne se plie ni avant ni pendant la dissociation, l'axe internucléaire correspond à la direction d'émission  $\mathbf{V}_{ion}$  de l'ion fragment détecté. L'axe  $x_{MF}$ , orthogonal à  $z_{MF}$ , est choisi dans le plan défini par l'axe  $z_{MF}$  et l'axe de quantification  $\hat{\mathbf{e}}$  de la lumière (par rapport auquel  $\mathbf{V}_{ion}$  est repéré par l'angle  $\chi$ ) :  $\mathbf{x}_{MF} = \hat{\mathbf{e}} - (\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{z}_{MF}) \mathbf{z}_{MF}$ . Enfin, l'axe  $y_{MF}$  est défini par le produit vectoriel  $\mathbf{y}_{MF} = \mathbf{z}_{MF} \wedge \mathbf{x}_{MF}$  de sorte que le repère soit direct. L'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire est caractérisée par les coordonnées sphériques  $(\theta_e, \phi_e)$ , où  $\theta_e$  désigne l'angle polaire entre les vecteurs  $\mathbf{V}_{ion}$  et  $\mathbf{V}_e$ , et l'origine de

l'angle azimutal  $\phi_e$  est choisie par rapport à l'axe  $x_{MF}$ . Ces deux angles vérifient les équations suivantes :

$$\cos \theta_e = \frac{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{z}_{MF}}{|\mathbf{V}_e|} \quad (2.30)$$

$$\tan \phi_e = \frac{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{y}_{MF}}{\mathbf{V}_e \cdot \mathbf{x}_{MF}} \quad (2.31)$$

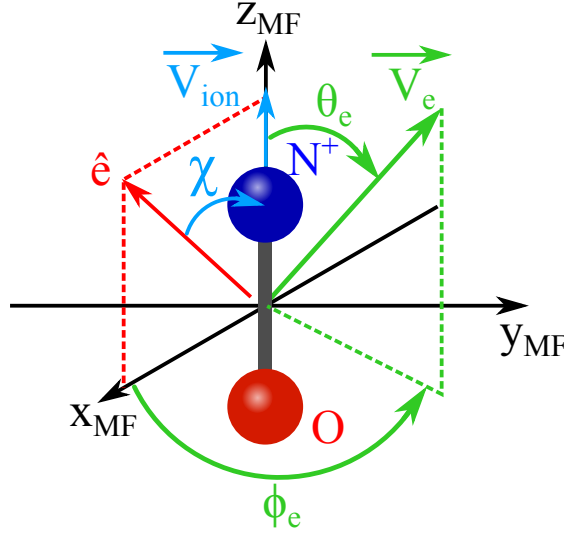


FIGURE 2.12 – Définition des angles  $(\theta_e, \phi_e)$  repérant l'émission du photoélectron dans le référentiel moléculaire

## 2.5.2 Extraction des paramètres de Stokes : Mesure des distributions angulaires

Maintenant que les référentiels du laboratoire et moléculaire ont été définis, on peut s'intéresser à l'extraction des paramètres de Stokes à partir de la mesure de la MFPAD. L'expression générale de la MFPAD résultant de l'ionisation par un champ de polarisation quelconque est donnée par (Lebech et al. [128], Veyrinas et al. [245]) :

$$\begin{aligned} I(\theta_e, \phi_e, \chi, \gamma) = & F_{00}(\theta_e) + F_{20}(\theta_e) \left[ -\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_0^+(\chi) \right] \\ & + F_{21}(\theta_e) \left\{ \left[ -\frac{1}{2} P_1^2(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_1^+(\chi) \right] \cos \phi_e + t_2(\gamma) Q_1^-(\chi) \sin \phi_e \right\} \\ & + F_{22}(\theta_e) \left\{ \left[ -\frac{1}{2} P_2^2(\cos \chi) + t_1(\gamma) Q_2^+(\chi) \right] \cos 2\phi_e + t_2(\gamma) Q_2^-(\chi) \sin 2\phi_e \right\} \\ & - \tilde{S}_3 F_{11}(\theta_e) P_1^1(\cos \chi) \sin(\phi_e) \end{aligned} \quad (2.32)$$

avec

$$t_1(\gamma) = \tilde{S}_1 \cos(2\gamma) - \tilde{S}_2 \sin(2\gamma) \quad (2.33)$$

$$t_2(\gamma) = \tilde{S}_1 \sin(2\gamma) + \tilde{S}_2 \cos(2\gamma) \quad (2.34)$$

$$Q_N^\pm(\chi) = \frac{3}{2-N} \left\{ (-1)^N [\cos(\chi/2)]^{2+N} [\sin(\chi/2)]^{2-N} \pm [\cos(\chi/2)]^{2-N} [\sin(\chi/2)]^{2+N} \right\} \quad (2.35)$$

$P_L^N(\cos \chi)$  désigne les polynômes de Legendre associées. Les fonctions  $F_{LN}(\theta_e)$  sont des fonctions monodimensionnelles contenant toute l'information dynamique du processus de photoionisation (*i.e* les éléments de matrice dipolaire). Ces fonctions sont intrinsèques à la réaction de PID de NO et sont donc indépendantes de l'état de polarisation de la lumière incidente. Elles peuvent être développées en ondes partielles (Lucchese et al. [142]) :

$$F_{LN}(\theta_e) = \sum_{L'}^{2l_{max}} C_{L'LN} P_{L'}^N(\cos \theta_e) \quad (2.36)$$

où  $l_{max}$  désigne le moment angulaire maximal du photoélectron considéré. Les coefficients  $C_{L'LN}$  s'expriment en fonction des modules et phases relatives des éléments de matrice dipolaire, couplant l'état neutre initial à l'état final dans le continuum d'ionisation (Lucchese et al. [142], Lafosse et al. [123]). Un fit multidimensionnel de la distribution angulaire mesurée, s'appuyant sur l'expression générale donnée par l'équation 2.32, permet de déterminer les quatre fonctions  $F_{00}$ ,  $F_{20}$ ,  $F_{21}$ ,  $F_{22}$ , les deux paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et le produit  $\tilde{S}_3 F_{11}$ . Une caractérisation complète de la dynamique de photoionisation nécessite la connaissance de l'hélicité  $\tilde{S}_3$ . Réciproquement, la détermination de l'état complet de polarisation de la lumière nécessite de connaître  $F_{11}$ , qui caractérise le dichroïsme circulaire dans le référentiel moléculaire.

Enfin, on constate que les différents paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$  sont explicitement présents dans l'expression de la MFPAD. Ici, les paramètres de Stokes sont les paramètres normalisés. De ce fait, le paramètre  $\tilde{S}_0$  est égal à 1.

Pour appliquer la mesure de la MFPAD à la technique de polarimétrie moléculaire, on utilise plutôt la MFPAD "réduite", correspondant à une moyenne sur l'angle azimuthal  $\gamma$  de la MFPAD induite par une polarisation quelconque. Cette MFPAD réduite agit comme une détection synchrone de la composante polarisée circulairement de la lumière : l'asymétrie dans la photoémission, due au dichroïsme circulaire, sera modulée par le paramètre  $\tilde{S}_3$  du rayonnement incident. La Figure 2.13 montre les MFPAD réduites de la réaction de NO utilisée pour la polarimétrie moléculaire et pour différents états de polarisation. Le dichroïsme circulaire, caractérisé par l'asymétrie gauche-droite de la photoémission dans le plan de polarisation est nettement visible pour  $\tilde{S}_3 = \pm 1$  ((a) et (c)) et disparaît pour  $\tilde{S}_3 = 0$  (b).

Dans les prochains paragraphes, on présentera comment le degré de polarisation linéaire (via  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ ) peut être extrait de la distribution angulaire des ions (en

intégrant la MFPAD selon  $(\theta_e, \phi_e)$  et comment le degré de polarisation circulaire ( $\tilde{S}_3$ ) peut être obtenu à partir de la mesure du CDAD.

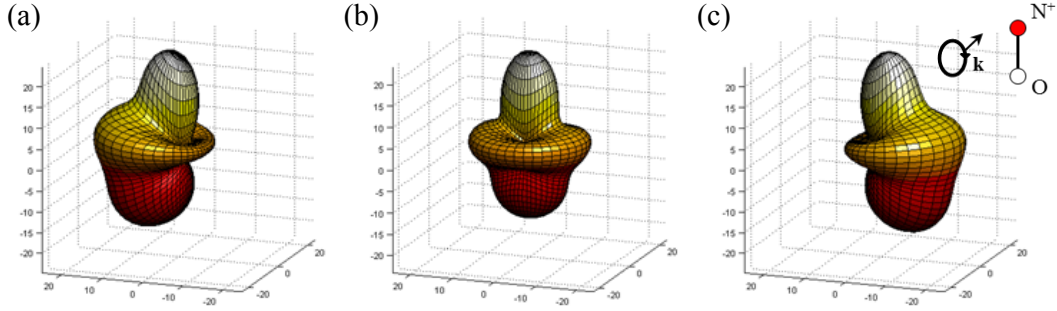


FIGURE 2.13 – MFPAD réduite mesurée pour la PID de la molécule NO vers l'état  $c^3\Pi$ , pour différentes valeurs du paramètre  $S_3$ , correspondant à différents types d'états de polarisation. (a)  $\tilde{S}_3 = -1$  (circulaire gauche), (b)  $\tilde{S}_3 = 0$  (linéaire) et (c)  $\tilde{S}_3 = 1$  (circulaire droite). L'axe moléculaire est vertical, perpendiculaire à la direction de propagation de la lumière et l'ion  $N^+$  est émis vers le haut.

### Distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire : accès à $\tilde{S}_1$ et $\tilde{S}_2$

Si on reprend l'équation 2.32 et qu'on l'intègre suivant les coordonnées électro-  
niques, on obtient la distribution angulaire des ions dans le référentiel du labora-  
toire  $I(\chi, \gamma)$  :

$$I(\chi, \gamma) = C \left( 1 + \beta_i \left[ -\frac{1}{2} P_2^0(\cos \chi) + \frac{1}{4} (\tilde{S}_1 \cos(2\gamma) - \tilde{S}_2 \sin(2\gamma)) P_2^2(\cos \chi) \right] \right) \quad (2.37)$$

où  $C = \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$  est la section efficace totale de photoionisation et  $\beta_i$  le paramètre d'asymétrie des ions fragments défini par  $\beta_i = \int_0^\pi F_{20}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e / \int_0^\pi F_{00}(\theta_e) \sin \theta_e d\theta_e$ . Des exemples de distributions angulaires des photoions  $N^+$  obtenus par PID de NO à l'aide de différentes polarisations sont présentés Figure 2.14.

La distribution angulaire des photoions par rapport à la polarisation de la lumière dépend de la symétrie de l'état lié initial et de l'état final dans le continuum d'ionisation associés au processus étudié (2.27). On peut alors définir le paramètre d'asymétrie  $\beta_i$  qui peut prendre des valeurs comprises entre  $-1$  et  $2$ . Un paramètre d'asymétrie positif, respectivement négatif, traduit une transition à dominance parallèle ( $\Delta\Lambda = 0$  ( $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ,  $\Pi \rightarrow \Pi$ )), respectivement perpendiculaire ( $\Delta\Lambda = \pm 1$  ( $\Sigma \rightarrow \Pi$ ,  $\Pi \rightarrow \Sigma$ ,  $\Delta$ )), entraînant une distribution anisotrope des ions. Dans le cas d'un processus de PID pour lequel l'approximation du recul axial n'est pas valide, la dynamique nucléaire se produisant pendant la dissociation entraîne une perte d'anisotropie et donc une atténuation du paramètre  $\beta_i$  mesuré. Dans le cas d'une valeur de

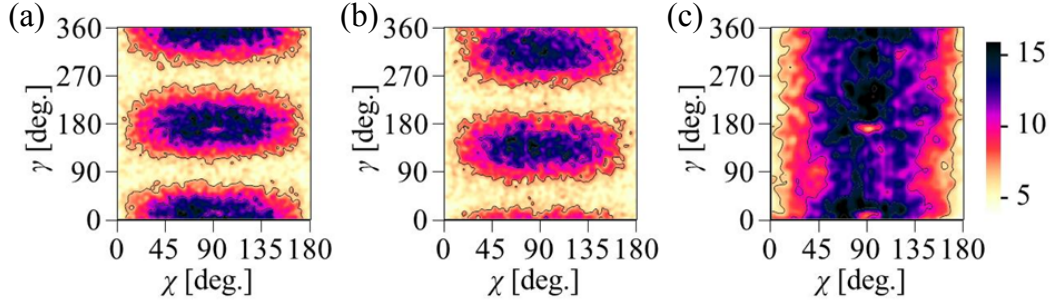


FIGURE 2.14 – Distributions angulaires  $I(\chi, \gamma)$  des ions  $N^+$  dans le référentiel du laboratoire, obtenues par PID de NO à partir de différents états de polarisation : (a) polarisation linéaire verticale, (b) polarisation elliptique tourné à  $+45^\circ$  par rapport à la verticale et (c) polarisation circulaire. Extrait de Veyrinas et al. [245].

$\beta_i=0$ , la distribution est isotrope et résulte d'une contribution semblable des transitions parallèle et perpendiculaire. Dans ce cas, la distribution angulaire est insensible à la polarisation du rayonnement incident et ne peut pas constituer une sonde de l'état de polarisation.

Les intégrations supplémentaires sur les angles  $\chi$  et  $\gamma$  mènent aux distributions monodimensionnelles  $I(\chi)$  et  $I(\gamma)$ , dont les expressions sont données Eq. 2.38 et permettent respectivement d'extraire le paramètre d'asymétrie  $\beta_i$  et les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ . Pour illustrer ces distributions angulaires intégrées des photoions dans le référentiel du laboratoire, on reprend les exemples présentés Figure 2.14, où ici, les distributions en angle polaire  $\chi$  (Figure 2.15 (a)) et en angle azimuthal (Figure 2.15 (b-d)) sont présentées. En effectuant une régression linéaire (en rouge) de la courbe expérimentale (en bleu) présentée 2.15 (a), on remonte au paramètre  $\beta_i$ . De la même manière, les régressions linéaires des courbes Figures 2.15 (b-d) permettent d'extraire  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  pour les différents états de polarisation.

$$\begin{aligned} I(\chi) &= C \left( 1 - \frac{\beta_i}{2} P_2^0(\cos \chi) \right) \\ I(\gamma) &= C \left( 1 + \frac{\beta_i}{2} (\tilde{S}_1 \cos(2\gamma) - \tilde{S}_2 \sin(2\gamma)) \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Jusqu'ici, seules les observables définies dans le référentiel du laboratoire ont été utilisées. Pour une lumière incidente caractérisée par un degré de polarisation  $P$  proche de 1,  $\tilde{S}_4 \approx 0$  et on peut en déduire une estimation de  $\tilde{S}_3$  à partir de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ . Cependant, le signe de  $\tilde{S}_3$  n'est pas déterminé. Cette façon de faire est très proche de celle effectuée en polarimétrie optique.

On note que ce formalisme s'applique aussi pour décrire la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel du laboratoire pour une réaction de photoionisation atomique. Cette propriété a été utilisée en réalisant, parallèlement aux expériences de PID de la molécule NO, des mesures complémentaires de PI de



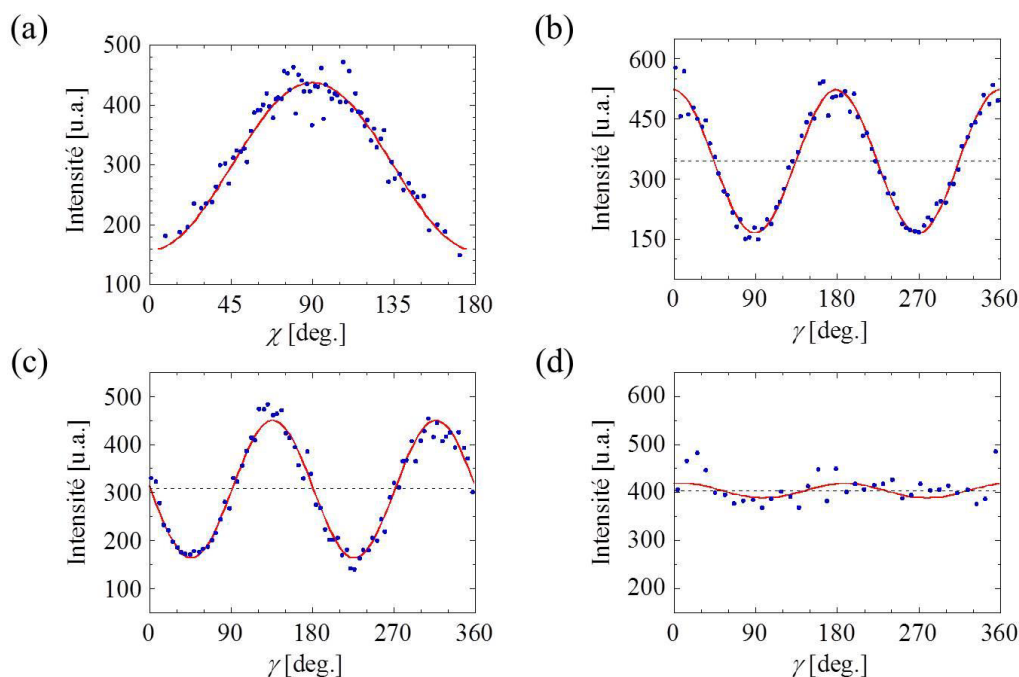


FIGURE 2.15 – (a) Distributions en angle polaire  $I(\chi)$  et (b-d) azimuthal  $I(\gamma)$  des ions  $N^+$  dans le référentiel du laboratoire, obtenues par PID de NO à partir de différents états de polarisations. Les fonctions  $I(\gamma)$  présentées Figure (b-d) correspondent aux différents exemples de la Figure 2.14. Les points bleus correspondent aux données expérimentales et les courbes rouges aux régressions linéaires effectuées à l’aide des équations 2.38. Extrait de Veyrinas [244].

l’atome d’He. Elles sont analysées en utilisant la méthode présentée ci-dessus pour les ions fragments.

### MFPAD et CDAD : accès à $\tilde{S}_3$

Lorsque le degré de polarisation est inconnu, aucune information sur le paramètre  $\tilde{S}_3$  ne peut être extrait de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire. La description des MFPADs induites par une lumière de polarisation quelconque fait intervenir la fonction  $F_{11}$ . Cette fonction donne accès au signe de la phase relative entre les moments dipolaires des transitions parallèle et perpendiculaire (le module associé est obtenu via  $F_{21}$ ).  $F_{11}$  caractérise alors le dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires (CDAD) de molécules achirales orientées dans l’espace. Ce dichroïsme dans la MFPAD traduit la différence de réponse d’une molécule, dans sa photoémission, selon qu’elle est excitée par une lumière polarisée circulaire gauche ou droite. Il trouve son origine dans la chiralité spatiale du système global “molécule-lumière” induite par l’existence de trois axes non coplanaires qui sont l’axe de propagation de la lumière ( $\hat{e}$ ), l’axe moléculaire (dédit

de  $V_{ion}$ ) et la direction d'émission du photoélectron ( $V_e$ ).

Le CDAD, compris entre  $-1$  et  $1$  caractérise, pour une molécule perpendiculaire à l'axe de propagation du rayonnement ( $\chi = 90^\circ$ ), la variation de photoémission dans le demi-plan  $\phi_e = 90^\circ$  quand la lumière change d'une polarisation circulaire gauche ( $h = +1$ ) à circulaire droite ( $h = -1$ ) (Dowek et al. [50]) :

$$CDAD_{\chi=90^\circ, \phi_e=90^\circ}(\theta_e) = \frac{I_{+1} - I_{-1}}{I_{+1} + I_{-1}} = \frac{2F_{11}(\theta_e)}{2F_{00}(\theta_e) + \frac{1}{2}F_{20}(\theta_e) + 3F_{22}(\theta_e)} \quad (2.39)$$

Cette équation met en évidence que le dichroïsme circulaire est proportionnel à la fonction  $F_{11}(\theta_e)$ . Expérimentalement, le CDAD est déduit à partir d'une définition équivalente, en considérant l'asymétrie gauche-droite induite par une polarisation circulaire gauche entre les deux demi-plans  $\phi_e = 90^\circ$  et  $\phi_e = 270^\circ$  :

$$CDAD_{\chi=90^\circ, \phi_e=90^\circ}(\theta_e) = \frac{I_{90} - I_{270}}{I_{90} + I_{270}} \quad (2.40)$$

La Figure 2.16 présente (a) la fonction  $F_{11}(\theta_e)$  et (b) le paramètre CDAD obtenus à la fois théoriquement (Lebech et al. [128]) et expérimentalement.

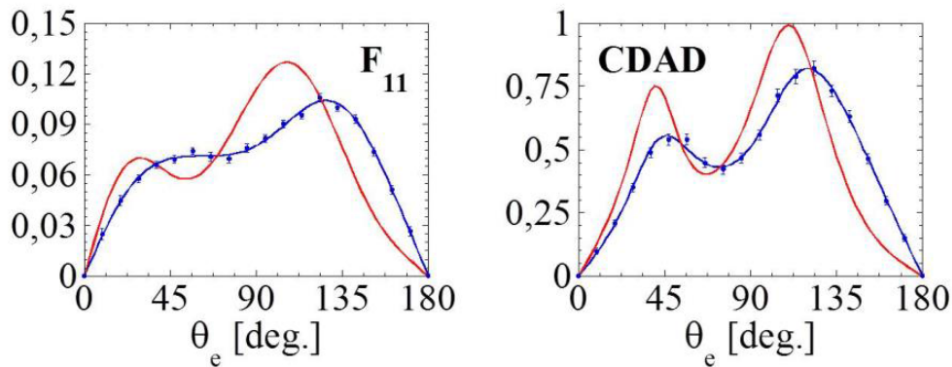


FIGURE 2.16 – (a) Fonction  $F_{11}(\theta_e)$  caractéristique de la réaction de PID de NO induit par une lumière polarisée circulaire gauche et (b), le CDAD correspondant. En bleu, on trouvera les résultats expérimentaux et en rouge, les résultats théoriques associés.

Dans le cas d'une polarisation elliptique, la fonction  $F_{11}$  étant pondérée par le paramètre de Stokes  $\tilde{S}_3$ , la quantité que nous déterminons est en fait :

$$CDAD_{mes.} = -\tilde{S}_3 CDAD_{ref} \quad (2.41)$$

où  $CDAD_{mes.}$  est la quantité mesurée, qui correspond au  $CDAD_{ref}$  obtenu par PID à partir d'un champ polarisé circulairement et pondéré par  $\tilde{S}_3$ . La Figure 2.17 permet de montrer l'influence du paramètre  $\tilde{S}_3$  sur le CDAD.

Ainsi, à partir de la mesure de la MFPAD, nous sommes capables d'extraire toute l'information sur l'état de polarisation du champ donnant lieu à la réaction

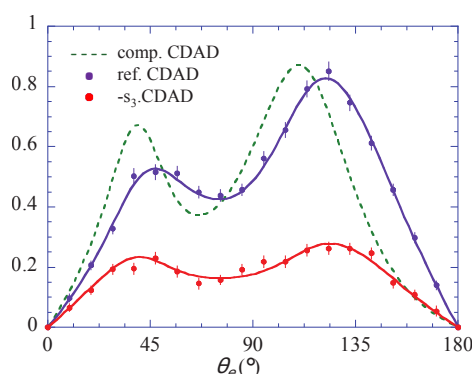


FIGURE 2.17 –  $CDAD_{ref}$  de référence obtenu à l'aide d'un champ polarisé circulairement (en bleu) et  $CDAD$  théorique (en vert), tels que présentés Figure 2.16. À ces courbes s'ajoute le cas d'un  $CDAD_{mes} = -\tilde{S}_3 CDAD_{ref}$  correspondant à une polarisation elliptique.

de PID de  $NO$ . La distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire donne accès aux paramètres  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ , tandis que la distribution angulaire des photoélectrons dans le référentiel moléculaire donne accès au paramètre  $\tilde{S}_3$ , si le  $CDAD$  est connu.

### 2.5.3 Application de la polarimétrie moléculaire sur la ligne optique du laser PLFA

Dans le premier chapitre, nous avons vu que le laser PLFA est une source laser à  $800nm$ , fournissant des impulsions de durée  $50fs$  à un taux de répétition de  $1kHz$ . Nous avons vu dans la section précédente que la technique de **PM** est basée sur la mesure d'événements en coïncidence électrons-ions. Pour éviter les fausses coïncidences, il faut limiter la probabilité d'événements par impulsion à moins de 10%. De plus, parmi tous les événements de PI mesurés, nous ne sommes intéressés que par ceux correspondant à la PID de  $NO$  via le canal  $c^3II$ , qui ne représentent que environ 0.5% des événements. Avec notre taux de répétition, nous avons en fait un taux de comptage d'événements pertinents de l'ordre de  $0.5Hz$ . De ce fait, un temps d'acquisition long, de l'ordre de la dizaine d'heures aurait été nécessaire pour avoir une bonne statistique. Malheureusement, la nécessité, d'une part, de maintenir des conditions stables de génération et d'alignement (dans le cas de la GHOE dans un gaz de molécules de  $N_2$  alignées), et d'autre part, d'effectuer des mesures complémentaires de calibration ou autres nous a contraint à limiter le temps d'intégration à 3 – 4 heures. Cela se traduit par des barres d'erreur "statistiques" importantes, de l'ordre de 0.1 sur  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ . Pour cette raison, des expériences de PI de l'atome d'He ont été réalisées parallèlement à celles de PID de  $NO$  : les taux d'acquisition sont alors de 20 à 30Hz et les paramètres  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  peuvent être obtenus de façon plus

efficace dans des expériences plus courtes.

Les réactions de type PI et PID permettent de procéder de façon différente dans la sélection des événements coïncidents. Les cibles de *NO* et *He* sont délivrées dans la zone active du COLTRIMS par un jet supersonique. En plus de ces particules supersoniques, des particules "thermiques" existent également, provenant soit de la contribution du gaz résiduel, soit de molécules de *NO* et *He* "thermiques", provenant du jet supersonique, mais étant éjectés avec une vitesse beaucoup moins importante. Dans le cas d'une réaction de photoionisation non-dissociative (PIND), les ions supersoniques ont un comportement différent des ions thermiques. En fait, la distribution spatiale d'ions supersoniques est décalée de celle des ions thermiques grâce à la vitesse d'entraînement longitudinale du jet moléculaire. Dans ce cas, il est possible de filtrer spatialement les ions thermiques des ions supersoniques pour le traitement des données. Pour les ions fragments issus d'une réaction de PID, en revanche, les vitesses associées à la dissociation sont grandes par rapport à la vitesse d'entraînement du jet supersonique et dans ce cas, les deux distributions se superposent, rendant cette sélection spatiale impossible en général. La sélection en énergie des processus bien identifiés dans les diagrammes de corrélation des énergies cinétiques (Veyrinas [244]) permet d'éliminer en majorité la contribution des thermiques, mais néanmoins ces événements contribuent pour une part à une augmentation relative du fond, comme on peut l'observer en Figure 2.18. Deux spectres mesurés sur CIEL sont présentés sur cette figure. Le premier, (a), est un spectre obtenu par PI de l'Helium. Ce spectre a un rapport signal sur bruit, permettant d'effectuer les mesures dans de bonnes conditions. Le second, (b), est obtenu par PID de *NO* et affiche un rapport signal sur bruit beaucoup moins élevé que celui dans l'Helium. Ceci constitue une source d'incertitude supplémentaire, pouvant mener à une erreur systématique. Nous verrons dans le chapitre 4 que ces considérations doivent être prises en compte pour traiter les données.

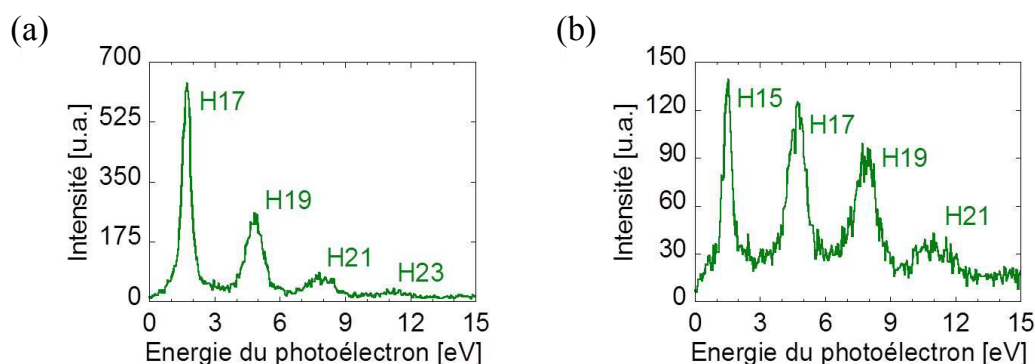


FIGURE 2.18 – Spectres harmoniques obtenus par (a) photoionisation simple de l'Helium et (b) par photoionisation dissociative de la molécule de *NO*.

## 2.6 Caractérisation de la ligne optique

L'état de polarisation du faisceau harmonique est modifié lors de l'interaction avec une optique (2.3). Or nous cherchons à caractériser la polarisation du faisceau harmonique produit dans le jet de gaz ; donc il nous faut prendre en compte les modifications induites par toutes les optiques placées sur le trajet du faisceau. Dans le cas de la polarimétrie optique, l'analyseur à deux miroirs est introduit directement après le jet de gaz. Cependant, dans le cas de la polarimétrie moléculaire, un miroir torique était nécessaire pour refocaliser le rayonnement harmonique dans le COLTRIMS. Nous avons alors cherché à caractériser le plus précisément possible les propriétés de ce miroir, afin d'extraire l'état de polarisation du champ avant réflexion sur ce miroir. Pour cela, des courbes de calibration expérimentales ont été faites et seront comparées à des simulations basées sur le formalisme des matrices de Mueller. Cette calibration repose sur la mesure par polarimétrie moléculaire de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur le miroir pour différentes polarisation incidentes connues (linéaires). Une fois cette caractérisation effectuée, on cherchera à retrouver l'état de polarisation avant réflexion sur le miroir.

### 2.6.1 Principe des simulations

Le dispositif simulé est identique au dispositif expérimental et consiste en une lame demi-onde suivie d'un miroir torique à un angle d'incidence de  $78.5^\circ$ . Au cours de notre étude, l'état de polarisation initial sera le suivant :  $\vec{S} = [1 - 100]$ , soit un champ polarisé verticalement ( $\psi = 90^\circ$  et  $\epsilon = 0$ ). On restera dans les mêmes conventions : L'observateur "voit" l'onde arriver vers lui et on suppose une rotation positive comme étant une rotation dans le sens trigonométrique. On considère le miroir torique comme un miroir plan polarisant. Les matrices de Mueller associées respectivement à la lame demi-onde (dont l'axe rapide (lent) est vertical (horizontal)), et au miroir sont les suivantes (Chipman [35]) :

$$M_{HWP} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

$$M_{torr} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} R_s + R_p & R_p - R_s & 0 & 0 \\ R_p - R_s & R_s + R_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta & -2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta & 2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

où  $R_s$  et  $R_p$  sont les réflectivités en intensité des composantes S et P, tandis que  $\delta = \phi_p - \phi_s$  correspond au déphasage induit par le miroir entre les deux composantes S et P.

La rotation de la lame demi-onde s'effectue en appliquant la matrice de rotation suivante :

$$R(-\Theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\Theta) & \sin(2\Theta) & 0 \\ 0 & -\sin(2\Theta) & \cos(2\Theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Ainsi, une lame demi-onde tournant d'un angle  $\Theta$  dans le sens trigonométrique sera décrite de la manière suivante :

$$M_{HWP}(\Theta) = R(\Theta)M_{HWP}R(-\Theta). \quad (2.45)$$

Le système complet est alors défini comme le montre l'équation 2.46 et les modifications apportées à l'état de polarisation du champ s'expriment à l'aide de  $\vec{S}_{out}$ , le vecteur de Stokes après réflexion (Eq. 2.47).

$$M_{Total}(\Theta) = M_{torr}M_{HWP}(\Theta) \quad (2.46)$$

$$\vec{S}_{out} = M_{Total}(\Theta)\vec{S}_{in} \quad (2.47)$$

On travaillera notamment avec les paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{S}_{out}$ .

Les réflectivités  $R_s$ ,  $R_p$  et le déphasage  $\delta$  (avec  $R_{s,p} = |r_{s,p}|^2$  et  $\phi_{s,p} = \arg(r_{s,p})$ ) peuvent être déterminés pour les différents ordres harmoniques à partir des indices de réfraction complexes, extraits de Smith and Palik [213].  $r_{s,p}$  sont définis par les équations de Fresnel (2.48 et 2.49) (Born and Wolf [21] et Hecht [80]).

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.48)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (2.49)$$

Dans notre cas,  $\theta_i$  est l'angle d'incidence du faisceau sur le miroir et  $\theta_t$  est l'angle réfracté,  $n_1 = 1$  est l'indice de l'air et  $n_2 = n + ik$  correspond à l'indice de réfraction complexe de l'or. Les indices complexes de l'or extraits de Smith and Palik [213] sont donnés dans le tableau 2.1, tandis que les valeurs des réflectivités complexes calculées sont données dans le tableau 2.2 pour un angle d'incidence de  $78.5^\circ$

## 2.6.2 Résultats et comparaisons

La calibration expérimentale a été effectuée en premier lieu par photoionisation de l'hélium (à la place de NO). L'utilisation de ce gaz nécessite un temps d'acquisition beaucoup plus court mais ne permet cependant pas d'extraire le paramètre  $\tilde{S}_3$ . Comme pour le modèle utilisé, nous sommes partis d'une polarisation verticale. On tourne ensuite la lame demi-onde d'un angle  $\Theta$  et on observe l'influence de cette rotation sur les paramètres de Stokes après réflexion sur le miroir torique. La Figure 2.19 permet d'observer l'évolution de  $S_1$  et  $S_2$  en fonction de l'angle de rotation de la lame demi-onde, pour les ordres harmoniques 17 à 21. On peut constater que

Ordre harmonique (800nm)	eV	$n_2$
11	17.05	1.04+i0.69
13	20.15	1.14+i0.77
15	23.25	0.89+i0.795
17	26.35	0.85+i0.548
19	29.45	0.90+i0.60
21	32.5	0.79+i0.54
23	35.65	0.78+i0.42
25	38.75	0.79+i0.36
27	41.85	0.80+i0.31
29	44.95	0.80+i0.27
31	48.05	0.81+i0.22

TABLE 2.1 – Indices de réfraction complexes de l’or sur la gamme [17 – 48] eV.

Ordre harmonique	$R_s$	$R_p$	$\delta(deg)$
11	0.67	0.37	-31.8
13	0.68	0.33	-30.7
15	0.73	0.44	-26.2
17	0.69	0.45	-21.3
19	0.68	0.43	-22.0
21	0.71	0.49	-21.7

TABLE 2.2 – Réflectivités  $R_s$ ,  $R_p$  et déphasage  $\delta = \phi_p - \phi_s$  induits sur le champ par le miroir pour un angle d’incidence de  $78.5^\circ$ , le tout pour différents ordres harmoniques.

la variation d’un ordre harmonique à l’autre est faible. Pour la comparaison expérience/modèle, on ne montrera que les résultats de l’harmonique 17. Ces résultats sont présentés Figure 2.20. On constate que les courbes sont en très bon accord, l’incertitude la détermination des paramètres  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  étant généralement de l’ordre de 0.1.

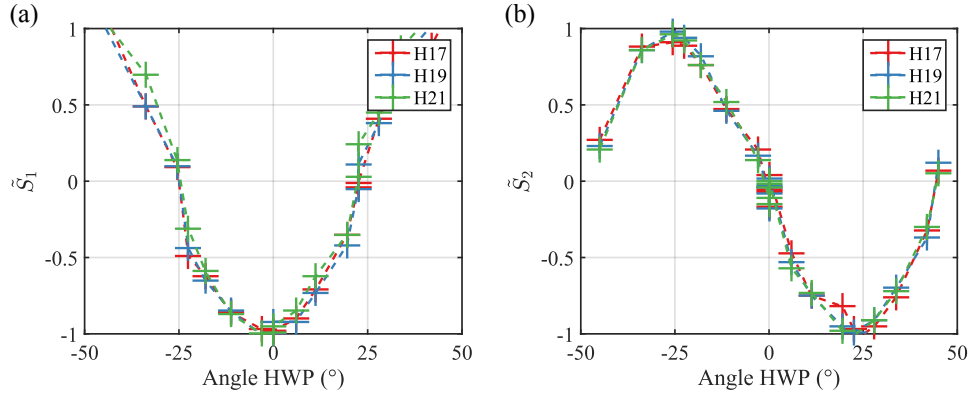


FIGURE 2.19 – Évolution des paramètres de Stokes  $S_1$  et  $S_2$  en fonction de l'angle de la lame demi-onde pour les ordres harmoniques 17 à 21.

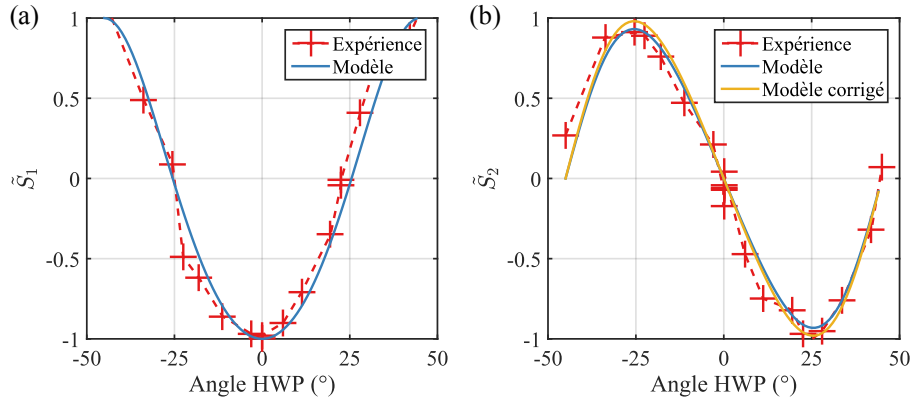


FIGURE 2.20 – Comparaison des courbes de calibration avec le modèle développé Section 2.6.1 pour l'harmonique 17. À gauche,  $\tilde{S}_1$ , à droite,  $\tilde{S}_2$ . Les courbes expérimentales sont en rouge tandis que les courbes théoriques sont en bleu. Pour  $\tilde{S}_2$ , une courbe supplémentaire prenant en compte la correction au déphasage est présentée.

Intéressons nous désormais à l'influence du miroir torique sur le paramètre  $S_3$ . Pour cela, la molécule de  $NO$  a été utilisée. La comparaison entre nos simulations et les points expérimentaux se trouve Figure 2.21. Seuls quatre points sont présents, du à un temps d'acquisition beaucoup plus important que dans le cas de l'hélium (3 à 4 heures par point contrairement à 15 minutes pour  $He$ ). Comme on peut le constater, l'accord n'est pas bon. Cela est dû au fait que le déphasage expérimental  $\delta$  diffère de celui rapporté dans la littérature (via le calcul des réflectivités complexes à partir des indices de réfraction complexes). On peut associer cette différence à des imperfections de notre miroir torique ou plus simplement, à un léger dépôt carboné qui vient modifier les propriétés du milieu. Nous n'avons pas réussi à simuler ces différents effets, cependant, une bonne approximation consiste à ajouter un déphasage supplémentaire de  $10^\circ$  ou  $0.175rad$  aux valeurs données dans le tableau 2.2. Cette nouvelle comparaison est présentée Figure 2.22, où on observera un meilleur



accord. Cet accord est cependant relatif, dans le sens où nous n'avons que quatre points de mesure. Cette modification du déphasage n'impacte pas les valeurs de  $\tilde{S}_1$  car son expression n'en dépend pas, cependant, une légère modification de  $\tilde{S}_2$  est attendue, mais sans grandes conséquences, comme cela est présenté Figure 2.20 (b). La dépendance ou non en déphasage des paramètres de Stokes peut s'expliquer en reprenant la matrice de Mueller du miroir torique, donnée équation 2.43. Cette matrice peut être vue comme un ensemble de deux sous-matrices  $2 \times 2$  couplant les paramètres  $\tilde{S}_0$  et  $\tilde{S}_1$  d'une part, et couplant  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$  d'autre part. Les paramètres  $\tilde{S}_0$  et  $\tilde{S}_1$  ne dépendent que des réflectivités  $R_s$  et  $R_p$ , contrairement à  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$  qui dépendent également de  $\delta$ . On gardera ces valeurs de  $\delta$  corrigées pour la suite.

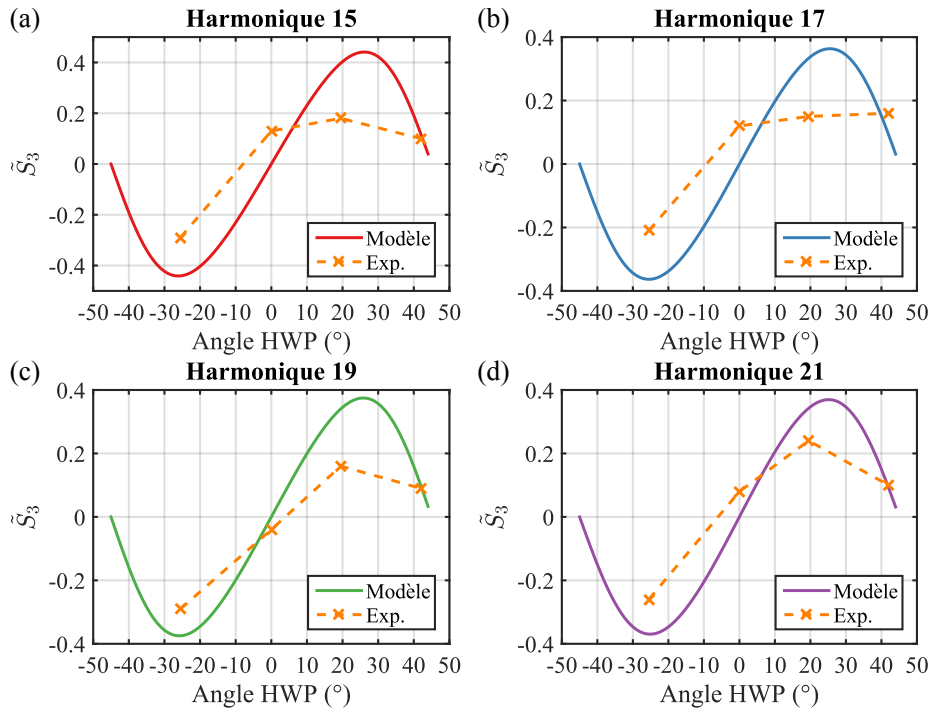


FIGURE 2.21 – Comparaison modèle/expérience de la valeur de  $S_3$  pour les harmoniques 15 à 21. Une différence importante entre les valeurs expérimentales et théoriques est observée.

En conclusion, notre modèle permet de reproduire correctement l'état de polarisation du rayonnement XUV après réflexion sur le miroir torique, à l'aide de légères corrections.

### 2.6.3 Obtention de l'état de polarisation avant réflexion

Comme nous l'avons vu, le miroir torique induit une modification de l'état de polarisation, ne permettant pas à la technique de polarimétrie moléculaire de mesurer le véritable état de polarisation de l'émission XUV juste après le processus de génération. Cependant, à l'aide d'une caractérisation avancée de ce miroir et de ces

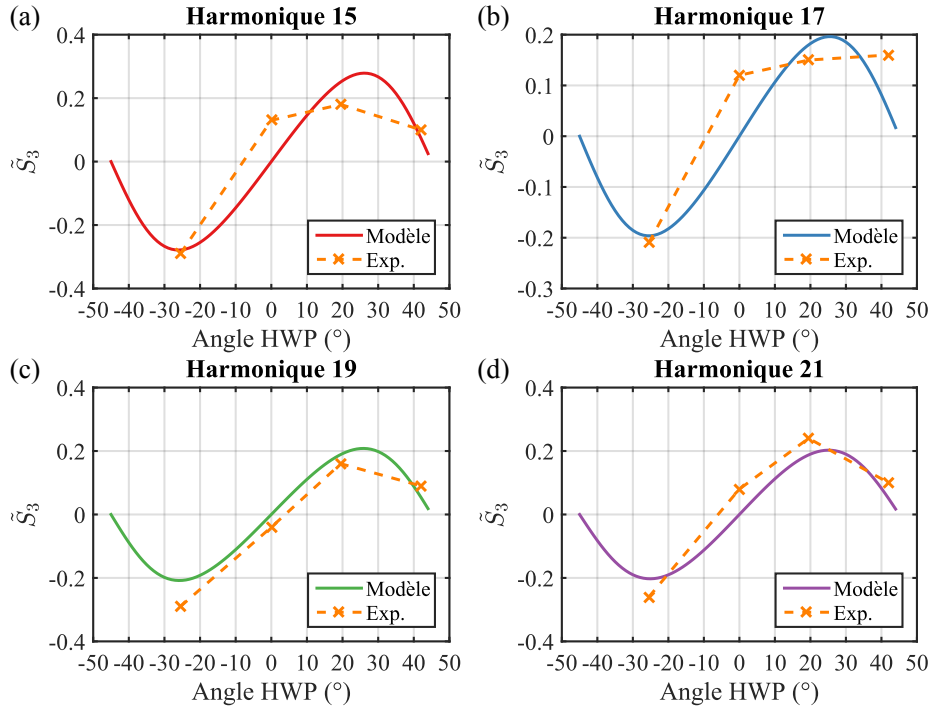


FIGURE 2.22 – Comparaison modèle/expérience de la valeur de  $S_3$  pour les harmoniques 15 à 21. Une correction au déphasage de  $10^\circ$  a été appliquée.

propriétés, on peut, toujours via le formalisme des matrices de Mueller, appliquer une opération d'inversion qui permettra d'obtenir le véritable état de polarisation. On calcule alors la matrice inverse, donnée par l'équation 2.50 à partir des valeurs de  $R_{s,p}$  et  $\delta$  déduits de la calibration. Cette inversion correspond physiquement à une propagation inverse, avec des réflectivités  $1/R_s$ ,  $1/R_p$  et un déphasage  $-\delta$ .

$$M_{\text{torr},\text{inverted}} = \frac{1}{2R_s R_p} \begin{pmatrix} R_s + R_p & R_p - R_s & 0 & 0 \\ R_p - R_s & R_s + R_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta & 2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta \\ 0 & 0 & -2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta & 2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Une fois calculée, on peut l'appliquer à n'importe quel vecteur de Stokes mesuré par polarimétrie moléculaire après miroir, afin d'obtenir un vecteur de Stokes avant miroir, correspondant au véritable état de polarisation du rayonnement XUV :

$$\vec{S}_{\text{avant miroir}} = M_{\text{torr},\text{inverted}} \vec{S}_{\text{après miroir}} \quad (2.51)$$

Nous allons utiliser les développements effectués sur la polarimétrie optique dans le chapitre 3, où on présentera une méthode original de modulation de l'ellipticité du champ IR de génération. L'intégralité de ce chapitre sera nécessaire pour le chapitre 4, où nous utiliserons les méthodes de polarimétrie optique et polarimétrie moléculaire.



# COMBINAISON

## POLARIMÉTRIE-INTERFÉROMÉTRIE POUR

### L'ÉTUDE DE LA PHASE HARMONIQUE

Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler les outils théoriques associés à la GHOE à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement. Ces outils seront la base de notre étude, qui comprend 1) le développement d'une méthode originale de modulation d'ellipticité IR et 2) son application à la GHOE. Enfin, une fois cette méthode validée, nous la combinerons avec l'interférométrie à 2 sources pour mesurer la phase de la composante majeure de l'ellipse XUV en fonction de l'ellipticité IR.

### 3.1 GHOE à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement

Au cours du premier chapitre, nous nous sommes intéressés uniquement à la GHOE à partir d'un champ polarisé linéairement. Dans ce cas, l'électron est éjecté avec une vitesse initiale nulle et suit une trajectoire linéaire, suivant la direction de polarisation du laser de génération, maximisant la recombinaison avec l'ion parent. Dans le cas d'un champ polarisé elliptiquement, défini tel que :

$$\vec{E}(t) = \frac{E_0}{\sqrt{1+\epsilon^2}} (\cos(\omega_0 t) \hat{e}_x - \epsilon \sin(\omega_0 t) \hat{e}_y) \quad (3.1)$$

avec  $\epsilon$  l'ellipticité, la trajectoire est fortement modifiée. Si on résout les équations du mouvement (Eq. 3.2, exprimé en u.a) :

$$\begin{cases} x(t, t_i) &= \frac{E_0}{\sqrt{1+\epsilon^2}\omega_0^2} (\cos(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t_i)) + \frac{E_0}{\sqrt{1+\epsilon^2}\omega_0} (\sin(\omega_0 t_i))(t - t_i) \\ y(t, t_i) &= \frac{E_0\epsilon}{\sqrt{1+\epsilon^2}\omega_0^2} (\sin(\omega_0 t_i) - \sin(\omega_0 t)) + \frac{E_0\epsilon}{\sqrt{1+\epsilon^2}\omega_0} (\cos(\omega_0 t_i))(t - t_i), \end{cases} \quad (3.2)$$

avec le champ défini précédemment et en supposant qu'à l'instant d'ionisation,  $v_{x,y}(t_i) = 0$  et  $x(t_i) = y(t_i) = 0$ , on obtient les résultats présentés Figure 3.1, obte-

nus pour différentes ellipticités (et exprimés en unités atomiques). On constate que ces conditions initiales ne permettent pas à l'électron de recombiner avec l'ion parent, rendant la GHOE impossible dans ce modèle semi-classique. C'est d'autant plus le cas que l'ellipticité du fondamental est élevée. Pour que la recombinaison et donc le processus de GHOE ait lieu, une vitesse transverse initiale  $v_y(t_i) \neq 0$  est nécessaire, afin de compenser la dérive de l'électron soumis au champ. L'acquisition d'une vitesse électronique transverse initiale non nulle se comprend aisément dans le cadre de la théorie quantique SFA où la recombinaison peut se faire grâce à l'extension transverse du paquet d'onde électronique (POE). En effet, la barrière de potentiel confine latéralement le POE éjecté lors de l'ionisation tunnel (avec un confinement dont la dimension caractéristique  $\Delta y$  est la dimension de l'orbitale ionisée) : en vertu de l'inégalité d'Heisenberg, il en résulte une distribution des moments cinétiques  $\Delta p_y$  centrée autour de  $p_y = 0$  et vérifiant  $\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$  (Higuet [86]).

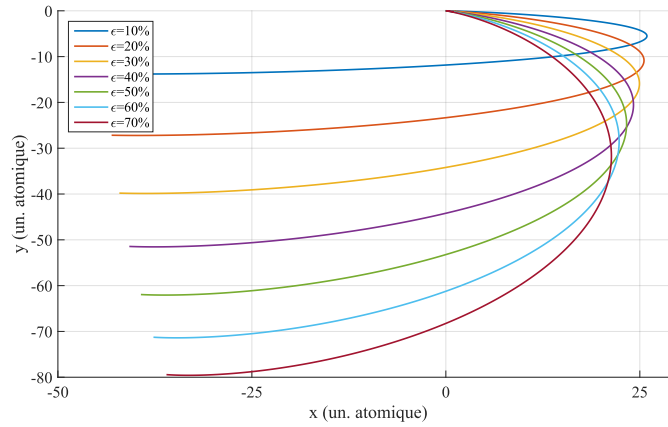


FIGURE 3.1 – Trajectoires électroniques dans le continuum, calculées pour une longueur d'onde de  $800\text{nm}$ , un éclairement de  $2 \times 10^{14}\text{W/cm}^2$  et pour différentes ellipticités.

La résolution des équations du point selle (voir eq. 1.33-1.35) pour les trajectoires courtes, provenant de l'action classique (eq. 1.29) calculée entre les instants d'ionisation  $t_i$  et de recombinaison  $t_r$  permet d'extraire l'énergie cinétique initiale et finale de l'électron dans le cas d'un champ polarisé elliptiquement :

$$\begin{cases} E_c(t_i) &= 3.17U_p \frac{\epsilon^2}{1+\epsilon^2} \\ E_c(t_r) &= 3.17U_p \frac{1}{1+\epsilon^2}, \end{cases} \quad (3.3)$$

avec  $U_p = \frac{1}{4} \left( \frac{E_0}{\omega_0} \right)^2$  le potentiel pondéromoteur. Ces équations montrent bien que l'énergie cinétique à l'ionisation et donc la vitesse de l'électron sont non nulles. Si  $\epsilon = 0$ , on retrouve les résultats présentés au chapitre 1, soit  $E_c(t_i) = 0$  et  $E_c(t_r) = 3.17U_p$ .

La loi de coupure est également modifiée (Becker et al. [16]) par rapport à l'équation 1.25 et devient donc :

$$(\hbar\omega)_{max} = I_p + 3.17 \frac{U_p}{1 + \epsilon^2} \quad (3.4)$$

La résolution des équations du point selle permet également d'extraire les temps d'ionisation et de recombinaison. Ces valeurs initiales et finales permettent de calculer les trajectoires électroniques. Différentes trajectoires, pour différentes ellipticités ou ordres harmoniques, sont présentées Figure 3.2. On constate que l'angle de recombinaison (par rapport à l'axe majeur de l'ellipse IR) diffère de celui d'ionisation ; il diminue en fonction de l'ordre harmonique à ellipticité donnée, mais augmente en fonction de l'ellipticité à ordre donné.

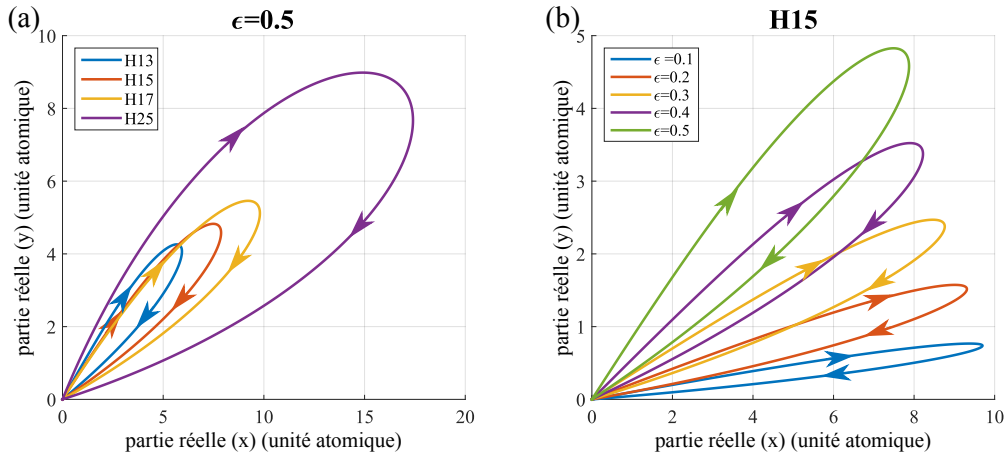


FIGURE 3.2 – Trajectoires électroniques dans le continuum, calculées pour différentes ellipticités à une longueur d'onde de  $800nm$  et un éclairement de  $2 \times 10^{14}W/cm^2$ . (a) Trajectoires des différents ordres harmoniques, pour une ellipticité  $\epsilon = 0.5$ . (b) Trajectoires de l'harmonique H15 pour différentes ellipticités.

On voit également que lorsque l'ellipticité augmente, l'électron passe un temps plus important dans le continuum. Quantiquement, cela entraîne une dispersion spatiale plus importante du paquet d'onde électronique, venant diminuer l'efficacité de recombinaison sur l'ion parent. Cette diminution d'efficacité entraîne une baisse du signal harmonique lorsque l'ellipticité augmente. Plus l'ordre harmonique est élevé, plus le temps passé dans le continuum est important. On comprend alors que pour une ellipticité de génération donnée, le signal diminuera d'autant plus rapidement que l'ordre harmonique sera élevé (Budil et al. [24], Liang et al. [137]). La dépendance du signal harmonique en fonction de l'ellipticité est de la forme :

$$S_q(\epsilon) = S_{0,q} e^{-\beta_q \epsilon^2} \quad (3.5)$$

où  $\beta_q$  est un paramètre qui dépend de la cible utilisée pour la GHOE et de la longueur d'onde laser et de l'ordre harmonique. Dans l'argon, à  $\lambda = 800nm$ , sa valeur est de l'ordre de  $\approx 30$ .

Les harmoniques produites par un champ polarisé elliptiquement sont elles mêmes polarisées elliptiquement (Antoine et al. [4], Antoine et al. [5]). L'origine de l'ellipticité harmonique vient du fait que deux composantes du dipôle sont induites lors de la recombinaison. Ces deux composantes participent à l'émission d'un rayonnement harmonique. Les deux composantes du dipôle sont déphasées, permettant l'obtention de sources harmoniques polarisées elliptiquement. Une autre interprétation, purement quantique, a été fournie par Strelkov et al. [221] (plus de détails dans Strelkov et al. [219]). Dans cet article, un modèle analytique, basé sur un traitement quantique de la GHOE, montre que l'ellipticité harmonique est de la forme :

$$\epsilon = \frac{\bar{y}}{\bar{p}_x [\tau^2 \Delta p_{\perp}^2 / 2 + 2 / \Delta p_{\perp}^2]}, \quad (3.6)$$

où  $\bar{y}$  est le décalage transverse de l'électron,  $\bar{p}_x$  est la composante du moment cinétique suivant  $x$ ,  $\tau$  est le temps d'excursion de l'électron dans le continuum et  $\Delta p_{\perp}^2 = E \cos(\omega t_i) / \sqrt{2I_p}$  (Perelomov and Popov [177]) correspond à l'incertitude sur le moment transverse électronique, avec  $E$ ,  $I_p$  et  $t_i$  représentant respectivement l'amplitude du champ électrique du laser, le potentiel d'ionisation de l'atome considéré et l'instant d'ionisation.

À partir de cette équation, on comprend que l'ellipticité harmonique provient de l'incertitude quantique sur le moment transverse de l'électron. Cette incertitude sur le moment est associée à la taille finie du POE. Quand le paquet d'ondes est décalé d'une quantité  $\bar{y}$  par rapport à l'ion parent, ce dernier voit une densité de population du POE moindre que quand  $\bar{y} = 0$ , la population étant maximum au centre du paquet. Cette asymétrie permet la création d'une composante suivant  $y$  du dipôle oscillant avec un déphasage de  $\pi/2$  par rapport à la composante suivant  $x$ , créant ainsi l'ellipticité harmonique.

Enfin, l'ellipticité a aussi une influence sur la phase harmonique. La trajectoire électronique étant fortement modifiée sous l'influence d'un champ polarisé elliptiquement, le terme d'action dans l'approche SFA est également modifié. La phase harmonique est alors de la forme (Strelkov et al. [218], Strelkov [220]) :

$$\varphi_q^{x,y} = -(\alpha_q + \mu_q \epsilon^2) \frac{U_p}{\hbar \omega_0} + \delta_q^{x,y} \quad (3.7)$$

où  $\alpha_q$  est le terme décrit dans le premier chapitre et  $\mu_q$  est un coefficient associé à la dépendance en ellipticité de la phase, tandis que  $\delta_q^{x,y}$  décrit le déphasage entre les différents ordres harmoniques.

Jusqu'ici, seule une étude théorique de la dépendance en ellipticité de la phase a été faite. Dans ce chapitre, nous proposons une méthode originale permettant de mesurer la phase harmonique de l'axe majeur de l'ellipse harmonique en fonction de l'ellipticité du fondamental. Cette mesure est basée sur l'interférométrie à deux sources, technique déjà abordée au cours du premier chapitre. Le principe repose sur la production d'harmoniques à partir d'une source polarisée linéairement et

d'une autre source dont on contrôle le degré d'ellipticité. Les interférences observées et donc le décalage des franges permet de remonter à la variation de phase en fonction de l'ellipticité. Comment peut-on produire ces deux sources ? Une première méthode utiliserait un interféromètre de type Mach-Zehnder avec une lame quart d'onde dans un des bras. Cependant, un tel interféromètre devrait être stabilisé activement de façon à produire des franges harmoniques stables. Nous proposons d'utiliser plutôt un élément d'optique diffractive de type lame de phase  $0 - \pi$  intrinsèquement stable. Afin de moduler la polarisation d'une des sources, nous lui superposons un champ de même amplitude polarisé orthogonalement. En modulant le délai entre les deux champs, il est possible de moduler l'ellipticité du champ total. L'autre avantage de cette méthode est de permettre la modulation de l'ellipticité de façon ultra-rapide, via un faible déphasage entre les deux bras. Pour une longueur d'onde de  $800nm$ , il est ainsi possible de passer d'une polarisation linéaire à une polarisation circulaire pour une différence de marche de  $200nm$  entre les deux bras.

Nous présenterons cette méthode de modulation ultra-rapide d'ellipticité Section 3.2, que nous validerons dans le cas d'une source infrarouge à  $\lambda = 800nm$  avant de l'utiliser pour générer des harmoniques. Ensuite, Section 3.3, on appliquera cette méthode de modulation de l'ellipticité IR à la mesure de la dépendance en ellipticité de la phase harmonique, où on présentera les résultats obtenus lors de la GHOE dans l'argon et  $SF_6$ . Quand cela sera possible, une comparaison avec des prédictions théoriques sera faite.

### 3.2 Modulateur ultra-rapide d'ellipticité

Une méthode pour produire des harmoniques polarisées elliptiquement est d'utiliser un champ infrarouge lui-même polarisé elliptiquement. Pour cela, on utilise principalement une lame quart d'onde, qui, tournée d'un angle  $\theta_{\lambda/4}$ , permet de transformer une polarisation linéaire en polarisation elliptique en induisant une ellipticité  $\epsilon_{IR} = \tan \theta_{\lambda/4}$ . Dans ce cas, les deux composantes du champ incident suivant les axes neutres de la  $\lambda/4$  sont déphasées de  $\pi/2$  et c'est l'amplitude relative de ces dernières qui détermine l'ellipticité.

Ici, on propose une alternative à cette méthode, qui repose sur un principe similaire, mais permet de moduler beaucoup plus finement l'ellipticité du champ final. Deux champs, un de polarisation verticale, l'autre de polarisation horizontale, sont superposés. En modifiant le délai et l'amplitude des deux champs, on est capable de moduler l'ellipticité du champ total. L'avantage de cette méthode est de permettre de modifier rapidement l'état de polarisation du champ, condition nécessaire pour des applications comme la mesure du dichroïsme circulaire de photoélectrons résolue en temps.

On exposera le principe de base de la technique, pour ensuite présenter les résultats la validant, à  $\lambda = 800nm$ , puis dans le cas des harmoniques, où une comparaison



avec un dispositif classique composé d'une lame quart d'onde sera faite.

### 3.2.1 Principe

Le principe est résumé Figure 3.3. Deux champs de polarisations orthogonales sont combinés. Le champ total est donné par :

$$\begin{cases} E_x(z,t) = E_{0,x} \cos(\omega_0 t - kz) \\ E_y(z,t) = E_{0,y} \cos(\omega_0 t - kz + \delta) \end{cases} \quad (3.8)$$

$E_{0,x}$  et  $E_{0,y}$  représentent les amplitudes des composantes  $x$  et  $y$  du champ, tandis que  $\delta$  représente le déphasage entre les deux composantes du champ.

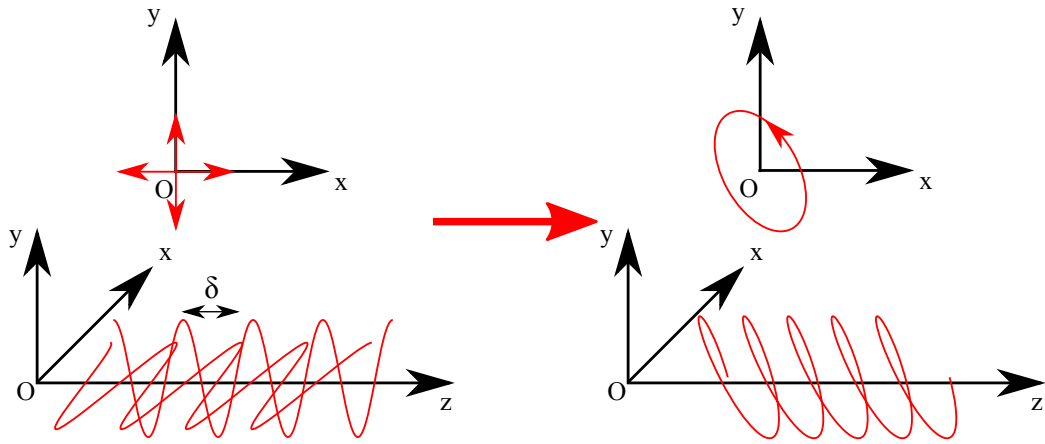


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de la méthode développée dans ce chapitre. Deux champs cohérents polarisés orthogonalement sont combinés, formant le champ total. La polarisation du champ total est contrôlée par l'amplitude relative des deux champs et le déphasage d'un champ par rapport à l'autre.

En utilisant le formalisme donné par Huard [91] et les équations 2.4, on associe le déphasage entre les deux composantes et leurs amplitudes à une ellipticité et une direction d'ellipse. Ces relations sont données par les équations 3.9 et 3.10.

$$\epsilon_{IR}\left(\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}, \delta\right) = \tan \left[ \frac{1}{2} \arcsin \left\{ \sin \left( 2 \arctan \frac{E_{0,x}}{E_{0,y}} \right) \sin \delta \right\} \right] \quad (3.9)$$

$$\Psi_{IR}\left(\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}, \delta\right) = \frac{1}{2} \arctan \left\{ \tan \left( 2 \arctan \frac{E_{0,x}}{E_{0,y}} \right) \cos \delta \right\} \quad (3.10)$$

On trouvera quelques exemples décrivant l'évolution de ces quantités en fonction du déphasage entre les composantes, pour différents ratios d'amplitudes Figure 3.4. On remarque que l'ellipticité est maximum pour un déphasage  $\delta = \pi/2$ , correspondant au déphasage imposé dans le cas de l'utilisation d'une lame quart d'onde. On constate également que l'ellipticité est d'autant plus importante que le rapport des amplitudes  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}$  est proche de 1. Dans le cas d'un déphasage  $\delta = \pi/2$

et d'un rapport d'amplitude  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}} = 1$ , on obtient un champ total polarisé circulairement.

Si on s'intéresse désormais à la direction de l'ellipse de polarisation, on constate un changement de signe à  $\delta = \pi/2$ . Plus le rapport des amplitudes est élevé, plus la direction de l'ellipse va tendre vers  $+45^\circ$  pour  $\delta < \pi/2$  ( $-45^\circ$  pour  $\delta > \pi/2$ ). On constate d'ailleurs que dans le cas  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}} = 1$ , la valeur de la direction d'ellipse est constante sur la gamme  $[0, \pi/2[$  et vaut  $+45^\circ$ .

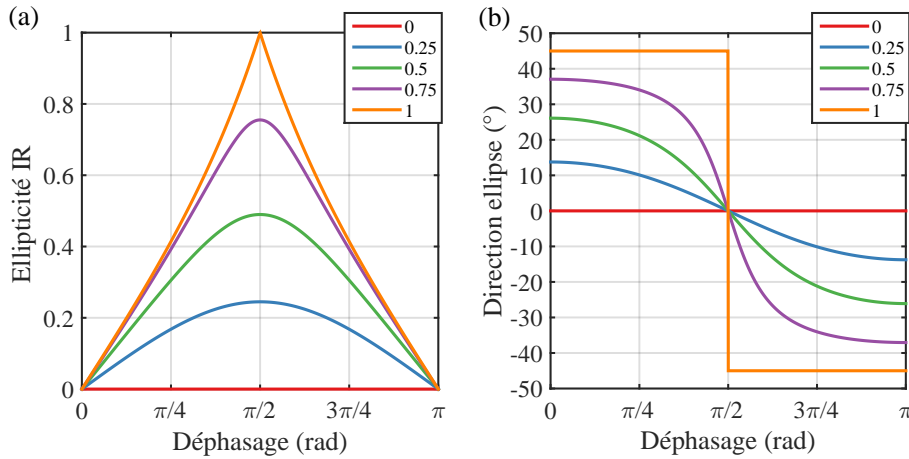


FIGURE 3.4 – Evolution de l'ellipticité (a) et de la direction de l'ellipse (b) en fonction du déphasage  $\delta$  entre les deux composantes du champ, pour différents rapports d'amplitudes  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}$ , de 0 à 1 par pas de 0.25.

### 3.2.2 Dispositifs expérimentaux et validation de la méthode

Dans cette section, nous mettons en pratique la méthode présentée précédemment, avant de l'utiliser pour générer un champ XUV harmonique dans l'argon. Dans les deux cas, on effectuera une caractérisation de l'état de polarisation, par polarimétrie optique, telle que décrite dans la section 2.4.

#### Cas d'une longueur d'onde de 800nm

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.5. Le faisceau, initialement polarisé linéairement (verticalement) passe dans un interféromètre de Mach-Zehnder, composé de deux lames séparatrices (séparation et recombinaison) 50/50, de telle sorte que les faisceaux de chaque bras aient la même énergie, estimée à  $400\mu J$ . Le bras de référence (réfléchi sur la première lame séparatrice) conserve une polarisation verticale. On modifie la polarisation du bras en transmission à l'aide

d'une lame demi-onde, permettant de passer d'une polarisation verticale à horizontale. Le déphasage  $\delta$  entre les deux bras est contrôlé à l'aide d'une ligne à retard (translation piézoélectrique) et d'une boucle de stabilisation, discutée section (1.3.3). Après recombinaison, le champ total est focalisé à l'aide d'une lentille de focale  $f = 85\text{cm}$  sur un polariseur fixe en réflexion à angle de Brewster (AOI=55°). Le signal total est mesuré à l'aide d'une caméra CCD. Les mesures de polarimétrie optique sont faites en ajoutant une lame demi-onde entre la lame séparatrice de recombinaison et la lentille.

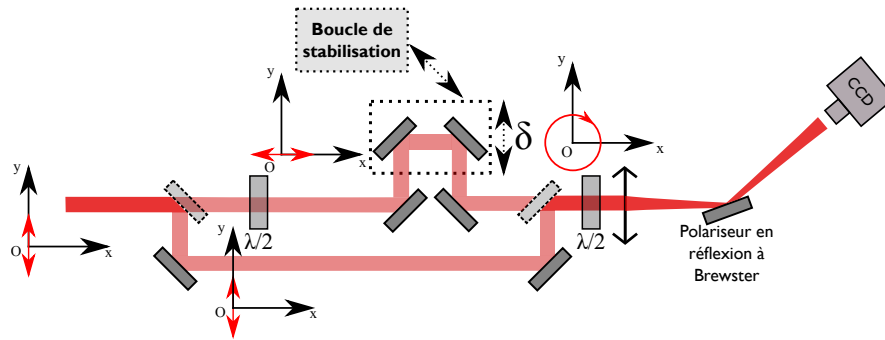


FIGURE 3.5 – Dispositif expérimental utilisé pour générer et caractériser une polarisation elliptique à partir de la méthode présentée section 3.2.1. Plus de détails dans le texte.

Les mesures de polarimétrie optique sont faites de la manière suivante : pour une position de la  $\lambda/2$  d'analyse permettant de sélectionner la direction de polarisation située à 45°, on mesure l'évolution du signal en fonction du déphasage  $\delta$  entre les deux bras afin de déterminer la position de référence, correspondant au cas d'une polarisation linéaire (signal maximum,  $\delta = 0[\pi]$ ). Une fois cette position déterminée, on mesure l'évolution du signal en fonction de la direction de la lame  $\lambda/2$  (loi de Malus) pour différents déphasages, de 0 à  $\pi$ , pour un champ à  $\lambda = 800\text{nm}$ . La boucle de stabilisation active est opérationnelle pendant toute la durée de la série de mesures, afin de conserver notre référence d'origine des déphasages. À la fin de la série, on mesure de nouveau l'évolution du signal en fonction du déphasage  $\delta$ , pour s'assurer qu'aucune dérive n'a eu lieu.

Pour chaque déphasage  $\delta$ , on extrait l'ellipticité  $\epsilon_{IR}(\delta)$  et la direction de l'ellipse  $\Psi_{IR}(\delta)$  de la loi de Malus. Les résultats associés sont présentés Figure 3.6. On retrouve alors des courbes similaires à celles présentées Figure 3.4. Afin d'extraire le rapport d'amplitudes  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}$ , les courbes expérimentales (ellipticité et direction de l'ellipse) sont fittées à partir des équations 3.9 et 3.10. Les deux fits permettent d'extraire un rapport d'amplitudes égal à 0.79. Ce rapport est légèrement inférieur à celui de 1 attendu, permettant d'obtenir une polarisation circulaire. L'origine de cet écart peut être associé à des inhomogénéités d'éclairement dues à des fluctuations de la superposition spatiale des deux faisceaux.

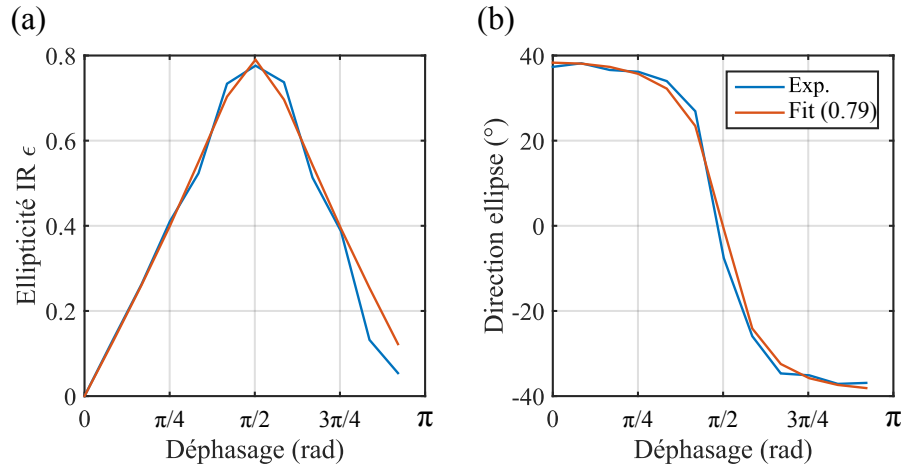


FIGURE 3.6 – Evolution de l'ellipticité (a) et de la direction de l'ellipse (b) en fonction du déphasage  $\delta$  entre les deux composantes du champ, obtenues expérimentalement (en bleu). Ces courbes sont fittées (en rouge) afin d'extraire le rapport d'amplitudes  $\frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}$ , estimé ici à 0.79.

Nous venons donc de montrer que notre méthode alternative de production de champs polarisés elliptiquement est en grande partie opérationnelle, bien que des écarts entre ce qui a été mesuré et ce qui était attendu ont été constatés. Cependant, comme nous l'avons vu dans la Section 3.1, l'efficacité de génération diminue fortement lorsque l'ellipticité du fondamental augmente. Par exemple, le signal harmonique mesuré obtenu par GHOE dans l'argon diminue d'un ordre de grandeur lorsqu'on passe d'une polarisation linéaire à une polarisation elliptique avec  $\epsilon = 0.27$  (Budil et al. [24]). De ce fait, une ellipticité infrarouge maximum de 0.73 est amplement suffisante pour nos études.

### Cas de l'XUV

Une fois la méthode validée pour le champ de génération, nous l'utilisons pour générer des harmoniques en polarisation elliptique. Pour cela, on utilise les dispositifs expérimentaux présentés Figure 3.7. Dans les deux cas, les harmoniques sont produites dans l'argon. Le dispositif 3.7(a) permet d'effectuer les mesures de référence. Il est composé d'une lame quart d'onde permettant de modifier l'état de polarisation, suivie d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) d'analyse.

En premier lieu, la lame  $\lambda/2$  est enlevée, afin de mesurer l'évolution du signal en fonction de l'ellipticité du faisceau de génération. Cela permet d'une part la détermination des axes neutres de la  $\lambda/4$  et, d'autre part, l'extraction des paramètres  $\beta_q$  pour les différents ordres harmoniques  $q$  à partir d'un fit gaussien. Nous verrons plus tard que la détermination des  $\beta_q$  est nécessaire pour effectuer la calibration du déphasage et de l'ellipticité du fondamental pour le dispositif 3.7 (b). L'évolution

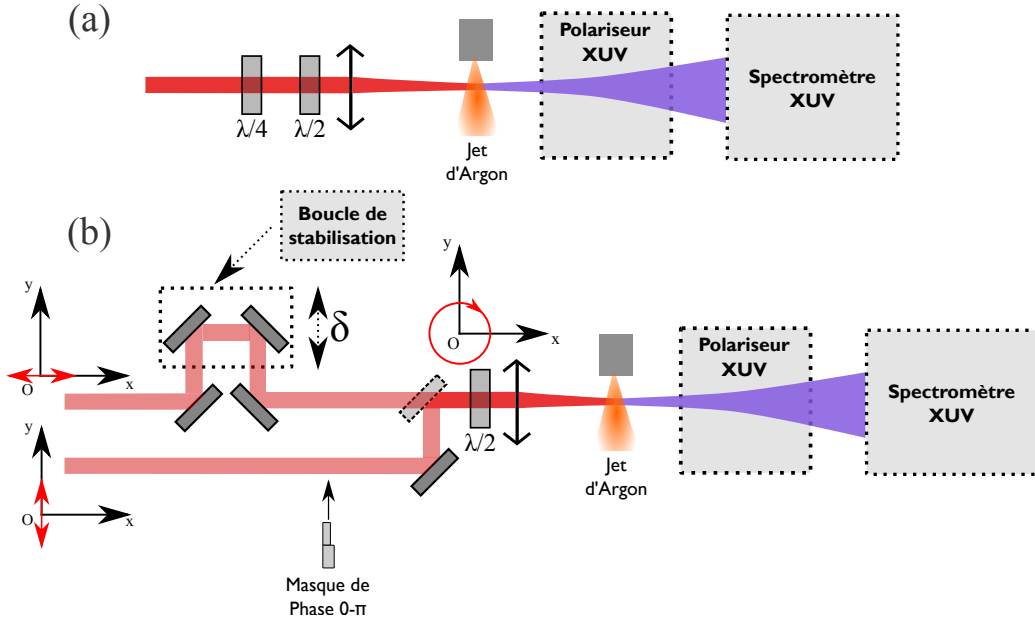


FIGURE 3.7 – (a) Dispositif expérimental utilisé pour la polarimétrie XUV de référence, n'utilisant qu'un bras et une lame quart d'onde. (b) Dispositif expérimental décrit Figure 3.5, appliqué à la GHOE. Le polariseur et le spectromètre XUV sont ceux présentés en détails dans le chapitre 2. Pour le dispositif (b), une lame de phase peut être insérée dans le bras de référence afin d'utiliser la technique d'interférométrie à deux sources, développée section 1.3.2. Son utilisation au sein du dispositif est détaillée section 3.3.

de  $\beta_q$  dans l'argon en fonction de l'ordre harmonique est présentée Figure 3.8.

On remet ensuite la lame  $\lambda/2$  afin de vérifier la loi de Malus pour différentes ellipticités du fondamental et on extrait, dans chaque cas, l'ellipticité  $\epsilon_q(\epsilon_{IR})$  et la direction de l'ellipse  $\Psi_q(\epsilon_{IR})$  pour les différents ordres harmoniques.

Le dispositif présenté Figure 3.7 (b) est équivalent à celui utilisé Figure 3.5. La procédure d'extraction des données est la même que pour le cas  $\lambda = 800nm$  : on détermine le maximum de signal, correspondant à un champ polarisé linéairement, qu'on utilisera comme référence. Ensuite, on fixe le déphasage  $\delta$ , pour décrire la loi de Malus, de laquelle on extrait l'ellipticité  $\epsilon_q(\epsilon_{IR})$  et la direction de l'ellipse  $\Psi_q(\epsilon_{IR})$  pour les différents ordres harmoniques.

Pour pouvoir comparer ces méthodes directement, il faut exprimer les différents paramètres extraits en fonction de l'ellipticité du fondamental. Cependant, notre méthode permet uniquement, pour le moment, de les exprimer en fonction du déphasage entre les deux composantes du champ générateur. Il faut alors trouver une relation déphasage/ellipticité IR. On pourrait utiliser la calibration effectuée à  $\lambda = 800nm$  mais on ne peut pas être sûr de la reproductibilité d'une série de mesures à une autre, car cela dépend, par exemple, de la superposition spatiale ou

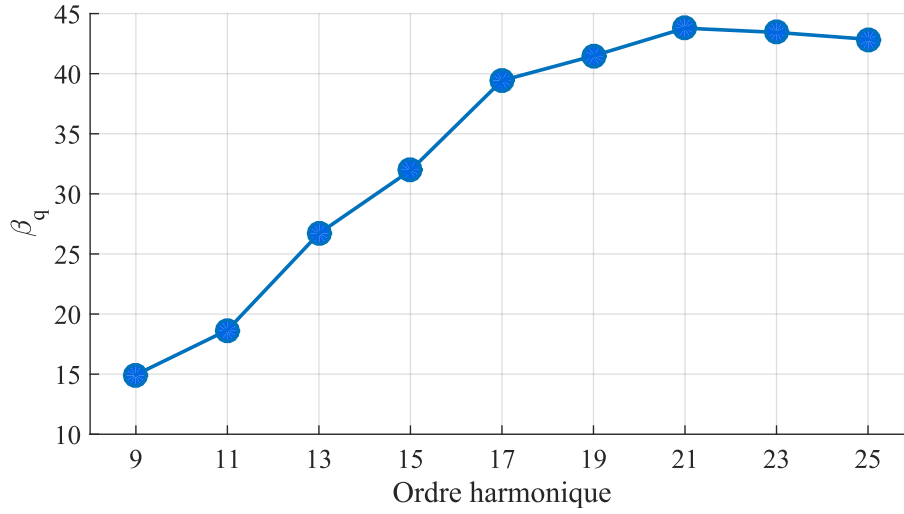


FIGURE 3.8 – Évolution de  $\beta_q$  en fonction de l'ordre harmonique pour une génération dans l'argon par un laser à 800nm.

temporelle des deux champs.

On va donc effectuer une calibration in-situ, basée sur le fit de l'évolution du signal harmonique en fonction du déphasage et donc, de l'ellipticité IR, dont l'expression est donnée Equation 3.11.

$$S_q(\delta) = A_{0,q} + A_{1,q} e^{-\beta_q (\tan [\frac{1}{2} \arcsin \{ \sin (2 \arctan A_{2,q}) \sin \delta \} ])^2} \quad (3.11)$$

$A_{0,q}$ ,  $A_{1,q}$  et  $A_{2,q} = \frac{E_{0,x}}{E_{0,y}}$  sont les paramètres à déterminer et les coefficients  $\beta_q$  sont les données de la figure 3.8. L'expression à l'intérieur de la gaussienne correspond à celle donnée par l'équation 3.9 et permet de relier déphasage et ellipticité. En déterminant  $A_{2,q}$ , on remonte alors au rapport des amplitudes et surtout à l'élément manquant permettant de passer du déphasage à l'ellipticité infrarouge. Les courbes expérimentales de l'évolution du signal en fonction de l'ellipticité IR, leurs fits ainsi que les courbes de référence, calculées à partir de l'expression 3.11 et des valeurs de la figure 3.8, sont présentées figure 3.9. Un excellent accord est obtenu entre les valeurs mesurées et les fits utilisant l'expression de l'Eq. 3.11. Les valeurs correspondantes de  $E_x/E_y$  sont : 1.65 pour H9, 1.45 pour H11 et un ratio proche de 1 pour les harmoniques H13 à H25.

Maintenant que les deux séries de mesures sont exprimées en fonction de l'ellipticité du fondamental, une comparaison des ellipticités et des directions d'ellipse XUV peut être faite entre les résultats obtenus par un dispositif utilisant une  $\lambda/4$  et notre dispositif. Les résultats sont présentés en figures 3.10 et 3.11 donnant respectivement la direction de l'ellipse et l'ellipticité maximale en fonction de l'ellipticité IR. La comparaison des deux dispositifs montre un excellent accord.

Dans cette section, nous avons montré une fois de plus que notre dispositif de modulation de l'ellipticité infrarouge permet bien de retrouver des résultats simi-

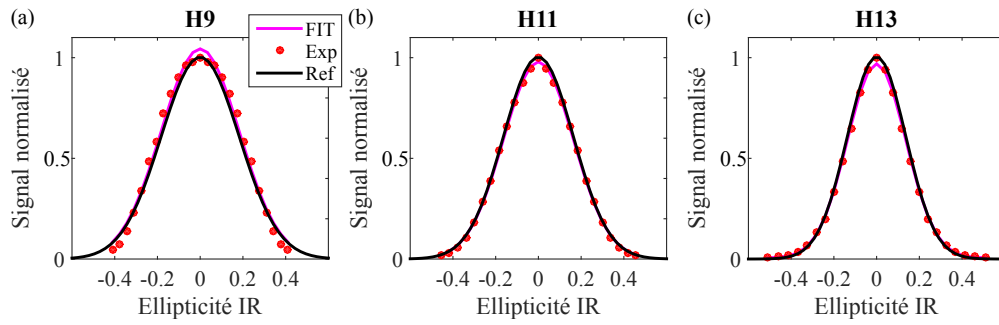


FIGURE 3.9 – Évolution du signal en fonction de l'ellipticité du fondamental pour les ordres harmoniques 9 (a), 11 (b) et 13 (c). Pour chaque figure, on trouvera le signal mesuré expérimentalement (rouge), le fit correspondant (magenta) et une courbe de référence, obtenue à partir des valeurs mesurées de  $\beta_q$

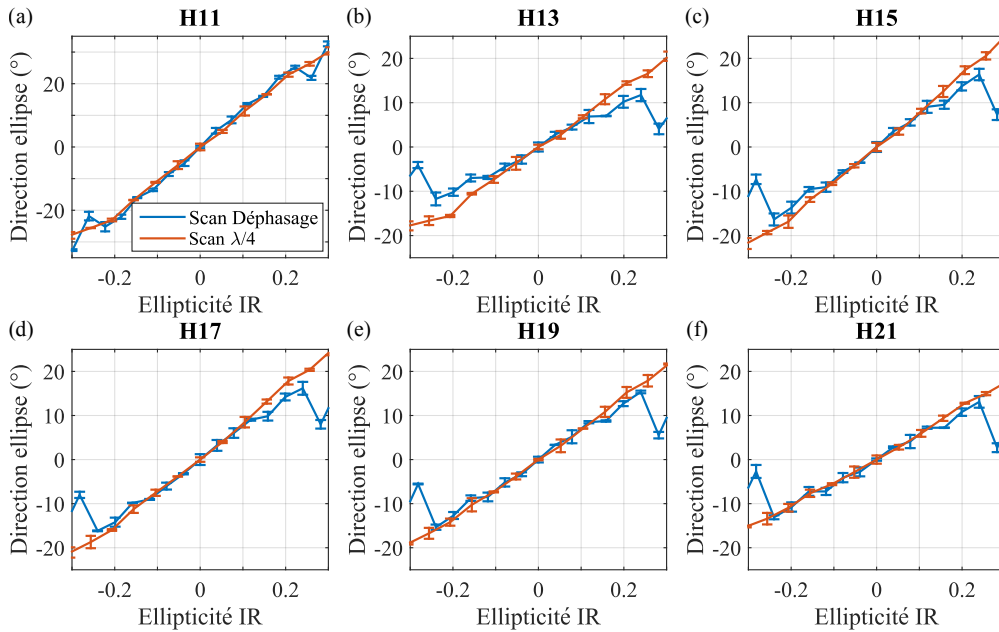


FIGURE 3.10 – Direction de l'ellipse pour différents ordres harmoniques (11 à 21) en fonction de l'ellipticité de l'IR, obtenue via les dispositifs présentés Figure 3.7 (a) ("Scan  $\lambda/4$ ") et (b) (Scan Déphasage).

laire à ceux obtenus en utilisant une lame  $\lambda/4$ . Maintenant que la technique est validée, à la fois pour l'infrarouge et pour l'XUV, nous allons l'appliquer à la mesure de la phase de la composante du champ harmonique suivant l'axe majeur de l'ellipse en fonction de l'ellipticité IR.

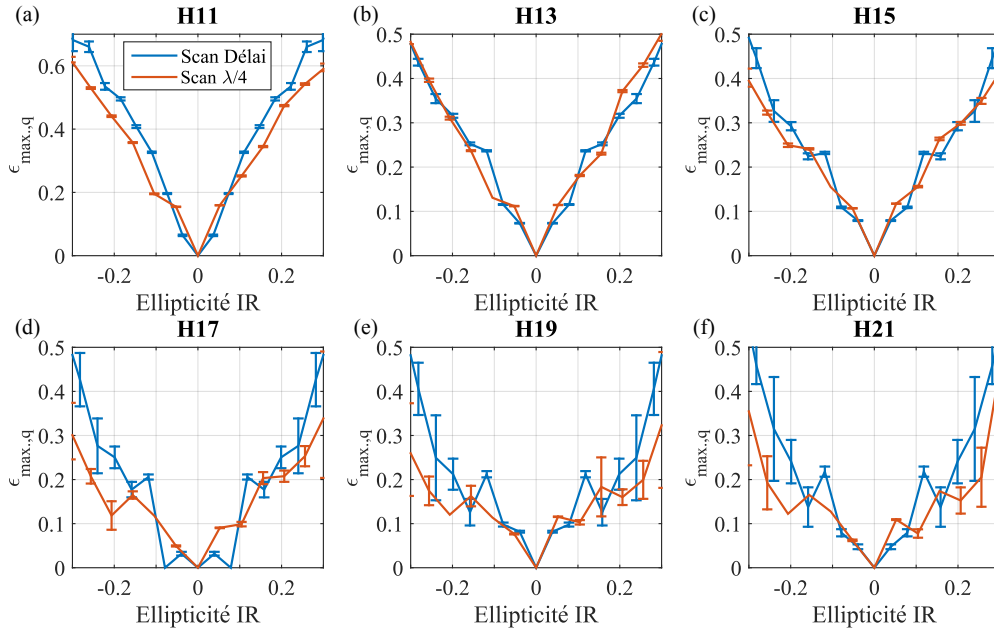


FIGURE 3.11 – Ellipticité maximum pour différents ordres harmoniques (11 à 21) en fonction de l'ellipticité de l'IR, obtenue via les dispositifs présentés Figure 3.7 (a) ("Scan  $\lambda/4$ ") et (b) (Scan Déphasage).

### 3.3 Application à la mesure de la phase des harmoniques

La polarimétrie permet de mesurer les amplitudes et phases relatives des composantes du champ pour une ellipticité donnée, mais ne permet pas, par exemple, de mesurer l'évolution de la phase d'une des composantes en fonction de l'ellipticité. Ici, on propose une méthode originale permettant d'extraire la phase de la composante harmonique orientée suivant l'axe majeur de l'ellipse IR de génération en fonction de l'ellipticité du faisceau de génération. Pour cela, on utilise le dispositif précédemment présenté Figure 3.7 (b), dans lequel on vient ajouter l'élément d'optique diffractive présenté section 1.3.2 dans le bras de référence, permettant de créer deux sources polarisées linéairement au foyer de génération. En ajoutant le deuxième bras, polarisé orthogonalement au premier et en le superposant à l'une des sources créées, on obtient une configuration où la source de référence est polarisée linéairement, tandis que la source perturbée est polarisée elliptiquement. Ce dispositif est ensuite utilisé pour générer des harmoniques, dont on sélectionnera avec un polariseur la composante parallèle au grand axe de l'ellipse de la source perturbée. La mesure du décalage des franges en champ lointain nous donnera alors l'évolution de la phase de la composante harmonique orientée suivant l'axe majeur de l'ellipse infrarouge en fonction de l'ellipticité du fondamental.

Notre dispositif basé sur l'utilisation d'un élément d'optique diffractive ne permet pas de mesurer précisément l'éclairement des deux sources au foyer. On peut



cependant imager le foyer sur une caméra et ainsi estimer de manière qualitative l'éclairement relatif des deux sources (en l'absence de perturbation par le 2ème bras de l'interféromètre). On supposera alors que l'énergie totale du bras est divisée par 2 ce qui correspond à  $400\mu J$  par source. Ainsi, on utilisera cette même énergie dans le bras de perturbation, pour se replacer dans les conditions expérimentales des précédentes sections.

Dans ces conditions, on obtient une source de référence polarisée verticalement et l'autre source polarisée elliptiquement avec son axe majeur orienté à un angle  $\Psi_{IR}$  que l'on a supposé égal à  $+45^\circ$  par rapport à la verticale, du fait des valeurs des rapports d'amplitude mentionnés ci-dessus (voir Figures 3.4). Ceci est schématisé sur la figure 3.12 (b). Notre polariseur, constitué de deux miroirs (voir figure 2.6), réfléchit principalement la lumière polarisée verticalement. On cherche à mesurer la phase de la composante harmonique parallèle à l'axe majeur de l'ellipse IR (notons que l'axe majeur de l'ellipse harmonique peut être différent de ce dernier). Il faut alors que l'axe majeur de l'ellipse soit suivant l'axe S, vertical, qui a la plus forte réflectivité. Pour cela, on tourne la lame  $\lambda/2$  placée avant la lentille de génération d'un angle  $+22.5^\circ$  par rapport à la verticale de manière à ramener la composante majeure de l'ellipse IR suivant l'axe S du polariseur. Dans cette configuration, la source non perturbée est à  $+45^\circ$ , comme présenté sur la figure 3.12 (c). Ces 2 sources IR génèrent dans le jet de gaz 2 sources XUV polarisées respectivement elliptiquement et linéairement (parallèle à la polarisation IR de la source 2, voir Fig. 3.12 (d)). Le polariseur sélectionne alors les composantes S (verticales) des faisceaux issus de chacune des 2 sources (Fig. 3.12(e)), qui interfèrent ensuite en champ lointain.

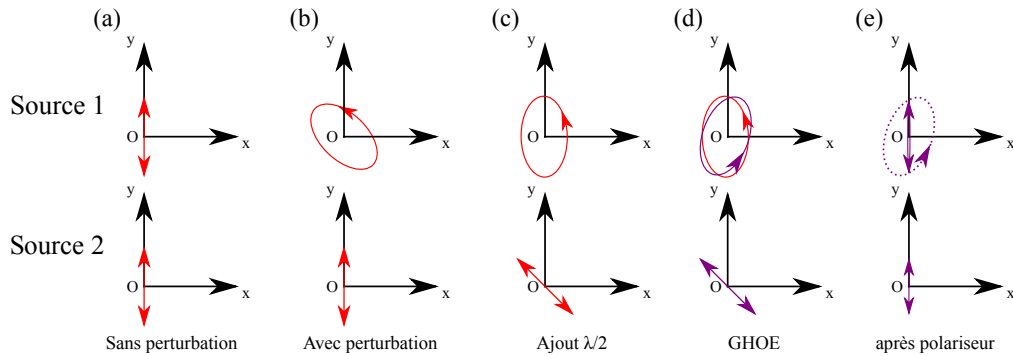


FIGURE 3.12 – Évolution de l'état de polarisation des deux sources lors de la propagation à travers les différents éléments optiques. (a) Juste après l'élément d'optique diffractif, (b), après avoir ajouté le bras de perturbation sur une des sources, (c) après la lame  $\lambda/2$  et (d), après le polariseur.

Le dispositif utilisé permet donc de mesurer la variation de phase harmonique le long de l'axe majeur de l'ellipse IR avec l'ellipticité, mais cette technique vient ajouter un terme de phase linéaire supplémentaire, dont l'origine est décrite ci-dessous.

Considérons les deux sources infrarouges avant la lame  $\lambda/2$ , dont l'expression

des champs  $\vec{E}_{ref.}$  et  $\vec{E}_{pert.}$  est :

$$\vec{E}_{ref.}^{IR} = \begin{pmatrix} 0 \\ E_0 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{pert.}^{IR} = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

où  $E_0$  correspond à l'amplitude du champ, que l'on suppose identique pour le champ de référence et chacune des composantes du champ perturbé. Après passage à travers la lame  $\lambda/2$  orientée à  $+22.5^\circ$ , on a :

$$\vec{E}_{ref.}^{IR} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{pert.}^{IR} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} 1 + e^{i\delta} \\ 1 - e^{i\delta} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

que l'on peut réécrire :

$$\vec{E}_{ref.}^{IR} = \frac{\sqrt{2}}{2} E_0 \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{pert.}^{IR} = \sqrt{2} E_0 e^{i\delta/2} \begin{pmatrix} \cos \frac{\delta}{2} \\ -i \sin \frac{\delta}{2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Ici, on voit qu'un terme de phase linéaire  $\Phi = +\delta/2$  est présent dans le champ fondamental et est intrinsèque à la méthode utilisée. On va, via un modèle simple de génération d'harmoniques, modéliser la figure d'interférence harmonique. Le terme de phase linéaire de  $E_{pert}$  va induire sur les différents ordres harmoniques une phase  $\Phi_q = q\delta/2$ . L'expression des champs harmoniques de référence et perturbé est alors donnée par :

$$\vec{E}_{ref.}^{XUV} \propto E_{q,ref} e^{i\phi_0} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{pert.}^{XUV} \propto E_{q,pert} e^{iq\delta/2} \begin{pmatrix} e^{i\phi_x(\epsilon)} e^{-\beta_q \epsilon^2/2} \\ e^{i\phi_y(\epsilon)} e^{-\beta_q \epsilon^2/2} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

où  $\phi_0$  est la référence de phase harmonique,  $E_{q,ref}$  et  $E_{q,pert}$  sont les amplitudes des champs harmoniques de référence et perturbé (ne comprenant pas la dépendance en ellipticité) et  $\phi_{x,y}(\epsilon)$  est le terme de phase que l'on cherche à mesurer. Après réflexion sur le polariseur, que l'on suppose parfait ici, par souci de simplicité, on obtient :

$$\vec{E}_{ref.}^{XUV} \propto E_{q,ref} e^{i\phi_0} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_{pert.}^{XUV} \propto E_{q,pert} e^{iq\delta/2} \begin{pmatrix} 0 \\ e^{i\phi_y(\epsilon)} e^{-\beta_q \epsilon^2/2} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

En champ lointain, l'émission harmonique provenant de ces sources interfère. L'intensité totale de la composante verticale provenant de ces interférences est alors :

$$I_q = |\vec{E}_{y,ref.}^{XUV} + \vec{E}_{y,pert.}^{XUV} e^{-ik_{y,q}\Delta y}|^2 \propto I_{q,ref} + I_{q,pert} e^{-\beta_q \epsilon^2} + E_{q,ref} E_{q,pert} e^{-\beta_q \epsilon^2/2} \cos[-\phi_0 + q\delta/2 + \phi_y(\epsilon) + k_{y,q}\Delta y] \quad (3.17)$$

Le terme  $k_y \Delta y$  correspond à la différence de chemin optique entre les 2 faisceaux qui est à l'origine des franges d'interférence. On voit alors qu'en plus du terme  $\phi_y(\epsilon)$ , un terme de phase linéaire  $\Phi_q(\delta) = q\delta/2$  apparaît, dont il faudra tenir

compte dans le traitement des données. Dans le cas où les amplitudes relatives des composante du champ de la source perturbée ne sont pas égales dans l'Equation 3.12, on peut reprendre le calcul exposé ci-dessus et le terme  $\Phi_q$  devient :

$$\Phi_q(\delta) = q \arctan \left( \frac{\sin \delta}{\frac{E_x}{E_y} + \cos \delta} \right) \propto \frac{q\delta}{1 + \frac{E_x}{E_y}} \quad (3.18)$$

On constate qu'en déterminant la pente de ce terme de phase linéaire, il est possible d'extraire le rapport des amplitudes  $\frac{E_x}{E_y}$ .

Le protocole expérimental est le suivant : on détermine la position de référence ( $\delta = 0$ ) correspondant au cas où la source perturbée est polarisée linéairement, puis on effectue un balayage en déplaçant le délai des deux champs sur une gamme  $[-\delta, +\delta]$  par pas de  $5nm$ . Chaque balayage consiste en une série de 5 mesures identiques consécutives, afin d'extraire une valeur moyenne de la phase  $\varphi_y(\epsilon)$  et ainsi de limiter les erreurs sur sa détermination. Les résultats obtenus pour le cas de l'argon sont présentés Figure 3.13.

La calibration déphasage-ellipticité IR se fait de la même manière que dans la section 3.2.2. En intégrant spectro-spatialement le signal harmonique pour chaque ordre, on élimine le terme oscillant dans l'équation 3.17 et il est alors possible de fitter l'évolution du signal en fonction du déphasage/ellipticité IR à l'aide de l'équation 3.11.

Intéressons nous d'abord aux harmoniques H9 à H13 (Figure 3.13 (a)-(c)). Comme prévu, la phase harmonique mesurée en fonction de l'ellipticité du fondamental présente une forte composante linéaire. Une régression est effectuée en utilisant un polynôme d'ordre 2. Si on s'intéresse au terme linéaire, on constate qu'il est, aux erreurs près, proportionnel à l'ordre harmonique  $q$  (voir titre Figure 3.13 (a)-(c)). En revanche, pour les ordres 15 à 19, cela n'est plus vrai. Notamment, pour les ordres 17 et 19, le terme linéaire est beaucoup plus faible que pour les ordres 9 à 13 et sa pente ne correspond plus à l'ordre harmonique  $q$ .

Nous nous intéressons ici à la mesure de la phase harmonique dépendant de l'ellipticité  $\varphi_y(\epsilon)$ . Pour ce faire, il faut alors soustraire le terme linéaire de la phase mesurée expérimentalement. Les résultats sont présentés Figure 3.14 qui donnent la partie non-linéaire de la phase, son fit quadratique ainsi que le signal harmonique, en fonction de l'ellipticité IR, pour les ordres 9 à 19. Comme prévu par Strelkov [220](cf. Eq. 3.7), on trouve donc un comportement très quadratique de la phase pour les ordres 9 à 13, avec une variation d'autant plus rapide que l'ordre est élevé ( $\mu_q \approx 11; 13; 12$  pour les ordres harmoniques H9, H11 et H13 respectivement). Cependant, cette variation quadratique disparaît pour H15 et on voit même une inversion de la courbure pour H17 et H19, mais cette inversion est difficile à interpréter, dans le sens où le terme linéaire de phase est lui même très différent de ce qui était attendu.

Pour effectuer une comparaison quantitative avec nos résultats expérimentaux, des calculs numériques de GHOE en polarisation elliptique ont été effectués par

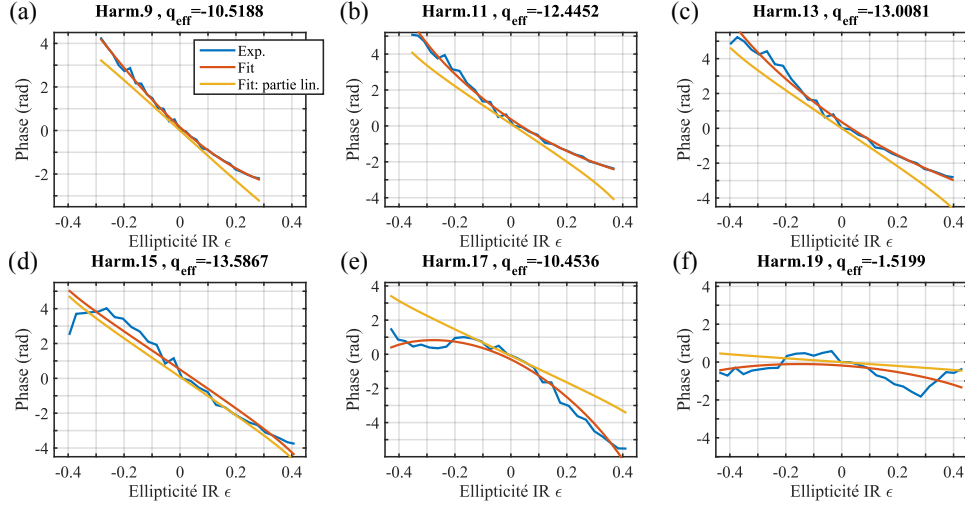


FIGURE 3.13 – Phase en fonction de l'ellipticité du fondamental, pour les ordres harmoniques 9 à 19. Pour chaque figure, 3 courbes sont tracées : la courbe expérimentale (bleu), la courbe fittée par un polynôme d'ordre 2 (rouge) et la partie linéaire de ce fit (jaune). Pour chaque harmonique, on extrait la pente de la partie linéaire du fit, dont la valeur est donnée en en-tête.

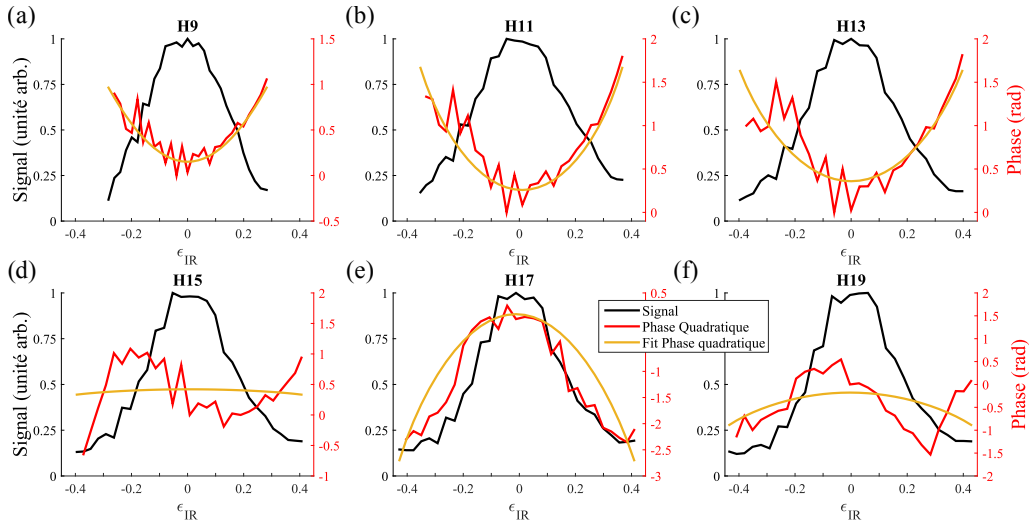


FIGURE 3.14 – Partie quadratique de la phase (expérimentale et fit) et signal intégré spectro-spatialement en fonction de l'ellipticité du fondamental, pour les ordres harmoniques 9 à 19.

Thierry Auguste . Ceux-ci prennent en compte les réponses microscopique, appelée aussi "atome unique", et macroscopique du milieu. Le dipôle, source du champ harmonique, est calculé dans l'approximation des champs forts (SFA). Le formalisme détaillé est donné dans Antoine et al. [4]. Ces calculs permettent d'extraire la partie dépendant de l'ellipticité de la phase calculée comme la partie réelle de l'action  $S$ .

La procédure d'extraction du déphasage de la réponse macroscopique est identique à la procédure expérimentale ; elle est détaillée dans Camper et al. [28]. Les résultats théoriques et leur comparaison avec l'expérience sont présentés Figure 3.15 pour les ordres  $H11$ ,  $H13$  et  $H15$ . Deux courbes théoriques sont reportées pour chaque ordre et sont appelées "réponse microscopique" et "réponse macroscopique".

Pour  $H11$  on n'observe un accord entre théorie et expérience qu'aux faibles ellipticités. En dehors de cette plage de valeur, les résultats divergent. La phase mesurée expérimentalement évolue beaucoup plus rapidement que la phase théorique. Pour  $H13$ , la correspondance expérience/théorie est bien meilleure. Si on compare le fit (courbe rouge) avec les valeurs théoriques, on observe un accord quasi-parfait. Enfin, pour  $H15$ , la phase correspondant à la partie réelle de l'action  $S$  théorique évolue toujours de manière quadratique, contrairement à nos résultats expérimentaux. Plusieurs raisons à cela sont possibles : le signal harmonique mesuré était peut-être trop faible à partir de l'ordre 15, ou le contraste des franges était insuffisant pour extraire des valeurs significatives de la phase ou encore, les ordres élevés sont plus sensibles à la superposition spatio-temporelle des faisceaux et à leur homogénéité, du fait de leur dépendance plus rapide avec l'éclairement laser. D'autre part, notre hypothèse de départ qui consistait à supposer la direction d'ellipse  $IR$  à  $45^\circ$  de la verticale (voir figure 3.12) n'était peut-être pas valide, avec des valeurs de  $E_x/E_y$  s'écartant significativement de 1. Une différence de  $10^\circ$  par exemple peut fausser la mesure de phase, car alors on ne mesurerait pas seulement la composante majeure de l'ellipse de polarisation, mais plutôt un mélange des deux axes de l'ellipse, projetés suivant l'axe vertical.

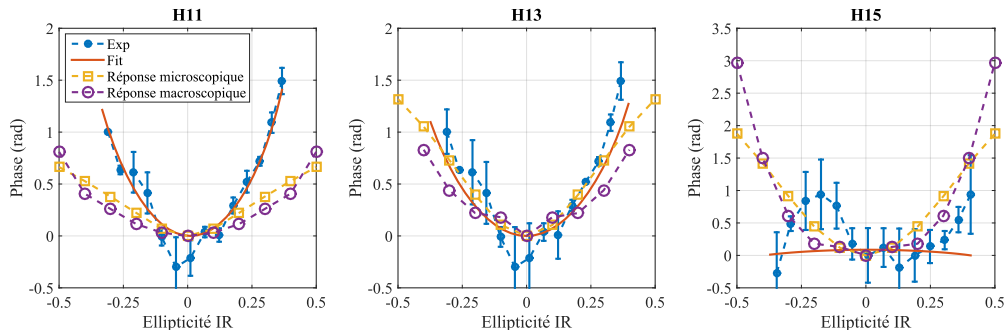


FIGURE 3.15 – Partie quadratique de la phase en fonction de l'ellipticité du fondamental, pour les ordres harmoniques 11 à 15. Une comparaison est faite avec la théorie, basée sur le formalisme de Antoine et al. [4].

### 3.3.1 Résultats obtenus dans $SF_6$

Nous nous sommes également intéressés au cas de la phase de la composante majeure des harmoniques générées dans  $SF_6$ . L'intérêt ici était de fournir un degré de description supplémentaire de la résonance à 23eV ( $H15$ ). La phase totale

mesurée est présentée Figure 3.16. La partie quadratique ainsi que le signal intégré spectro-spatialement sont présentés Figure 3.17. On retrouve un comportement assez proche de celui obtenu par GHOE dans l'argon pour  $H9$  et  $H11$  (avec des coefficients  $\mu_q = 10$  et  $11$  respectivement), mais pour  $H13$ , le terme quadratique est moins important que pour l'argon ( $\mu_q = 5$  pour  $SF_6$  contre  $\mu_q = 12$  pour l'argon). Cependant, pour  $H15$ , une très forte variation quadratique est observée (variation de  $3\text{rad}$  quand l'ellipticité passe de 0 à 0.2), et de signe opposé à celui des ordres faibles. Ceci pourrait être du à la résonance de forme. Comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre 4, la résonance vient amplifier la composante mineure de l'ellipse de l'harmonique 15. Si, comme envisagé ci-dessus, l'axe majeur de l'ellipse IR était significativement décalé de  $+45^\circ$  (à cause d'une déviation de  $E_x/E_y$  de 1), cette composante mineure de l'ellipse harmonique augmentée par la résonance pourrait induire d'importantes déviations à la phase mesurée. Par ailleurs, des effets de la résonance directement sur la phase de la composante parallèle sont très probables. Nous n'avons malheureusement pas eu la possibilité de développer un modèle numérique nous permettant de comprendre cette forte variation de phase.

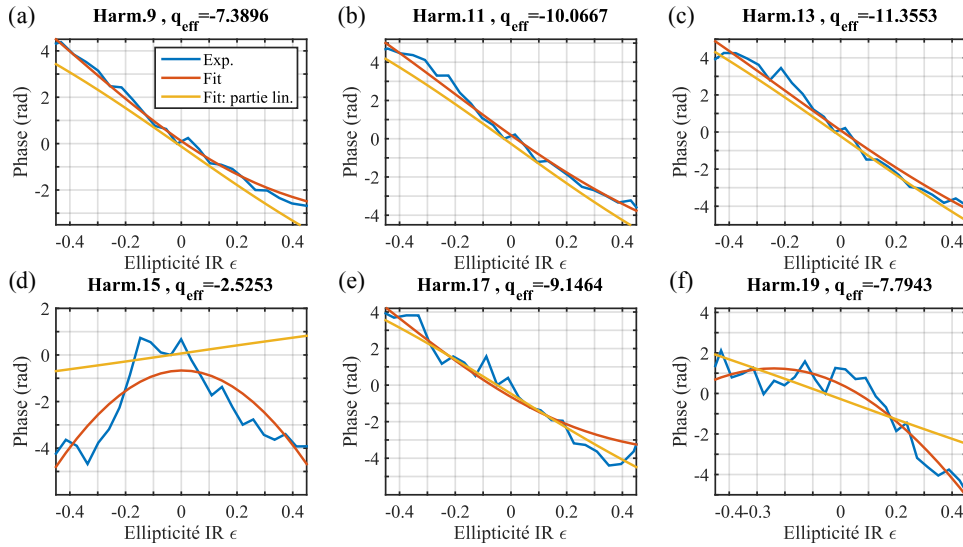


FIGURE 3.16 – Phase en fonction de l'ellipticité du fondamental, pour les ordres harmoniques 9 à 19, générés dans  $SF_6$ . Pour chaque figure, 3 courbes sont tracées : la courbe expérimentale (bleu), la courbe fittée par un polynôme d'ordre 2 (rouge) et la partie linéaire de ce fit (jaune). Pour chaque harmonique, on extrait la pente de la partie linéaire du fit, dont la valeur est donnée en en-tête.

### 3.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé les principes de la GHOE par un champ polarisé elliptiquement. Au cours de ce processus, la trajectoire électronique

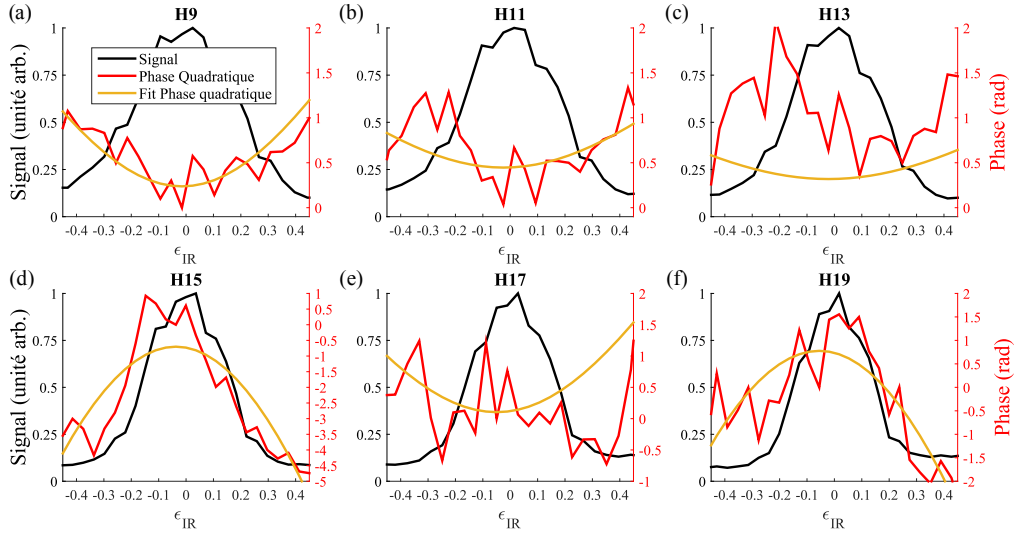


FIGURE 3.17 – Partie quadratique de la phase (expérimentale et fit) et signal intégré spectro-spatialement en fonction de l’ellipticité du fondamental, pour les ordres harmoniques 9 à 19, générés dans le  $SF_6$ .

est fortement modifiée par le champ et l’électron ne peut recombiner avec l’ion parent que s’il a une vitesse transverse non nulle au moment de l’ionisation tunnel. La recombinaison se fait avec un angle par rapport à la direction dans laquelle l’électron a été initialement éjecté. Cette recombinaison induit des composantes parallèle et perpendiculaire du dipôle, entraînant la création d’harmoniques elles mêmes polarisées elliptiquement. Plus l’ellipticité est élevée, plus l’efficacité de génération diminue.

Nous avons développé une méthode alternative pour produire des sources IR et donc XUV polarisées elliptiquement, basée sur la superposition de deux champs de même longueur d’onde, polarisés orthogonalement et déphasés. L’amplitude et la phase relative des deux champs définissent l’état de polarisation du champ total. Le déphasage peut être contrôlé à l’échelle nanométrique, permettant un contrôle fin de l’état de polarisation. De plus, il peut être modulé très rapidement, à l’aide d’une translation piézoélectrique. Nous avons validé cette méthode sur une source à  $800nm$ , où nous avons mesuré une ellipticité maximum de 0.73. Cette variation de phase correspond à un déplacement de la translation piézoélectrique de  $100nm$ . Nous l’avons également validée pour les harmoniques produites par cette technique, grâce à la comparaison avec des harmoniques produites avec un dispositif standard basé sur l’utilisation d’une lame  $\lambda/4$ .

À partir de ce dispositif, nous avons tenté de mesurer l’évolution avec l’ellipticité de la phase des composantes harmoniques parallèles à l’axe majeur de l’ellipse IR de génération, dans l’argon et dans le  $SF_6$  : une évolution quadratique de la phase avec l’ellipticité était attendue, la variation étant d’autant plus importante

que l'ordre harmonique est élevé. Nous avons pu vérifier cette dépendance quadratique pour les ordres  $H9$ ,  $H11$  et  $H13$  dans l'argon, où une comparaison a été faite avec des simulations numériques prenant en compte les réponses microscopique et macroscopique du milieu. Un assez bon accord a été obtenu pour  $H11$  et  $H13$ . Nous n'avons pas réussi à observer expérimentalement cette dépendance quadratique pour les ordres supérieurs. Dans le cas d'harmoniques générées dans  $SF_6$ , nous retrouvons une évolution quadratique pour les ordres  $H9$  et  $H11$ . Nous observons également une forte variation de cette phase pour l'ordre harmonique résonant,  $H15$ .

Le dispositif de modulation ultra-rapide d'ellipticité, que nous venons de valider sera utilisé prochainement pour des applications de type dichroïsme circulaire de photoélectrons résolu en temps, consistant en la mesure de la différence de signal de photoélectrons obtenus par photoionisation à partir d'une source polarisée elliptiquement gauche et droite.





---

# MESURE COMPLÈTE DE L'ÉTAT DE POLARISATION DE L'ÉMISSION HARMONIQUE

---

Comprendre et identifier la nature chirale de la matière est un enjeu crucial, notamment pour le monde pharmaceutique (McConnell et al. [156]), ou tout simplement pour comprendre l'origine de la vie sur terre (Pasteur [172]). Pour cela, les méthodes chiroptiques (Barron [15]) sont généralement utilisées et consistent en l'interaction d'une source polarisée circulairement et de l'espèce chirale à étudier. On peut par exemple s'intéresser au cas de la mesure du dichroïsme circulaire (DC) en absorption, généralement utilisée car simple à mettre en place, mais qui souffre d'une efficacité très faible (signal de DC de l'ordre de  $10^{-4}$ ) et nécessite d'effectuer les mesures en solution, introduisant des restrictions, telles que les gammes de longueurs d'onde utilisables (Mukhopadhyay et al. [163], Janssen and Powis [96]). Une alternative bien plus efficace est le dichroïsme circulaire de photoélectron (PECD pour PhotoElectron Circular Dichroism, Powis [182]), qui est suffisamment sensible pour travailler avec des échantillons en phase gazeuse. Le PECD apparaît grâce à une asymétrie dans la distribution angulaire de photoélectrons dans le référentiel du laboratoire émis par ionisation d'une molécule chirale à l'aide d'un champ polarisé circulairement.

Pour effectuer ces mesures, il est nécessaire de développer des sources XUV polarisées circulairement. Ce type de rayonnement peut être produit sur des infrastructures de type synchrotrons, où la plupart des expériences de PECD ont été effectuées. Cependant, le nombre limité d'installations disponibles rend ces mesures difficiles. La situation se complique davantage lorsqu'on souhaite obtenir une bonne résolution temporelle pour ces études. C'est actuellement possible sur le laser à électrons libres FERMI (Allaria et al. [2]), la polarisation est caractérisée par le dispositif décrit dans Allaria et al. [3]) ou sur des synchrotrons couplés à un laser femtoseconde, via la technique de femto-slicing (Čutić et al. [93]), bien que le

nombre de photons émis soit très faible.

Une alternative basée sur la GHOE a récemment été développée, dans le but de fournir des sources de rayonnement XUV ultracourts polarisées elliptiquement/circulairement. En général, la GHOE se fait à l'aide d'un champ polarisé linéairement, produisant des harmoniques XUV de polarisation identique à celle du faisceau de génération. Différentes techniques ont été développées au cours des dernières années afin de produire des faisceaux harmoniques polarisés circulairement. La première catégorie consiste à modifier l'état de polarisation initialement linéaire des harmoniques. Pour cela, on peut utiliser la réflexion sur un ensemble de quatre miroirs métalliques de telle sorte à induire de l'ellipticité à partir du déphasage entre les deux axes principaux des miroirs (Vodungbo et al. [246]). Cependant, ces miroirs ont une forte absorption, amenant à un rendement de quelques pourcents.

La deuxième catégorie consiste à produire directement des harmoniques polarisées elliptiquement ou circulairement en brisant la symétrie du milieu de génération. Les harmoniques peuvent par exemple être produites par l'interaction d'un gaz rare (Argon, etc...) avec un champ fondamental lui-même polarisé elliptiquement (Antoine et al. [5]). Dans ces conditions, les harmoniques produites ont une ellipticité proche de celle du fondamental. Cependant, Budil et al. [24] a montré que l'efficacité de génération diminuait fortement lorsque l'ellipticité du fondamental augmentait.

D'autres techniques, toujours basées sur la brisure de symétrie du milieu de génération seront présentées plus en détails au cours de ce chapitre. Elles permettent d'obtenir des harmoniques avec une ellipticité importante et une efficacité non négligeable : il s'agit de la génération d'harmoniques à partir d'un gaz de molécules de  $N_2$  alignées à  $60^\circ$  de la direction de polarisation linéaire du laser générateur (Levesque et al. [132], Zhou et al. [267], Le et al. [126], Mairesse et al. [149]), de la génération dans un gaz de  $SF_6$  à partir d'un champ polarisé elliptiquement (Ferré et al. [61]), ou encore de la génération d'harmoniques à partir d'un mélange à deux couleurs (800nm et 400nm) avec des champs polarisés circulairement gauche et droit (Fleischer et al. [63], Kfir et al. [112]).

Cependant, l'état de polarisation des harmoniques produites suivant ces méthodes a jusqu'à présent été caractérisé de façon incomplète. En effet, les dispositifs de polarimétrie optique utilisés dans ces expériences ne sont composés que de miroirs polarisants, sans déphaseurs, pour des raisons qui ont été expliquées ici 2.4. De ce fait, il est impossible d'extraire la véritable valeur de l'ellipticité ainsi que son signe, on doit alors se limiter à une limite haute de l'ellipticité, contenant à la fois la partie polarisée et non polarisée de la lumière. Cette dernière a toujours été considérée comme négligeable avec des arguments sur la cohérence du processus de GHOE, mais sans que cela ait été vérifié directement. Les informations manquantes pour caractériser complètement l'état de polarisation sont le paramètre de Stokes  $S_3$  et/ou le degré de dépolarisation. La polarimétrie moléculaire, dont le principe a été développé dans le chapitre 2, permet de remonter à ces informations.

Au cours de ce chapitre, nous allons réexplorer les méthodes de production d'harmoniques polarisées circulairement, notamment celles développées par Zhou et al. [267], Ferré et al. [61] et Fleischer et al. [63]. Pour chacune des trois techniques, une comparaison est tout d'abord faite entre les résultats publiés et ceux obtenus, à partir de nos mesures de polarimétrie optique, quand cela est possible. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus par polarimétrie moléculaire en collaboration avec l'équipe de Danielle Doweck à l'ISMO. Nous verrons comment il est possible de combiner les résultats de la polarimétrie moléculaire avec ceux de la polarimétrie optique mais également de combiner les mesures de polarimétrie moléculaire obtenues dans  $NO$  et dans l'Hélium. Pour le cas de la GHOE dans un ensemble de molécules de  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$ , un fort taux de dépolarisation est obtenu. On propose alors un modèle, permettant d'expliquer son origine. De la dépolarisation est également observée pour les autres méthodes de génération, avec des amplitudes différentes suivant les méthodes.

## 4.1 Génération dans $N_2$ alignée à $+60^\circ$

### 4.1.1 État de l'art

La molécule de  $N_2$  a été étudiée longuement dans le cadre de la GHOE et plus particulièrement dans le cadre de la spectroscopie harmonique, notamment dans le but de reconstruire ses orbitales moléculaires (Itatani et al. [95], Haessler et al. [77]) et étudier la dynamique multi-canaux associée à la GHOE (Worner et al. [260], Diveki et al. [45], Diveki et al. [46]). Ces mesures reposent principalement sur la mesure de l'amplitude et de la phase, via les techniques d'interférométrie à deux sources et RABBIT.

Pour compléter la mesure de spectroscopie harmonique, l'état de polarisation provenant de la GHOE dans un ensemble de molécules de  $N_2$  alignées a été également étudié. Dans Mairesse et al. [148], l'influence d'un champ générateur polarisé elliptiquement sur l'efficacité de génération à partir de molécules alignées a été étudié, montrant qu'une ellipticité faible peut induire une modification de l'angle de recollision, pouvant également être utilisé pour déterminer précisément la position du minimum d'amplitude associé à d'éventuelles résonances du spectre harmonique.

La première mesure de l'état de polarisation a été faite par Levesque et al. [132]. Il a été trouvé qu'en générant des harmoniques à partir de molécules alignées, telles que  $N_2$ ,  $CO_2$  et  $O_2$ , en utilisant un laser de génération polarisé linéairement, le champ électrique associé aux harmoniques peut présenter une composante orthogonale à celle de la polarisation du laser de génération. Aucune ellipticité n'a été mesurée, mais un lien a été trouvé entre la symétrie de l'orbitale moléculaire active et l'état de polarisation des harmoniques. Une autre technique, développé par Lee et al. [129] et basée sur l'interférométrie à deux sources, permet de relier la visibilité des franges à la direction de l'ellipse des harmoniques étudiées. Zhou et al. [267] et

Mairesse et al. [149] ont également mesuré l'état de polarisation des harmoniques produites dans cette configuration et ont montré qu'elles étaient fortement elliptiques. Dans les deux cas, un dispositif similaire à notre dispositif de polarimétrie optique a été utilisé. Ces résultats sont présentés Figure 4.1.

La Figure 4.1 (a) montre l'évolution de l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  en fonction de l'ordre harmonique, pour différents angles d'alignement des molécules de  $N_2$ . On constate que l'ellipticité apparente est maximum lorsque les molécules sont alignées à  $+60^\circ$  et atteint une valeur maximale de 40% pour l'harmonique 21. Les Figures 4.1 (b) et 4.1 (c) montrent également l'évolution de l'ellipticité en fonction de l'angle d'alignement moléculaire et de l'ordre harmonique, pour deux intensités de génération différentes qui ont été estimées respectivement à  $I_{gen} = 8 \times 10^{13} W/cm^2$  et  $I_{gen} = 1 \times 10^{14} W/cm^2$ . Dans les deux cas, l'ellipticité est maximale lorsque les molécules sont alignées à  $\pm 60^\circ$ .

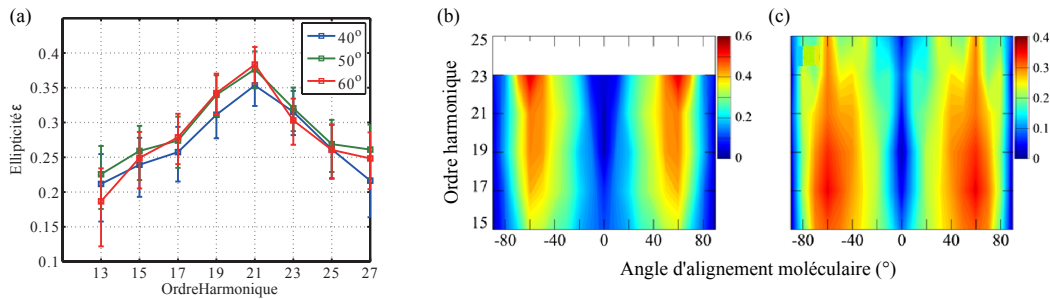


FIGURE 4.1 – Evolution de l'ellipticité apparente XUV  $\epsilon_{app}$  pour différents angles d'alignement en fonction de l'ordre harmonique : (a) : extrait de Zhou et al. [267], (b) et (c) : extrait de Mairesse et al. [149].

Dans Zhou et al. [267] et Le et al. [126], l'origine de cette ellipticité est associée à la structure des états de diffusion impliqués dans la GHOE. Si on prend le cas d'une molécule de  $N_2$  alignée à  $0^\circ$  (resp.  $90^\circ$ ) (*i.e* axe internucléaire parallèle (resp. perpendiculaire) à la direction de polarisation du champ de génération), l'électron accéléré par le champ IR dans le processus de GHOE va se recombiner avec l'ion parent en n'excitant que la composante du dipole parallèle au champ électrique qui sera donc la seule à participer à l'émission harmonique. Maintenant, si la molécule est alignée à  $+60^\circ$ , la recombinaison de l'électron va induire non seulement une composante parallèle mais également une composante perpendiculaire du dipole. Si les états du continuum étaient des ondes planes, comme supposé dans SFA, les dipôles parallèle et perpendiculaire seraient soit en phase soit en opposition de phase, menant donc à une polarisation linéaire de l'émission (potentiellement orientée différemment que le laser générateur). Mais en fait, la structure des états de diffusion de la molécule de  $N_2$  résulte en un déphasage significatif entre ces deux dipôles, amenant à un champ XUV polarisé elliptiquement. Dans le cas d'une distribution isotrope de molécules, un effet de moyenne a lieu sur l'émission macroscopique, entraînant l'annulation de la composante perpendiculaire du dipole. Ces explications

sont résumées Figure 4.2.

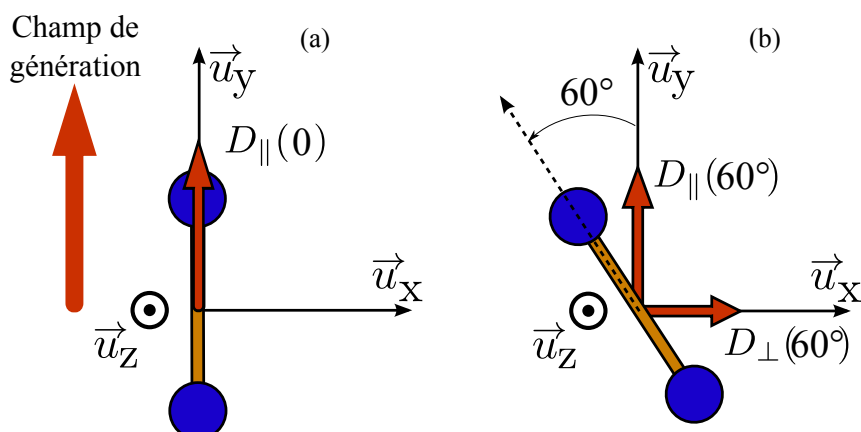


FIGURE 4.2 – Exemples de GHOE dans la molécule de  $N_2$  alignée. (a) molécule alignée suivant la polarisation du champ générateur : seule une composante du dipôle est mise en jeu, produisant des harmoniques polarisées linéairement. (b) molécule alignée à  $+60^\circ$  de la polarisation du champ générateur : lors de la recombinaison de l'électron, les composantes parallèle et perpendiculaire du dipôle participent, produisant des harmoniques polarisées elliptiquement.

Dans Mairesse et al. [149], un phénomène supplémentaire est pris en compte : la contribution de plusieurs canaux au processus de génération d'harmoniques, notamment les canaux XX (ionisation et recombinaison sur la HOMO), AA (idem pour la HOMO-1) et le canal couplé XA (ionisation de la HOMO et recombinaison sur la HOMO-1). Pour des angles donnés compris entre  $50$  et  $70^\circ$ , le canal couplé XA joue un rôle non-négligeable et vient interférer destructivement avec le canal AA. D'une façon générale, la contribution de plusieurs canaux cohérents à la GHOE peut induire une ellipticité du rayonnement émis.

Cependant, ces résultats, obtenus par polarimétrie incomplète, n'offrent pas une information suffisante sur l'état de polarisation des harmoniques. On propose alors l'utilisation de la technique de polarimétrie moléculaire décrite au chapitre 2, permettant de caractériser complètement l'état de polarisation du champ harmonique. Le dispositif expérimental est donné et décrit Figure 4.3.

#### 4.1.2 Résultats

##### Polarimétrie Optique

Un spectre harmonique obtenu lors de cette étude est présenté Figure 4.4. On observe deux spectres harmoniques composés des ordres 9 à 21. Le spectre du haut est obtenu via le faisceau d'alignement, qui n'était pas strictement colinéaire avec le faisceau de génération (pas apparent sur la Figure 4.3). Ce spectre "parasite" s'avère en fait très utile comme référence. En effet, les harmoniques émises par interaction

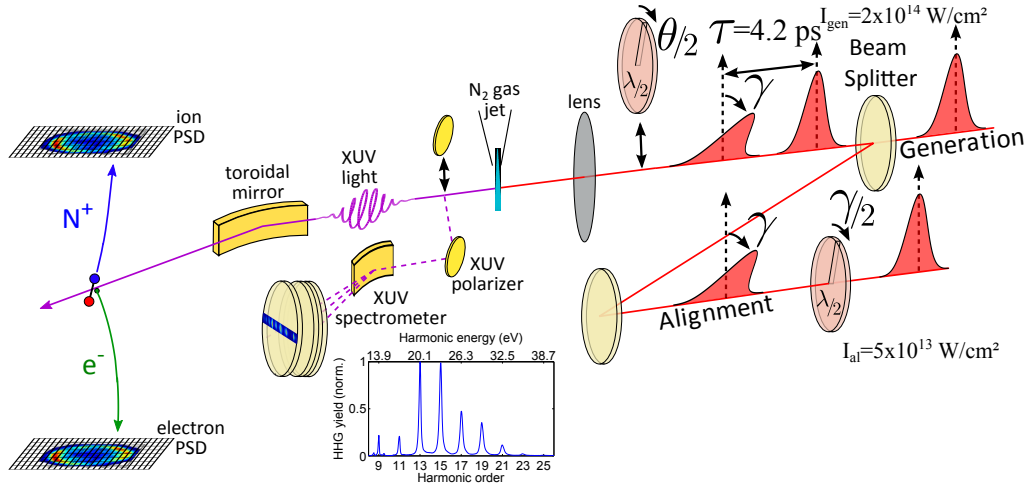


FIGURE 4.3 – Dispositif expérimental utilisé pour caractériser l'état de polarisation des harmoniques par polarimétrie optique et polarimétrie moléculaire. De droite à gauche : Une première impulsion ( $I_{al.} = 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) est envoyée dans un jet de gaz de  $N_2$  afin d'aligner les molécules. La direction d'alignement  $\gamma$  est ajustée à l'aide d'une lame demi-onde. 4.2ps plus tard, correspondant au demi-revival (demi-période rotationnelle) de  $N_2$ , l'impulsion de génération ( $I_{al.} = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ) est envoyée, permettant de produire les harmoniques dans un milieu aligné. L'émission XUV peut être alors caractérisée par notre dispositif de polarimétrie optique (lame demi-onde, polariseur composé de deux miroirs à  $45^\circ$  et un spectromètre à photon XUV) ou peut être refocalisé dans le COLTRIMS à l'aide d'un miroir torique à  $78.5^\circ$  AOI afin de mesurer l'état de polarisation par polarimétrie moléculaire. Un spectre de référence est présenté en insert pour les harmoniques 9 à 25.

entre ce faisceau et le gaz de molécules distribué isotropiquement ont une polarisation linéaire dont la direction de polarisation correspond à celle du champ IR d'alignement. Dans notre cas, les harmoniques provenant de cette source sont donc orientées à  $+60^\circ$ . Le spectre du bas, lui correspond aux harmoniques générées par le champ de génération et une distribution de molécules alignées à  $+60^\circ$ . C'est ce spectre qu'on étudiera. À noter que les deux spectres n'interagissent pas l'un avec l'autre, à cause du retard de 4.2ps entre les deux faisceaux harmoniques, les mesures associées sont alors indépendantes.

Pour chaque harmonique, on définit une région d'intérêt (ROI) représentée ici par les ellipses rouges (cf. Fig. 4.4). Cette ROI est obtenue par fit gaussien bidimensionnel de chaque harmonique (spectral et spatial). Dans ce premier exemple, la largeur de la ROI sera égale à 1/2 la largeur totale à mi-hauteur. Le signal contenu dans les ROI est intégré pour les différentes images enregistrées, afin d'obtenir une courbe de l'évolution du signal en fonction de la direction de l'ellipse de polarisation du champ IR de génération. Les courbes de Malus associées pour les ordres

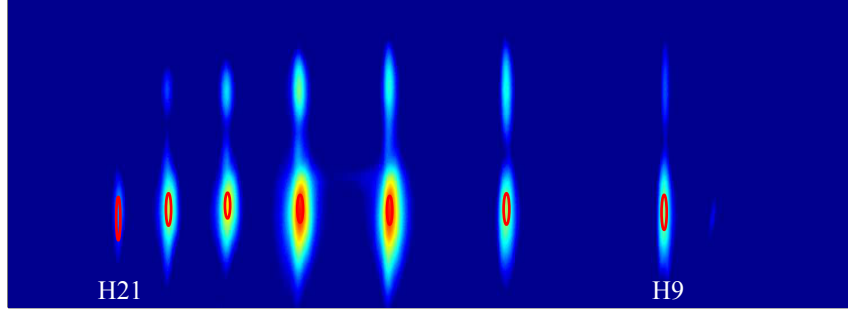


FIGURE 4.4 – Spectre harmonique brut. Cette image comporte deux spectres : le spectre du haut correspond aux harmoniques générées dans un milieu isotrope à partir du faisceau d'alignement, 4.2ps avant le faisceau de génération. Le spectre du bas correspond aux harmoniques générées dans un milieu anisotrope (molécules alignées à +60°). Les régions d'intérêt utilisées pour l'intégration du signal harmonique sont représentées par les ellipses rouges.

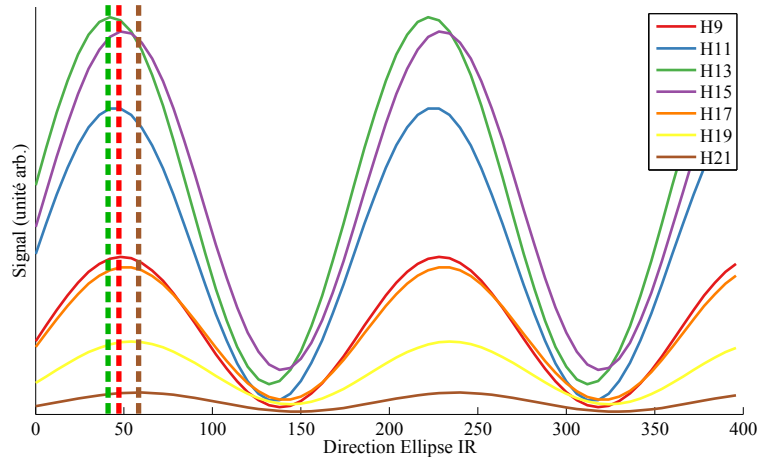


FIGURE 4.5 – Lois de Malus pour les différents ordres harmoniques, en fonction de la direction de polarisation du champ de génération IR. Pour mettre en évidence la variation de direction de l'ellipse XUV pour les différents ordres harmoniques, des traits verticaux ont été ajoutés pour les harmoniques 9, 13 et 21, indiquant la position du premier maximum de signal, *i.e* lorsque l'axe majeur de l'ellipse de polarisation est suivant la verticale.

harmoniques sont présentées Fig. 4.5. On constate une variation de la position du maximum en fonction de l'ordre harmonique, indiquant une modification de la direction de l'ellipse XUV. À partir de ces courbes, on peut extraire les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_{3,app.} = \sqrt{1 - \tilde{S}_1^2 - \tilde{S}_2^2}$  (Fig. 4.6), permettant d'extraire la direction de l'ellipse  $\psi$  ainsi que l'ellipticité apparente (en supposant l'émission complètement polarisée)  $\epsilon_{app.}$  (Fig. 4.7, pour les expressions reliant les  $\tilde{S}_i$  à  $\psi$  et  $\epsilon_{app.}$ , voir 2.11 et 2.26). Pour comparaison et pour valider notre mesure, les résultats obtenus



par Zhou et al. [267] pour les harmoniques 13 à 21 ont été ajoutés à nos courbes. En encart, on observera l'évolution des mêmes variables, mais cette fois ci pour la source de référence, *i.e* les harmoniques provenant de la source d'alignement.

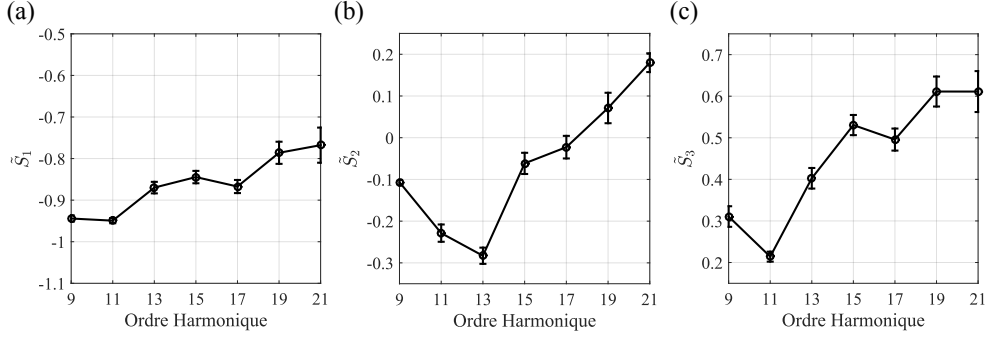


FIGURE 4.6 – Évolution des paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3^{app}$  en fonction de l'ordre harmonique.

Les Figures 4.6 (a) et (b) montrent que les valeurs de  $\tilde{S}_1$  sont comprises entre  $-0.95$  et  $-0.75$  et celles de  $\tilde{S}_2$  comprises entre  $-0.3$  et  $+0.2$ . La forte valeur de  $\tilde{S}_1$  indique que l'ellipse de polarisation est préférentiellement suivant la verticale. Le changement de signe de  $\tilde{S}_2$  entre  $H17$  et  $H19$  correspond à une modification du signe de la direction de l'ellipse de polarisation. Enfin, les valeurs non-nulles de  $\tilde{S}_3^{app}$  indiquent l'existence d'une ellipticité harmonique ou d'une certaine dépolarisation du rayonnement. Ces valeurs permettent d'obtenir l'évolution de la direction de l'ellipse de polarisation harmonique ainsi que leur ellipticité apparente (Fig. 4.7). L'angle de l'ellipse  $\psi$  augmente jusqu'à  $H13$  puis décroît progressivement en fonction de l'ordre harmonique, atteignant une valeur de  $-6^\circ$  pour  $H21$ . La comparaison avec les valeurs de Zhou et al. [267] montre un très bon accord. L'évolution de  $\psi$  affiche une différence moyenne de  $2.5^\circ$  pour les harmoniques 13 à 21. Nous n'avons malheureusement pas pu étendre la comparaison pour  $H23$  et  $H25$  à cause d'un rapport signal sur bruit harmonique trop faible. Pour l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$ , un minimum est observé pour  $H11$ , de l'ordre de 0.1, puis cette valeur augmente progressivement pour atteindre une valeur  $\epsilon_{app} = 0.34$ . La comparaison avec Zhou et al. [267] (courbe bleue) montre également un très bon accord. Les encarts de ces graphiques permettent d'observer l'évolution de la direction de l'ellipse et l'ellipticité apparente du spectre de référence. On constate que  $\psi$  est quasi-constant sur la gamme spectrale étudiée et est centré à  $+60^\circ$  comme prévu. L'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  reste également constante et très faible, de l'ordre de 5%, exceptée pour  $H9$  et pour  $H21$  où on atteint des valeurs de l'ordre de 20%. Pour ces deux harmoniques, l'augmentation de l'ellipticité est associée au faible rapport signal sur bruit harmonique, entraînant une surestimation de l'ellipticité.

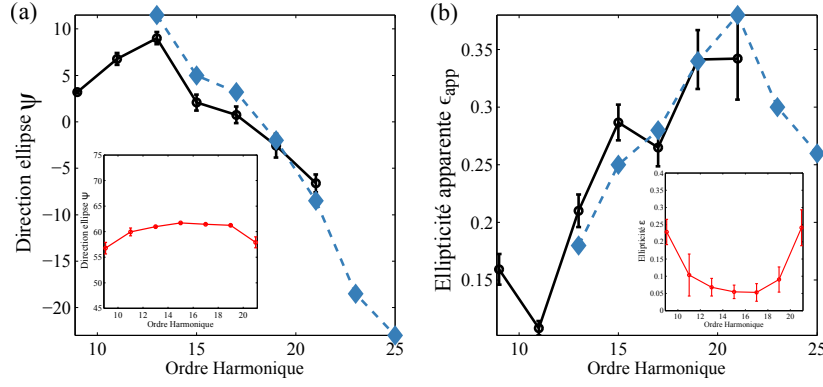


FIGURE 4.7 – Évolution a) de la direction de l'ellipse  $\psi$  et b) de l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  en fonction de l'ordre harmonique. En encart, on trouvera l'évolution de la direction de l'ellipse et de l'ellipticité apparente du spectre obtenu via le faisceau d'alignement, nous servant de référence. Pour les deux figures, une comparaison avec les résultats obtenus précédemment par Zhou et al. [267] (en bleu) est fournie.

Ces résultats mettent en avant la robustesse de la technique de polarimétrie optique, car en utilisant un dispositif similaire, il est possible de reproduire les résultats obtenus par d'autres groupes. Cependant, une ROI particulièrement centrée sur les harmoniques a été choisie. Que se passera-t-il si nous élargissons cette ROI ? C'est ce que nous proposons de présenter ici. La Fig. 4.8 est la même que 4.4, mais en ajoutant différentes ellipses, correspondant aux différentes ROI de largeur égales à 0.5, 1, 2 et 3 largeur totale à mi hauteur (FWHM) de l'harmonique considérée.

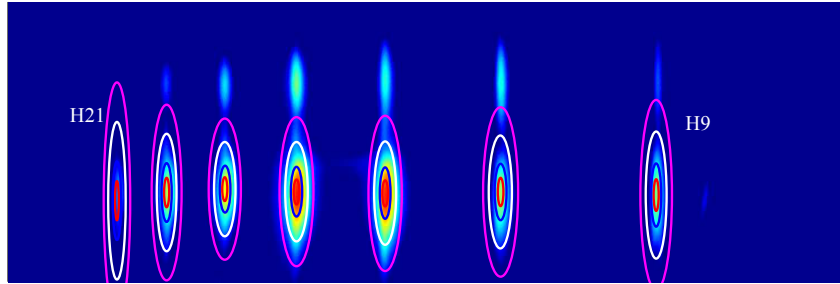


FIGURE 4.8 – Spectre harmonique brut. Présentation des différentes ROI utilisées. Rouge : 0.5 FWHM, bleu : 1 FWHM, blanc : 2 FWHM, mauve : 3 FWHM.

De la même manière, on remonte aux paramètres de Stokes  $\tilde{S}_i$  ainsi qu'à la direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  et l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$ , pour les différentes régions d'intégration. Les résultats sont présentés Figures 4.9 et 4.10. En comparant ces différentes courbes, on ne constate aucune différence entre les courbes 0.5 FWHM et 1 FWHM. Cependant, des différences apparaissent lorsqu'on s'intéresse au cas 2 FWHM et sont amplifiés pour le cas 3 FWHM. Ceci est associé au fait

que la proportion de pixels avec un rapport signal sur bruit très faible augmente considérablement dans les cas 2FWHM et 3FWHM, venant fausser les valeurs des paramètres extraits, en plus d'une augmentation des barres d'erreur.

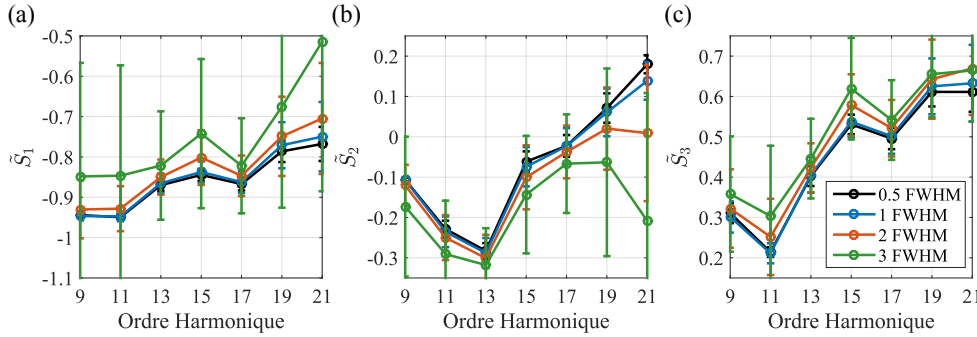


FIGURE 4.9 – Évolution des paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3^{app}$  en fonction de l'ordre harmonique, pour différentes régions d'intégration, correspondant à 0.5 FWHM (courbe noire), 1 FWHM (rouge), 2 FWHM (bleue), 3 FWHM (vert).

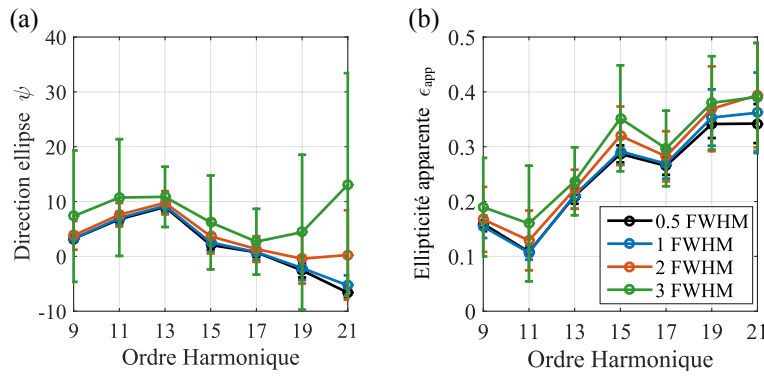


FIGURE 4.10 – Évolution de la direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  et l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  en fonction de l'ordre harmonique, pour différentes régions d'intégration, correspondant à 0.5 FWHM (courbe noire), 1 FWHM (rouge), 2 FWHM (bleue), 3 FWHM (vert).

Puisque les résultats obtenus dépendent de la ROI, il devient intéressant d'analyser pixel par pixel le spectre mesuré, afin d'obtenir l'évolution des paramètres de Stokes (Figure 4.11), de la direction de l'ellipse et de l'ellipticité apparente (Figure 4.12), le tout, résolu spectro-spatialement. On notera que dans ce cas, la valeur de  $\Gamma_{ref}$  a également été mesurée pixel par pixel : elle est à peu près constante au sein de l'harmonique.

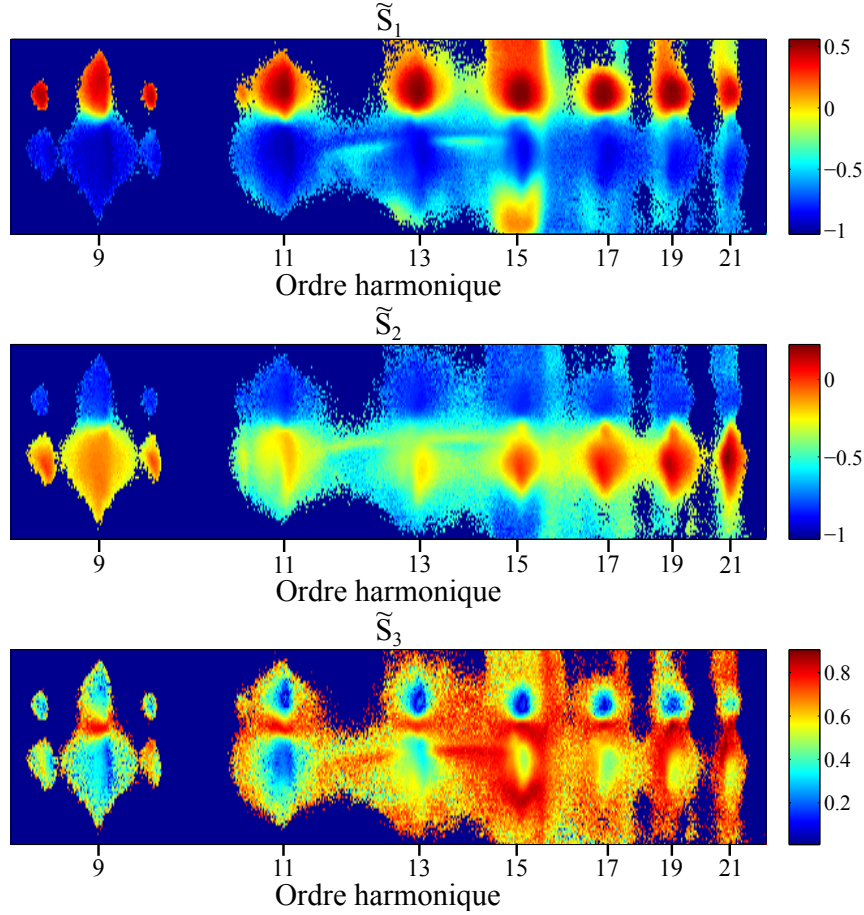


FIGURE 4.11 – Évolution des paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3^{app}$  résolus spectro-spatialement. Un seuil a été appliqué sur le signal total afin de rendre la figure plus visible.

On constate ici que les harmoniques provenant de la génération d'un échantillon de molécules alignées (spectre du bas) ont globalement une valeur de  $\tilde{S}_1$  constante et proches de  $-0.8 - -0.9$ , traduisant une direction d'ellipse principalement verticale. Il semble cependant y avoir une exception pour  $H15$  (harmonique centrale) où l'on constate un changement brusque de signe où on passe de  $-0.8$  pour la partie supérieure à une valeur proche de  $0.1$  pour la partie inférieure (spatialement).

Le constat est le même pour  $\tilde{S}_2$ , valeur variant peu d'un ordre harmonique à l'autre, sauf pour  $H15$ , où la variation brutale est du même type que celle observée pour  $\tilde{S}_1$ .

Pour  $\tilde{S}_3^{app}$ , le profil spectro-spatial est homogène, *i.e* constant au centre de l'harmonique où le rapport signal sur bruit est maximum, permettant de mesurer une valeur précise pixel par pixel du paramètre  $\tilde{S}_3^{app}$  (et donc l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$ ) : la valeur de ce dernier augmente progressivement, lorsque le signal diminue, peut être du fait de l'influence croissante du bruit. On constate cependant une inhomogénéité spectrale pour  $H9$ . La valeur de  $\tilde{S}_3^{app}$  est de l'ordre de  $0.1$  (bleu foncé) sur

le front haute énergie de l'harmonique, tandis que le reste de l'harmonique semble montrer une valeur de  $\tilde{S}_3^{app}$  de l'ordre de 0.4. Cela peut être associé à des effets de résonance à proximité du seuil d'ionisation de  $N_2$  ( $I_p = 15.76\text{eV}$ ).

De même,  $H15$  présente un comportement qui la démarque des autres. Bien que l'intensité de cette harmonique soit très importante, on constate une forte valeur de  $\tilde{S}_3^{app}$  sur les bords ( $\tilde{S}_3^{app} \approx 0.8$ ) par rapport au centre ( $\tilde{S}_3^{app} \approx 0.5$ ), plus importante que celle associée au bruit ( $\tilde{S}_3^{app} \approx 0.6$ ).

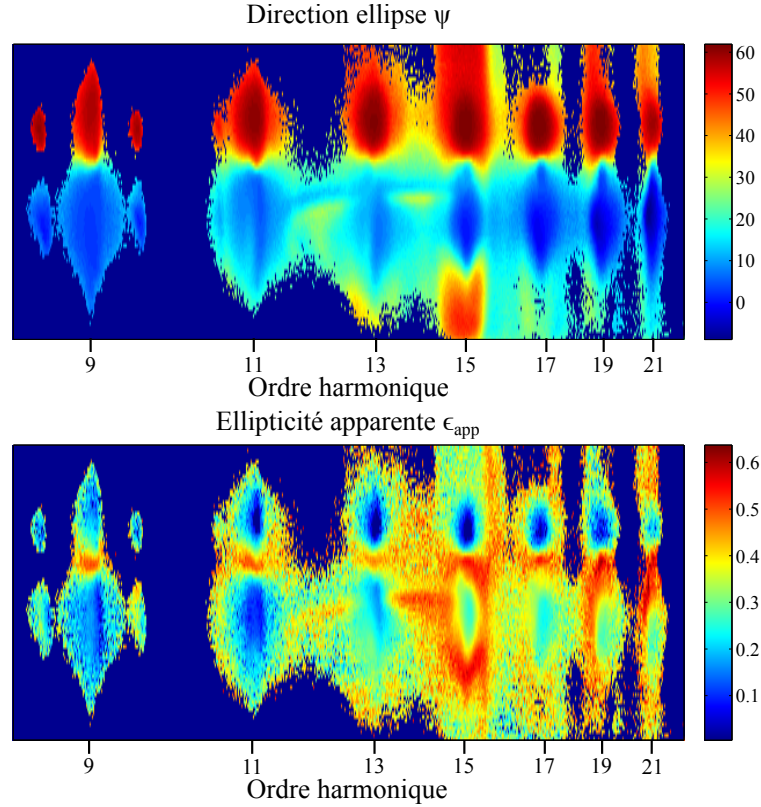


FIGURE 4.12 – Évolution de la direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  et l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  résolue spectro-spatialement. Un seuil a été appliqué sur le signal total afin de rendre la figure plus visible.

Les constats effectués sur les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_{3,app}$  s'appliquent également à la direction de l'ellipse  $\psi$  ainsi qu'à l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$ . Pour la plupart des ordres harmoniques, la direction de l'ellipse  $\psi$  varie très peu au sein même de l'harmonique, excepté pour  $H15$  où la forte variation suivant la direction spatiale est également présente ( $\psi$  dépend du rapport  $\tilde{S}_2 / \tilde{S}_1$ ). On passe alors de  $\approx 0^\circ$  sur la partie supérieure de l'harmonique à  $\approx 40^\circ$  pour la partie inférieure de l'harmonique.

De la même manière, l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  dépend principalement de  $\tilde{S}_{3,app}$ . Les remarques faites alors pour  $\tilde{S}_{3,app}$  s'appliquent à  $\epsilon_{app}$ . Pour  $H15$ , on mesure une ellipticité de l'ordre de 0.35 au centre et de 0.6 sur les bords.

On notera qu'aucun effet de ce type n'apparaît sur le spectre du haut, obtenu par GHOE à l'aide du faisceau d'alignement dans un gaz de  $N_2$  isotrope. La direction de l'ellipse est bien homogène à l'intérieur et entre les harmoniques et est de l'ordre de  $60^\circ$ . De même pour l'ellipticité apparente, quasi nulle au centre ( $\epsilon_{app.} = 0.05$ ) et un peu plus importante sur les bords ( $\epsilon_{app.} = 0.2$ ) à cause d'un rapport signal sur bruit plus faible.

### Polarimétrie moléculaire

Intéressons nous désormais à la mesure de l'état de polarisation obtenue via polarimétrie moléculaire (qu'on appellera **PM** dans la suite). L'évolution des paramètres de Stokes est présentée ici avant miroir (*i.e* après application de la matrice inverse sur les paramètres mesurés, voir 2.6.3), pour les ordres harmoniques 15, 17 et 19 les plus intenses donnant lieu à la PID de NO. Les résultats bruts mesurés après miroir et les incertitudes associées ont été présentés précédemment (Veyrinas [244]). Notons que dans le cas de la **PM**, c'est l'ensemble du faisceau XUV transmis, correspondant a priori au cas  $3FWHM$  intégré spatialement, qui induit la réaction de PI analysée. Les paramètres extraits des mesures de **PM** sont comparés avec les paramètres obtenus par polarimétrie optique (**PO**) ( $0.5FWHM$ , les plus fiables) et sont présentés dans la Figure 4.13. Notons que pour la mesure **PM**, les harmoniques provenant du faisceau d'alignement ont été bloquées pour ne pas compromettre la mesure. En effet, les faisceaux harmoniques produits par les faisceaux laser d'alignement et de génération sont tous deux refocalisés par le miroir torique dans le COLTRIMS. Dans cette configuration, on aurait une somme de deux MFPAD, venant fausser la mesure. Pour éviter cela, on diminue l'éclairement du faisceau d'alignement, à l'aide d'un diaphragme placé dans le bras du faisceau d'alignement. Nous avons vérifié qu'une diminution de l'éclairement d'alignement ne venait pas modifier drastiquement la distribution d'alignement. Pour cela, nous avons vérifié que l'évolution du signal autour de la demi-récurrence rotationnelle de  $N_2$  était la même dans le cas de la **PM** et **PO**. Un contraste (rapport maximum sur minimum) de 2.5 est mesuré.

Sur la Figure 4.13, on constate que les valeurs de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  mesurées par **PM** pour les harmoniques  $H15$ ,  $H17$  et  $H19$  conduisant à la PID de la molécule NO décrite précédemment et par **PO** présentent une tendance commune et sont de même signe. Cependant, les valeurs de  $\tilde{S}_1$  présentent des écarts, de l'ordre de 0.3 pour  $H17$ . Pour  $\tilde{S}_2$ , la différence de 0.15 – 0.2 est plus proche des barres d'erreurs cumulées des deux techniques de mesure.

Pour la Figure 4.13 (c), on notera un atout important de la technique de **PM** qui permet l'accès au signe de  $\tilde{S}_3$ , donc de l'ellipticité  $\epsilon$ . Ce signe est négatif pour les 3 harmoniques étudiées et pour l'alignement des molécules choisi ( $+60^\circ$ ), correspondant à une polarisation elliptique gauche. Un autre atout de la technique **PM** est que le paramètre  $\tilde{S}_3$  est obtenu à partir de la MFPAD (cf. Chapitre 2), ce qui permet de le déterminer dans le cas d'une faible statistique plus précisément que les  $\tilde{S}_1$  et

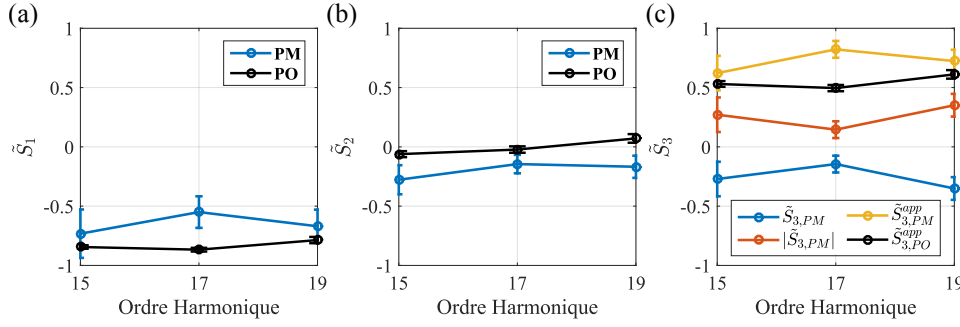


FIGURE 4.13 – Paramètres de Stokes (a)  $\tilde{S}_1$ , (b)  $\tilde{S}_2$  et (c)  $\tilde{S}_3$  obtenus par polarimétrie moléculaire (en bleu) pour les ordres harmoniques 15, 17 et 19. Une comparaison avec les résultats obtenus par polarimétrie optique (en noir) est faite à chaque fois. Pour la Figure (c), deux courbes supplémentaires ont été ajoutées : la valeur absolue de  $\tilde{S}_3$  (rouge) ainsi que l'évolution de  $\tilde{S}_3^{app}$  (en supposant la lumière complètement polarisée), les deux obtenus à partir de la polarimétrie moléculaire.

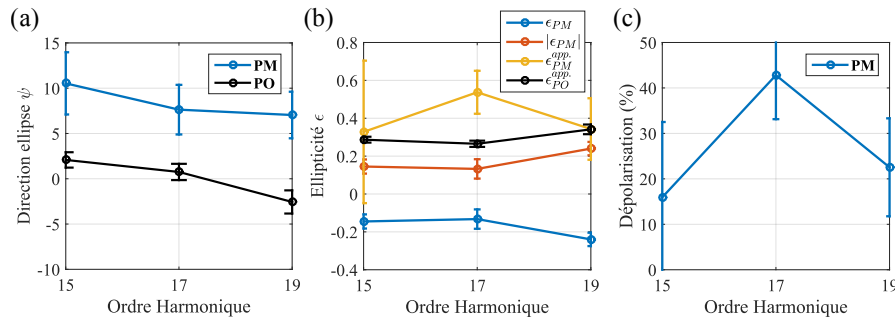


FIGURE 4.14 – (a) Direction de l'ellipse  $\psi$  (gauche), (b) ellipticité  $\epsilon$  et (c) taux de dépolarisation obtenus par **PM** (en bleu) pour les ordres harmoniques 15, 17 et 19. Une comparaison avec les résultats obtenus par **PO** (en noir) est faite à chaque fois. Pour l'ellipticité  $\epsilon$ , deux courbes supplémentaires ont été ajoutées : la valeur absolue  $|\epsilon_{PM}|$  (rouge) ainsi que l'évolution de  $\epsilon_{PM}^{app}$  (en jaune, en supposant la lumière complètement polarisée), les deux obtenus à partir de la **PM**.

$\tilde{S}_2$ , obtenus à partir de la distribution angulaire des ions dans le référentiel du laboratoire (barres d'erreur sur  $\tilde{S}_3$  de  $\pm 0.05$  contre  $\pm 0.1$  sur  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ ). Commençons par comparer  $|\tilde{S}_{3,PM}|$  et  $\tilde{S}_{3,PM}^{app}$ . On constate un écart compris entre 0.3 et 0.4.

Si on compare les mesures de **PM** et **PO**, on constate que les différences observées pour  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  ont un impact sur la valeur de  $\tilde{S}_{3,PM}^{app} = \sqrt{1 - \tilde{S}_1^2 - \tilde{S}_2^2}$  où les valeurs diffèrent de 0.2 en moyenne entre les deux méthodes de mesures. Ces différences se répercutent sur les valeurs de  $\psi$  et  $\epsilon$  (Figure 4.14(a) et (b)). Cette différence correspond à une dépolarisation partielle de l'émission harmonique dont les résultats sont présentés Figure 4.14. Un taux de dépolarisation compris entre 20% et 40% est observé.

Bien que les directions d'ellipses ont le même comportement décroissant, un écart de 8 à 9° est observé. Le problème est le même pour l'ellipticité apparente puisque la différence entre  $\epsilon_{app,opt.}$  et  $\epsilon_{app,mol.}$  est de 30% en moyenne. D'où peut provenir cette différence ?

Le dispositif de **PO** permet d'extraire avec précision les paramètres  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  ; en effet, nous avons vu en Figure 4.7 que les valeurs de  $\psi$  et  $\epsilon_{app}$  obtenues par **PO** étaient très proches des valeurs de la littérature. Cette précision se répercute sur les barres d'erreur, observées sur les différentes Figures (4.13 et 4.14), qui sont très petites. La technique de **PM** appliquée à notre dispositif, comme nous l'avons vu section 2.5.3, est sujette à des incertitudes statistiques, associées principalement au faible taux de comptage en mode coïncidence, en particulier dans le cas de la réaction de PID. Outre la faible statistique des mesures, d'autres facteurs interviennent tels que la stabilité des conditions de préparation optique du faisceau harmonique sur les quelques heures que dure une mesure, la contribution du gaz résiduel au signal  $N^+$ , la qualité limitée de l'imagerie dans la version en évolution du spectromètre électron-ion etc, expliquant l'origine de barres d'erreurs relativement importantes et les différences observées entre **PM** et **PO**.

Cependant la **PM** donne une bonne estimation de  $\tilde{S}_3$ . On a donc une technique qui donne une très bonne valeur de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  (**PO**) tandis que l'autre (**PM**) donne une très bonne détermination de  $\tilde{S}_3$ . Les mesures de **PO** et **PM** ayant été effectuées dans des conditions similaires, nous allons, dans la prochaine section, montrer qu'il est possible de combiner les mesures pour obtenir une caractérisation plus précise de l'état de polarisation.

### Combinaison des résultats de polarimétrie moléculaire avec ceux de polarimétrie optique

La combinaison de ces résultats repose sur le principe suivant : On cherche à déterminer complètement et précisément l'état de polarisation du champ XUV avant miroir torique, donc à obtenir un set complet de paramètres de Stokes normalisés ( $\tilde{S}_0, \tilde{S}_1, \tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ ). Pour la suite, on appellera les paramètres de Stokes normalisés avant réflexion sur le miroir torique  $\tilde{S}_i$  ( $i = 0,1,2,3$ ) et  $\tilde{S}'_i$  pour les paramètres après réflexion sur le miroir torique (ce qui est mesuré par **PM**). La **PO** donne accès, avec une bonne précision, aux valeurs de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  **avant** miroir torique, mais ne donne pas accès à  $\tilde{S}_3$ . La **PM** quant à elle, permet d'avoir une estimation précise de  $\tilde{S}'_3$  **après** miroir torique mais comme nous l'avons vu, ne permet pas ici d'extraire avec une bonne précision les valeurs de  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$  (erreurs importantes). On va alors combiner les valeurs de  $\tilde{S}_0, \tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  avant miroir obtenues par **PO** avec la valeur de  $\tilde{S}'_3$  après miroir obtenue par **PM**, pour retrouver la valeur de  $\tilde{S}_3$  avant miroir et ainsi avoir un set complet de paramètres de Stokes. Notons qu'on ne peut pas directement utiliser la valeur du  $\tilde{S}_3$  obtenue par **PM** et multiplication par la matrice de Mueller inverse du miroir (eq. 2.51 du chapitre 2) car celle ci couple dans l'inversion le  $\tilde{S}'_3$  avec le  $\tilde{S}'_2$ , et, via la normalisation finale, couple aussi avec le  $\tilde{S}'_1$ . Les incertitudes sur  $\tilde{S}'_1$



et  $\tilde{S}'_2$  sont ainsi propagées à la valeur calculée de  $\tilde{S}_3$ . Pour combiner ces données, on applique plutôt la matrice de Mueller du miroir torique (Eq. 2.43) dans le sens direct. On se retrouve avec un set de 4 équations donné Eq. 4.1. Pour décrire ce système et pour faciliter le développement, les paramètres de Stokes **non**-normalisés sont utilisés.

$$\begin{cases} S'_0 = \frac{1}{2} [(R_s + R_p)S_0 + (R_p - R_s)S_1] \\ S'_1 = \frac{1}{2} [(R_p - R_s)S_0 + (R_p + R_s)S_1] \\ S'_2 = \frac{1}{2} [2\sqrt{R_p R_s} \cos \delta S_2 - 2\sqrt{R_p R_s} \sin \delta S_3] \\ S'_3 = \frac{1}{2} [2\sqrt{R_p R_s} \sin \delta S_2 + 2\sqrt{R_p R_s} \cos \delta S_3] \end{cases} \quad (4.1)$$

Avec  $R_s$ ,  $R_p$  et  $\delta = \phi_s - \phi_p$  les variables définies au chapitre 2. La dernière des équations 4.1 permet d'exprimer  $S_3$  en fonction de  $S'_3$  et  $S_2$ . De plus, la valeur de  $S'_3$  obtenue par polarimétrie moléculaire est en fait normalisée par rapport à  $S'_0$  et est définie par  $\tilde{S}'_3 = S'_3/S'_0$ . On obtient alors :

$$S_3 = \frac{\tilde{S}'_3 S'_0}{\sqrt{R_s R_p} \cos \delta} - \tan \delta S_2 \quad (4.2)$$

En insérant dans l'Eq. 4.2 l'expression de  $S'_0$  donnée par la première équation de 4.1 et en normalisant par  $S_0$ , on est capable de remonter au paramètre de Stokes normalisé  $\tilde{S}_3$  :

$$\tilde{S}_3 = \left( \frac{1}{2} \frac{\tilde{S}'_3}{\sqrt{R_s R_p} \cos \delta} [(R_s + R_p)S_0 + (R_p - R_s)S_1] - \tan \delta S_2 \right) / S_0 \quad (4.3)$$

Les résultats obtenus sont présentés Figure 4.15 pour les paramètres de Stokes, qui sont comparés à ceux obtenus uniquement par polarimétrie moléculaire, et Figure 4.16 pour la direction de l'ellipse  $\psi$ , l'ellipticité  $\epsilon$  et le taux de dépolarisation, où la même comparaison est effectuée.

Le premier constat est que le  $\tilde{S}_3$  obtenu par combinaison de la **PM** et **PO** est plus petit en valeur absolue de 0.1 par rapport à celui obtenu uniquement par **PM**. Les barres d'erreurs obtenues par propagation des erreurs sont plus faibles que dans le cas **PM**, grâce à la très bonne précision sur les valeurs de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  optiques. Les valeurs de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  sont celles obtenues par **PO** et déterminant donc la même direction de l'ellipse que la mesure optique. Les points intéressants concernent l'ellipticité et le taux de dépolarisation. Du fait de la diminution du  $\tilde{S}_3$  et des nouvelles valeurs des  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ , l'ellipticité obtenue par combinaison est plus faible de l'ordre de 0.07 que celle obtenue par **PM** seule (cf. Figure 4.15). De la même manière, le taux de dépolarisation est fortement diminué, pour passer de 40% – 50% à 12% – 15% avec des barres d'erreur beaucoup plus petites : on passe de 15% – 20% d'erreur dans le cas de la mesure par **PM** pure à quelques % en combinant les mesures.

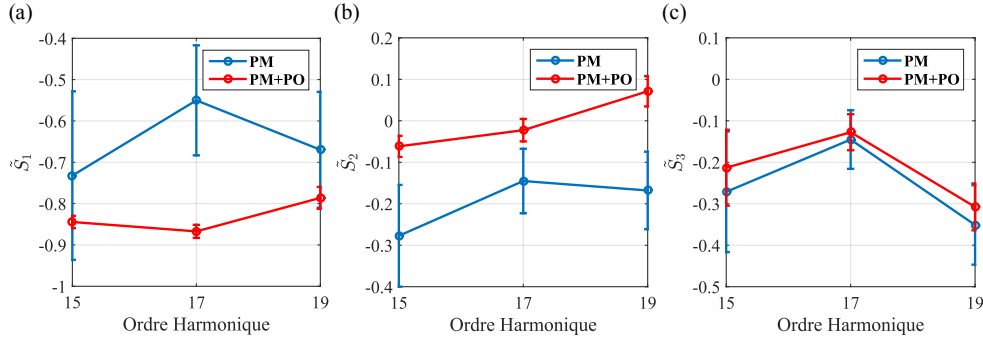


FIGURE 4.15 – Paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{S}'_1$ ,  $\tilde{S}'_2$  et  $\tilde{S}'_3$  en fonction de l'ordre harmonique obtenus par combinaison des mesures de **PM** et **PO** (en rouge) et comparés avec les résultats obtenus uniquement par **PM** (en bleu). Pour  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$ , les valeurs notées **PM+PO** sont directement les valeurs de **PO**.

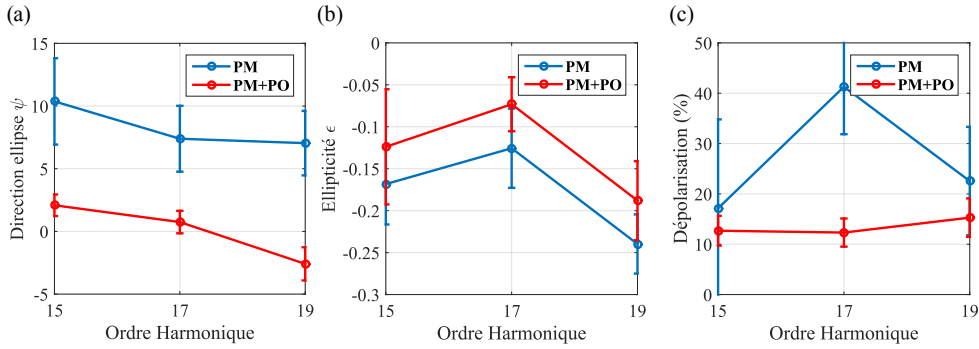


FIGURE 4.16 – Direction de l'ellipse  $\psi$ , ellipticité  $\epsilon$  et taux de dépolarisation en fonction de l'ordre harmonique obtenus par combinaison des mesures de **PM** et **PO** (en rouge) et comparés avec les résultats obtenus uniquement par **PM** (en bleu). Pour  $\psi$ , les valeurs notées **PM+PO** sont directement les valeurs de **PO**.

### Combinaison des mesures de polarimétrie moléculaire

Les mesures de **PM** effectuées par PID de *NO* ont été complétées par celles effectuées par PI de l'Hélium. Ces mesures dans l'Hélium permettent d'extraire une valeur plus précise des paramètres de Stokes  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$  (la statistique est supérieure à celle de la PID de *NO* car il n'y a qu'un canal d'ionisation ( $\approx 70\%$  des événements sont pertinents) et il est plus aisé de séparer la contribution des ions supersoniques des ions thermiques), mais ne permettent pas d'extraire la valeur de  $\tilde{S}'_3$  puisqu'il n'y a pas de dichroïsme circulaire de la distribution angulaire. Ces mesures s'apparentent alors à la **PO** en ce qui concerne l'information accessible, à ceci près que les valeurs sont obtenues après réflexion sur le miroir et qu'une inversion avant miroir n'est pas directement possible sans connaître la valeur du  $\tilde{S}'_3$ . Un tableau résumant les résultats obtenus ( $\tilde{S}'_1$ ,  $\tilde{S}'_2$ ,  $\psi$  et  $\epsilon_{app}$ ) par PI de l'Hélium pour *H17* – 21 (le seuil

HH	17	19	21
$\tilde{S}'_1$	$-0.87 \pm 0.04$	$-0.87 \pm 0.04$	$-0.73 \pm 0.06$
$\tilde{S}'_2$	$-0.26 \pm 0.02$	$-0.29 \pm 0.16$	$-0.22 \pm 0.04$
$\psi(deg.)$	$8.4 \pm 0.8$	$9.2 \pm 0.9$	$8.3 \pm 1.5$
$\epsilon_{app}$	$0.22 \pm 0.05$	$0.21 \pm 0.05$	$0.37 \pm 0.05$

TABLE 4.1 – Récapitulatif des résultats obtenus à partir de la PI de l'hélium : paramètres de Stokes  $\tilde{S}'_1$ ,  $\tilde{S}'_2$ , orientation de l'ellipse  $\psi$  et borne supérieure de l'ellipticité  $\epsilon_{app}$  pour les ordres harmoniques  $H17$ ,  $H19$  et  $H21$  obtenus par GHOE dans des molécules de  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$ . Ces données ne sont pas corrigées de la fonction de transmission de la ligne optique.

d'ionisation de l'Hélium à  $24.58eV$  ne permet pas de détecter  $H15$ ) produites par GHOE dans un ensemble de molécules de  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$  est présenté tableau 4.1. Notons que dans le cas de la PI de l'Hélium, les mesures de distributions angulaires des photoélectrons ont été mises en oeuvre pour les deux orientations  $+60^\circ$  et  $-60^\circ$  des molécules  $N_2$ , conduisant à des valeurs de  $\tilde{S}'_1$  comparables et des valeurs de  $\tilde{S}'_2$  opposées, ce qui correspond aux deux orientations symétriques de l'ellipse XUV générée (Veyrinas [244]).

Nous allons donc combiner les valeurs de  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$  obtenues via PI de l'Hélium avec la valeur de  $\tilde{S}'_3$  obtenue par PID de  $NO$ , puis corriger ces résultats de la fonction de transmission. On présente tableau 4.1.2 les résultats de cette combinaison pour  $H17$  et  $H19$ , avec correction de la fonction de transmission. Les valeurs de  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$  sont en accord raisonnable avec celles mesurées par **PM**, mais elles correspondent à un taux de dépolarisation plus faible. Une comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par combinaison **PO/PM** est présentée Figure 4.17. L'accord est plutôt bon pour  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_3$ , mais pas pour  $\tilde{S}'_2$  (différence de  $\approx 0.3$ ). Ces différences se répercutent sur la direction d'ellipse  $\psi$ . Cependant, les valeurs obtenues dans ces deux cas pour l'ellipticité vraie et le degré de dépolarisation sont en bon accord. On peut alors confirmer que l'ellipticité mesurée est plus faible que celle annoncée dans Zhou et al. [267] et est dû à un taux de lumière dépolarisée de l'ordre de 10 – 15%.

Pour conclure cette section, nous avons tracé Figure 4.18 les différentes ellipses de polarisation correspondant aux cas présentés : **PO**, **PO+PM** et **PM<sub>He+NO</sub>**. Cette dernière comparaison permet d'observer l'impact de la dépolarisation sur l'état de polarisation final. Pour les trois harmoniques considérées, on constate que l'hypothèse d'un champ complètement polarisé (cas **PO**) vient augmenter l'ellipticité qui est alors une ellipticité apparente. Cependant, Si on sépare les parties polarisées et non polarisées de la lumière, on constate que les ellipses sont beaucoup plus étroites dans le cas **PM**.

Dans la section suivante, nous allons tenté de comprendre l'origine de la dépolarisation observée.

HH	17	19
$\tilde{S}_1$	$-0.81 \pm 0.06$	$-0.80 \pm 0.06$
$\tilde{S}_2$	$-0.28 \pm 0.03$	$-0.28 \pm 0.04$
$\tilde{S}_3$	$-0.17 \pm 0.06$	$-0.38 \pm 0.08$
$\psi(deg.)$	$9.6 \pm 0.8$	$9.6 \pm 1.1$
$\epsilon_{app}$	$0.28 \pm 0.10$	$0.29 \pm 0.09$
$\epsilon$	$-0.10 \pm 0.05$	$-0.22 \pm 0.05$
$D$	$0.13 \pm 0.07$	$0.08 \pm 0.08$

TABLE 4.2 – Récapitulatif des résultats obtenus à partir de la combinaison de PI de l'Hélium et de PID de NO : paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ , orientation de l'ellipse  $\psi$  et borne supérieure de l'ellipticité  $\epsilon_{app}$ , ellipticité vraie  $\epsilon$  et degré de dépolarisation  $D$ , pour les ordres harmoniques  $H17$  et  $H19$  obtenus par GHOE dans des molécules de  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$ . Ces données sont corrigées de la fonction de transmission de la ligne optique.

### 4.1.3 Origine de la dépolarisation

La GHOE dans un ensemble de molécules alignées de  $N_2$  présente donc un certain degré de dépolarisation, de l'ordre de 10 à 20%. Dans cette section, nous cherchons à comprendre son origine.

Dans le cas de sources lasers, la dépolarisation peut être associée à des variations spatiales ou temporelles de l'état de polarisation dans le faisceau. Nos mesures (**PO** sauf cas résolu spectro-spatialement et **PM**) permettent en réalité d'obtenir les paramètres de Stokes moyennés spatialement et temporellement, qui s'expriment comme :

$$S_i^{moy.}(\omega) = \iiint S_i(\omega, \chi, \beta, t) \chi d\chi d\beta dt \quad (4.4)$$

où l'intégrale couvre tous les points spatio-temporels à l'intérieur du faisceau harmonique de coordonnées cylindriques  $(\chi, \beta)$  et temporelle  $t$ ,  $\omega$  faisant référence à l'énergie de photon. En exprimant les paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{S}_i = S_i/S_0$ , on exprime en fait ces paramètres moyennés par la distribution, normalisés par le signal total également moyenné. Pour mieux comprendre l'origine de la dépolarisation de l'émission harmonique à partir de molécules alignées, des simulations, basées sur l'utilisation de la "Quantitative Re-Scattering theory" (QRS) (Le et al. [125]) seront présentées, où l'on étudiera l'influence d'une distribution d'alignement moléculaire inhomogène. On commencera d'abord par présenter la méthode utilisée, pour ensuite montrer les résultats dans le cas d'une distribution d'alignement homogène et montrer que dans ce cas, aucune dépolarisation n'est observée. On se concentrera ensuite sur le cas d'une distribution inhomogène spatialement puis sur le cas d'une distribution inhomogène temporellement.

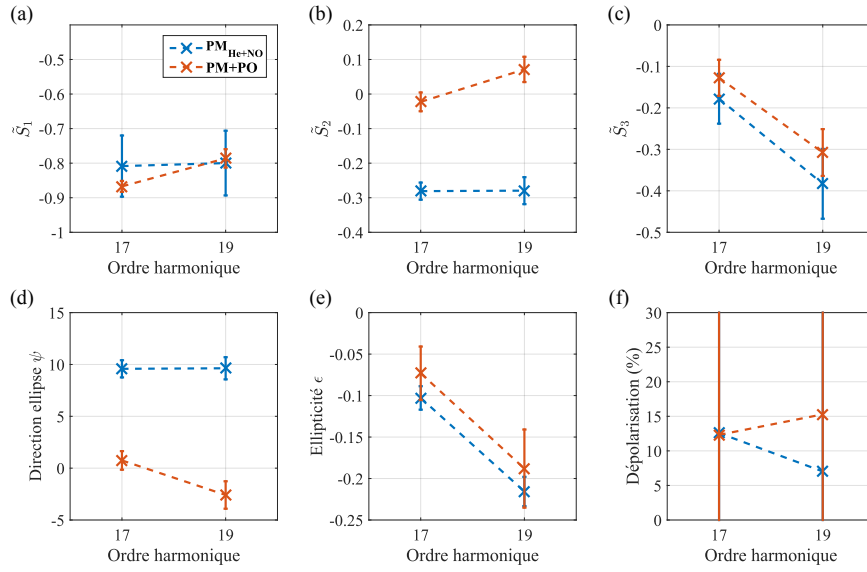


FIGURE 4.17 – Récapitulatif et comparaison des résultats obtenus par combinaison Hélium/*NO* avec ceux obtenus par combinaison **PO**/**PM** : les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ , la direction d'ellipse  $\psi$ , l'ellipticité vraie  $\epsilon$  ainsi que le degré de dépolarisation  $D$  sont présentés pour les ordres harmoniques *H17* et *H19*.

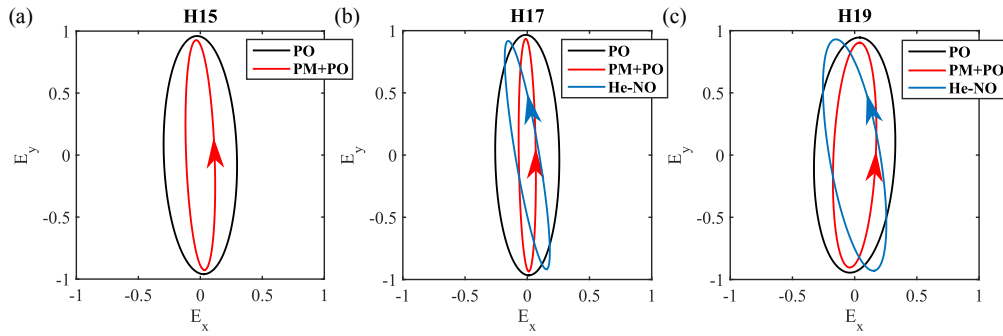


FIGURE 4.18 – Ellipses de polarisation reconstruites à partir des paramètres de Stokes pour les harmoniques 15 à 19. Trois cas sont présentés : **PO**, **PO+PM** et **PM<sub>He+NO</sub>**. Le sens de rotation est indiqué quand cela est possible.

### Principe des simulations

**Calcul du dipôle harmonique : QRS** Considérons une molécule linéaire (ici  $N_2$ ) alignée à un angle  $\vartheta$  par rapport à la direction de polarisation du laser de génération (verticale, voir Figure 4.19). Les calculs du signal harmonique et de l'état de polarisation sont faits dans le cadre de la QRS. Le principe de la QRS est de décrire l'étape de recombinaison du processus de GHOE en utilisant les dipôles de transition exacts calculés avec des ondes de diffusion, plutôt qu'avec les ondes planes

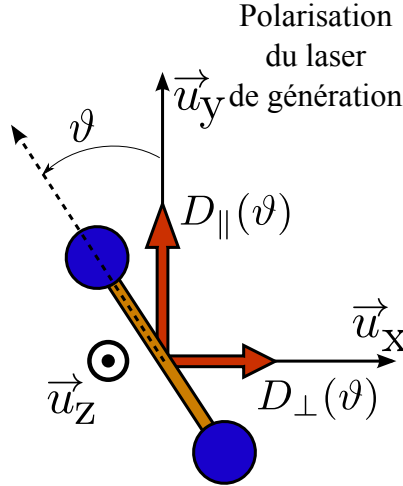


FIGURE 4.19 – Molécule alignée à un angle  $\vartheta$  de la direction de polarisation du laser de génération.  $D_{\parallel,\perp}(\omega,\vartheta)$  désignent les composantes du dipôle harmonique respectivement parallèle et perpendiculaire à la polarisation du laser de génération.

communément utilisées dans la SFA. Cette théorie a été utilisée pour reproduire des résultats expérimentaux avec succès (Le et al. [126]). Dans le cadre de la QRS, chaque composante du dipôle harmonique (parallèle et perpendiculaire par rapport à la direction de polarisation du laser de génération) induit sur la molécule par un champ électrique polarisé linéairement se factorise en terme d'un paquet d'ondes électronique de retour  $W(E_k, \vartheta, I^{gen})$  et d'un dipôle de transition associé à la recombinaison  $d(\omega, \vartheta)$  :

$$\mathbf{D}_{\parallel,\perp}(\omega, \vartheta, I^{gen}) = W(E_k, \vartheta, I^{gen}) d_{\parallel,\perp}^{recomb.}(\omega, \vartheta) \quad (4.5)$$

avec  $\omega$  l'énergie de photon harmonique,  $\vartheta$  l'angle entre la direction de polarisation du laser et l'axe moléculaire et  $I^{gen}$  l'intensité du faisceau de génération. L'énergie cinétique de l'électron  $E_k$  est associée à l'énergie de photon par  $E_k = \omega - I_p$ , où  $I_p$  est le potentiel d'ionisation de la molécule. Le paquet d'ondes électronique avant recombinaison peut être exprimé en utilisant un atome de référence, d' $I_p$  similaire. D'après la QRS2 (Le et al. [126]), il s'écrit :

$$W(E_k, \vartheta, I^{gen}) = \sqrt{\frac{\Gamma(E_k, \vartheta, I^{gen})}{\Gamma_{ref}(I^{gen})}} W^{ref}(E_k, I^{gen}) \quad (4.6)$$

avec  $\Gamma$  et  $\Gamma_{ref}$  les taux d'ionisation tunnel suivant la direction de polarisation du laser, respectivement pour la molécule et l'atome de référence. Le paquet d'ondes électronique  $W^{ref}(E_k)$  associé à l'atome de référence peut être calculé avec la SFA et en utilisant des orbitales hydrogénoïdes. Les taux d'ionisation de  $N_2$  ont été calculés par R. Guichard pour un éclairage laser  $I_{laser} = 1.4 \cdot 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ , en suivant les calculs faits par Murray et al. [165] pour la HOMO. La Figure 4.20 décrit le taux

d'ionisation  $\Gamma(E, \vartheta, I^{gen})$  de la HOMO et permet de voir que la symétrie  $\sigma_g$  de cette orbitale favorise l'ionisation suivant l'axe de la molécule, soit à  $0^\circ$ . En fait, le taux d'ionisation s'écrit dans ce modèle comme le produit d'une fonction angulaire et d'une fonction contenant la dépendance en énergie  $E_k$  et en intensité de génération :

$$\Gamma(E_k, \vartheta, I^{gen}) = \gamma(\vartheta) \delta(E_k, I^{gen}). \quad (4.7)$$

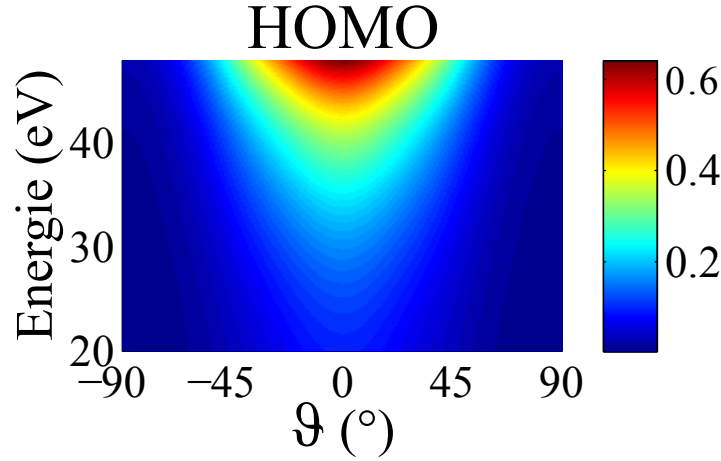


FIGURE 4.20 – Taux d'ionisation tunnel de la HOMO de  $N_2$  en fonction de l'énergie de photon et de l'angle  $\vartheta$  obtenus pour un éclairage de génération  $I_{laser} = 1.4 \cdot 10^{14} W.cm^{-2}$ .

Dans la suite, nous allons séparer le traitement de ces différentes variables : nous ne conservons dans le dipole harmonique  $\mathbf{D}_{\parallel,\perp}$  que la partie angulaire qui aura un effet direct sur la convolution avec la distribution d'alignement :

$$\mathbf{D}_{\parallel,\perp}(\omega, \vartheta) = \sqrt{\gamma(\vartheta)} \mathbf{d}_{\parallel,\perp}^{recomb.}(\omega, \vartheta) \quad (4.8)$$

La dépendance en intensité de génération, qui peut être factorisée, sera réintroduite lors de la discussion de la dépolarisation.

Les dipôles de recombinaison  $\mathbf{d}_{\parallel,\perp}^{recomb.}(\omega, \vartheta)$  peuvent être obtenus en prenant le complexe conjugué des dipôles de photoionisation. Les dipôles de photoionisation utilisés pour nos simulations ont été fournis par Robert R. Lucchese et ont été obtenus en suivant la méthode décrite dans Le et al. [125], basée sur la méthode variationnelle de Schwinger itérative (Lucchese et al. [141]). L'amplitude et la phase des dipôles  $\mathbf{d}_{\parallel,\perp}^{ion.}(\omega, \vartheta)$  pour la HOMO de  $N_2$  sont présentées Figure 4.21.

L'équation 4.8 nous dit que toute l'information angulaire du dipôle harmonique est incluse dans deux paramètres : i) le dipôle de recombinaison et ii) les taux d'ionisation tunnel. On peut alors remonter à la dépendance angulaire du dipôle harmonique en utilisant ces expressions. Ces quantités varient rapidement en amplitude et en phase en fonction de la direction de la molécule. Cela veut dire que le dipôle

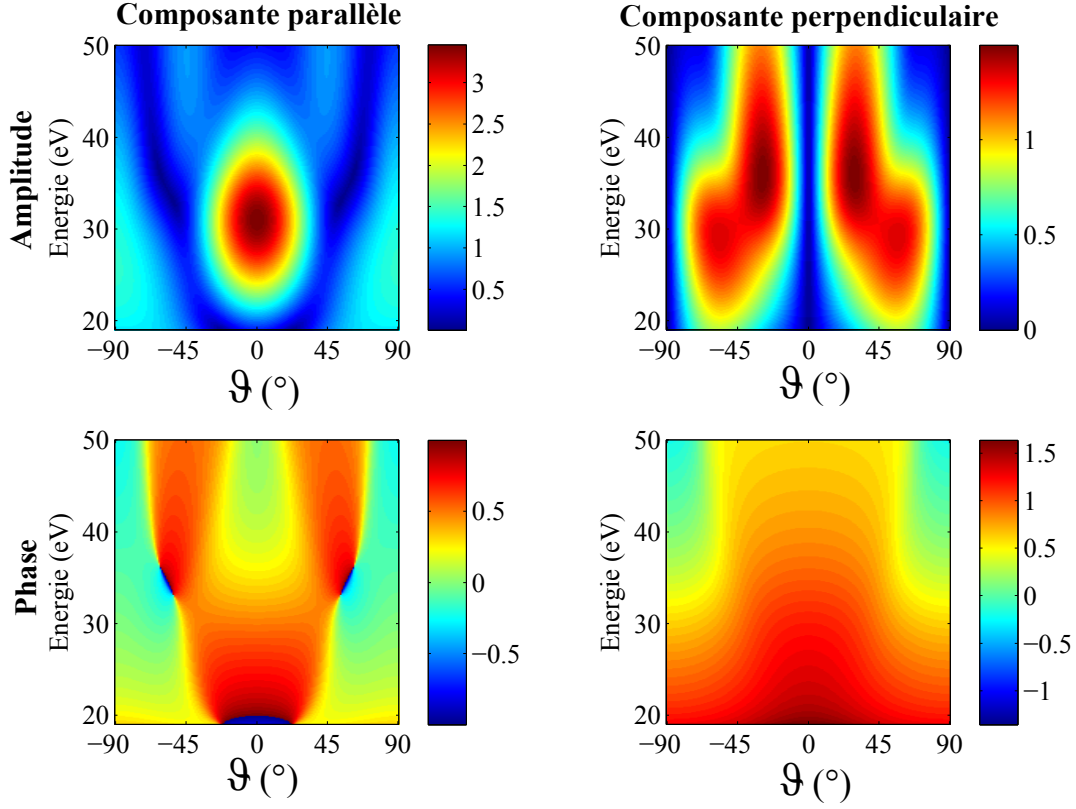


FIGURE 4.21 – Dipôle de photoionisation  $\mathbf{d}_{\parallel,\perp}^{ion.}(\omega, \theta)$  de la HOMO de  $N_2$  en fonction de l'énergie de photon et de l'angle  $\theta$  pour les composantes parallèle  $\parallel$  et perpendiculaire  $\perp$ . La ligne du haut représente l'amplitude de ces composantes tandis que celle du bas représente leurs phases en unité de  $\pi$  radian.

harmonique est très sensible à l'alignement moléculaire à la fois en amplitude, en phase et en polarisation. En particulier, l'état de polarisation peut être modifié en fonction de la distribution spatiale d'alignement (largeur et valeur moyenne), donc par la qualité de l'alignement.

**Alignement moléculaire** La théorie nécessaire à la compréhension de l'alignement moléculaire en champ libre est donnée Annexe C. On rappelle cependant que le paquet d'onde rotationnel de la molécule créé par interaction avec une impulsion ultra-courte peut être décrit dans la base des états rotationnels :

$$\Psi(\theta, \phi, t) = \sum_{J,M} c_{JM}(t) |J, M\rangle e^{-i \frac{E_J t}{\hbar}} \quad (4.9)$$

avec  $E_J$  les énergies propres associées aux vecteurs propres  $|J, M\rangle$ , représentés dans l'espace par les harmoniques sphériques  $Y_J^M(\theta, \phi)$ . La quantité :

$$\rho(t, \theta, \phi) d\Omega = |\Psi(t, \theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (4.10)$$



correspond à la probabilité de trouver l'axe moléculaire à l'intérieur de l'angle solide  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  et  $\rho$  est la densité de probabilité d'alignement moléculaire.  $\rho$  doit en fait être moyennée sur la distribution thermique statistique des molécules et est donc dépendante de l'échantillon rotationnel initial (voir Figure C.1). Un meilleur degré d'alignement est obtenu quand la température rotationnelle est faible (Oppermann et al. [168]). Pour ces simulations, nous avons considéré les paramètres lasers suivant :  $\lambda = 800nm$ ,  $\tau_{FWHM} = 50fs$ ,  $I = 1.0 \times 10^{14}W/cm^2$ . La température rotationnelle est fixée à  $T_{rot} = 100K$ . Comme indiqué dans l'Annexe C, l'observable généralement utilisée est  $\langle \cos^2\theta \rangle$ . Son évolution (cependant, avec des paramètres différents) peut être observée et décrite Figure C.2. Dans notre cas, on se place au maximum de  $\langle \cos^2\theta \rangle$ , soit à la demi-récurrance rotationnelle de  $N_2$ , à  $t = 4.2ps$ . Dans cette configuration, les molécules sont majoritairement alignées suivant la direction de polarisation du laser de pompe.

Considérons désormais le dipôle harmonique introduit par l'équation 4.8 obtenu par l'interaction d'un laser de sonde (celui utilisé pour la GHOE) avec notre échantillon aligné de molécules et dépendant uniquement, à l'échelle d'une molécule unique, de l'angle  $\vartheta$  entre l'axe moléculaire et la direction du laser de sonde. Un schéma associé est présenté Figure 4.22. Deux référentiels sont considérés. Le premier est attaché au laser de pompe (alignement) défini par  $(\vec{u}_{x'}, \vec{u}_{y'}, \vec{u}_z)$  tandis que le second est attaché au laser sonde (génération). Une rotation d'angle  $\alpha$  autour de  $\vec{u}_z$  est appliquée pour passer d'un référentiel à l'autre. Les 2 faisceaux laser se propagent suivant  $\vec{u}_z$ . L'axe moléculaire est décrit par le vecteur unitaire  $\vec{OM}$  et les angles sphériques  $(\theta, \phi)$  associés au référentiel de pompe.  $\vartheta$  va alors dépendre de la position de l'axe moléculaire et de l'angle  $\alpha$  :

$$\cos\vartheta = \sin\alpha \sin\theta \sin\phi + \cos\alpha \cos\theta \quad (4.11)$$

Expérimentalement, la quantité mesurée est  $\mathbf{D}_{\parallel,\perp}^{conv}(\alpha)$ , correspondant à la convolution du dipôle harmonique  $\mathbf{D}_{\parallel,\perp}[\vartheta(\theta, \phi; \alpha)]$  et de la densité de probabilité moléculaire  $\rho(\theta, \phi)$ , dont l'expression est donnée par :

$$\mathbf{D}_{\parallel,\perp}^{conv}(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \rho(\theta, \phi) \mathbf{D}_{\parallel,\perp}[\vartheta(\theta, \phi; \alpha)] \quad (4.12)$$

Pour calculer numériquement cette quantité, il est nécessaire de changer le référentiel de référence de la densité de probabilité moléculaire et de l'exprimer dans le référentiel attaché à la direction de polarisation du laser sonde (angles sphériques  $\vartheta, \varphi$ ), par une rotation d'un angle  $\alpha$  suivant l'axe  $Oz$ . Dans ce référentiel, l'équation 4.12 devient :

$$\mathbf{D}_{\parallel,\perp}^{conv}(\alpha) = \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \rho_\alpha^{rot}(\vartheta, \varphi) \mathbf{D}_{\parallel,\perp}(\vartheta, \varphi) \quad (4.13)$$

où la densité de probabilité  $\rho_\alpha^{rot}(\vartheta, \varphi)$  est représentée Figure 4.23. Des relations de symétries peuvent être utilisées pour simplifier 4.13 (Lein et al. [131]). La direction de  $\mathbf{D}_{\parallel}(\vartheta, \varphi)$  est toujours suivant  $\vec{u}_y$  et sa valeur ne dépend que de  $\vartheta$ .

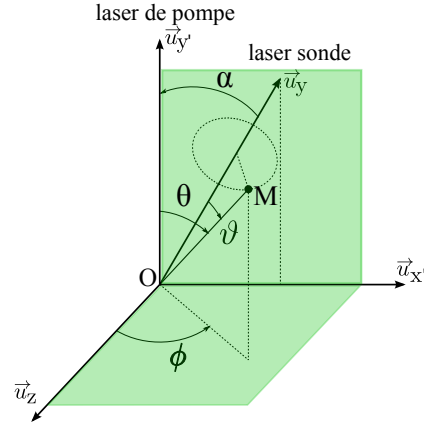


FIGURE 4.22 – Schéma géométrique de la pompe (alignement) et de la sonde (génération). La pompe, polarisée suivant  $\vec{u}_{y'}$  induit un alignement de l'axe moléculaire (désigné par le vecteur  $\vec{OM} = (r, \theta, \phi)$  dans le référentiel du laser de pompe) qui est sondé par un second laser de polarisation linéaire suivant  $\vec{u}_y$  (dans le plan  $Ox'y'$ ) formant un angle  $\alpha$  avec le laser de pompe.

$$\mathbf{D}_{\parallel}(\vartheta, \varphi) = D_{\parallel}(\vartheta) \vec{u}_y \quad (4.14)$$

Par contre, la direction de  $\mathbf{D}_{\perp}$  dépend de  $\varphi$ ; elle est donnée par  $\varphi - \pi$  (Fig. 4.24). Comme le plan  $(Oxy)$  est un plan de symétrie pour la distribution d'alignement moléculaire, la composante de  $\mathbf{D}_{\perp}^{conv}$  suivant  $\vec{u}_z$  est nulle.

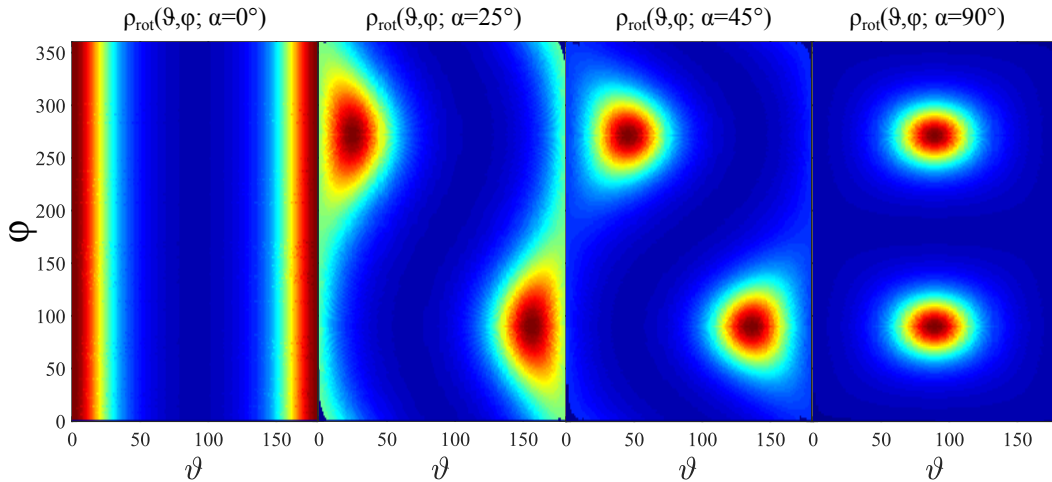


FIGURE 4.23 – Densité de probabilité d'alignement tournée de l'angle  $\alpha$ , projetée dans le plan  $(\vartheta, \varphi)$ .

La Figure 4.24 illustre cette symétrie. La densité de probabilité est tracée en fonction de  $\vartheta$  et de  $\varphi$ . Son amplitude est donnée par la longueur du rayon. Deux posi-

tions particulières sont mises en avant. Elles sont symétriques par rapport au plan (Oxy) (et  $\vartheta$  constant). De ce fait,  $\varphi_2 = 3\pi - \varphi_1$  et  $\varphi'_1 = \pi - \varphi'_2$  (avec  $\varphi'_i = \varphi_i - \pi$ ) :

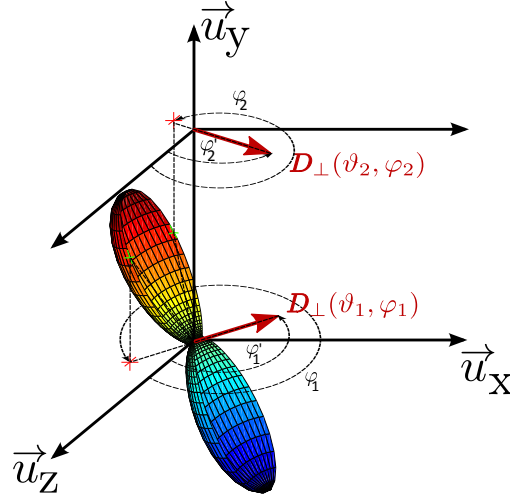


FIGURE 4.24 – Densité de probabilité d’alignement dans le plan (Oxy). Deux valeurs symétriques par rapport au plan (Oxy) de  $\rho_{rot}$  sont considérées. Détails dans le texte.

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_\perp(\vartheta, \varphi_1) &= \mathbf{D}_\perp(\vartheta) [\sin \varphi'_1 \vec{u}_x + \cos \varphi'_1 \vec{u}_z] = D_\perp(\vartheta) [\sin \varphi'_2 \vec{u}_x - \cos \varphi'_2 \vec{u}_z] \\ \mathbf{D}_\perp(\vartheta, \varphi_2) &= \mathbf{D}_\perp(\vartheta) [\sin \varphi'_2 \vec{u}_x + \cos \varphi'_2 \vec{u}_z] \end{aligned} \quad (4.15)$$

Ces équations montrent qu’il y aura toujours deux composantes s’annulant l’une l’autre suivant  $\vec{u}_z$ , la composante perpendiculaire du dipôle est donc suivant  $\vec{u}_x$ .

$$\mathbf{D}_\perp(\vartheta, \varphi_1) + \mathbf{D}_\perp(\vartheta, \varphi_2) = 2D_\perp(\vartheta) \sin(\varphi'_2) \vec{u}_x = -2D_\perp(\vartheta) \sin(\varphi_2) \vec{u}_x \quad (4.16)$$

La dernière symétrie est associée au fait que les molécules de  $N_2$  sont linéaires et symétriques. L’intégration sur  $\vartheta$  peut être limitée à  $[0 - \pi/2]$ . Finalement, on obtient :

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_\parallel^{conv}(\alpha, \omega) &= 2\vec{u}_y \int_0^{\pi/2} g_\alpha(\vartheta) D_\parallel(\vartheta, \omega) \sin \vartheta d\vartheta \\ \mathbf{D}_\perp^{conv}(\alpha, \omega) &= 2\vec{u}_x \int_0^{\pi/2} h_\alpha(\vartheta) D_\perp(\vartheta, \omega) \sin \vartheta d\vartheta \end{aligned} \quad (4.17)$$

avec

$$\begin{aligned} g_\alpha(\vartheta) &= \int_0^{2\pi} \rho_\alpha^{rot}(\vartheta, \varphi) d\varphi \\ h_\alpha(\vartheta) &= - \int_0^{2\pi} \rho_\alpha^{rot}(\vartheta, \varphi) \sin \varphi d\varphi \end{aligned} \quad (4.18)$$

L'équation 4.17 montre que  $D_{\parallel,\perp}^{conv}$  est égal à l'observable  $D_{\parallel,\perp}$  pondérée respectivement par  $g_\alpha$  et  $h_\alpha$ .

Enfin, on retiendra que l'utilisation combinée des taux d'ionisation et des dipôles de recombinaison présentés respectivement Figure 4.20 et 4.21 est nécessaire pour calculer les dipôles harmoniques définis par l'équation 4.8. En convoluant ces dipôles avec la densité de probabilité d'alignement moléculaire, il est possible de calculer les paramètres de Stokes et donc l'ellipticité, la direction de l'ellipse ainsi que le taux de dépolarisation, en utilisant les équations 2.6, 2.11 et 2.9 et en considérant  $E_y = D_{\parallel}^{conv}$  et  $E_x = -D_{\perp}^{conv}$  (du fait du changement de référentiel).

Nous présentons Figure 4.25 les résultats obtenus en considérant une distribution homogène d'alignement, c'est à dire en considérant le même degré d'alignement sur l'ensemble du faisceau harmonique. On constate que  $\tilde{S}_1$  est symétrique par rapport à  $\alpha$ . Ce n'est pas le cas de  $\tilde{S}_2$ , qui en plus montre un changement de signe pour l'harmonique 21. Ce comportement se répercute alors sur l'évolution de  $\psi$  qui affiche une forte variation de la direction de l'ellipse de l'ordre de  $30^\circ$  en fonction de l'ordre harmonique lorsque les molécules de  $N_2$  sont alignées à  $+60^\circ$ . La valeur de  $\tilde{S}_3$  est antisymétrique par rapport à  $\alpha$ , provenant du changement de signe de la composante perpendiculaire du dipôle de recombinaison  $D_{\perp}^{conv}$ . L'ellipticité  $\epsilon$  étant obtenue via  $S_3$ , le constat est le même : l'ellipticité est positive (resp. négative) pour les angles  $\alpha$  négatifs (resp. positifs) avec une ellipticité maximum (en valeur absolue) de l'ordre de 0.55 pour H21. Enfin, le dipôle harmonique obtenu à l'aide d'une distribution d'alignement homogène ne montre bien évidemment aucune dépolarisation.

Les résultats de notre code (ellipticité et direction de l'ellipse) ont été comparés à ceux de Le et al. [126] ; nous retrouvons un comportement similaire à leurs résultats, qui diffèrent un peu des nôtres du fait d'un éclairage d'alignement 3 fois inférieur ( $I_{al,Le} \approx 3 \times 10^{13} W.cm^{-2}$ ). Dans leur cas, pour  $\alpha = 60^\circ$ , la direction de l'ellipse passe progressivement de  $\approx 30^\circ$  pour H13 à  $\approx -30^\circ$  pour H25 et l'ellipticité atteint un maximum de  $\approx 0.4$  pour H19.

### Inhomogénéités spatiales et temporelles de la distribution d'alignement moléculaire

L'alignement moléculaire est induit par un laser de pompe focalisé dans un jet de gaz, créant aux différentes positions dans la tache focale des paquets d'ondes rotationnels évoluant temporellement. La GHOE s'effectue alors à partir d'un ensemble de molécules montrant des inhomogénéités spatiales et temporelles d'alignement. Ici, on étudie l'impact de ces inhomogénéités sur le taux de dépolarisation harmonique. Cet impact sera d'autant plus fort que ces inhomogénéités affectent l'ensemble du faisceau harmonique. Nous réintroduisons maintenant la dépendance du dipole en intensité de génération. De façon à simplifier la discussion, nous traitons cette dépendance phénoménologiquement : la distribution spatio-

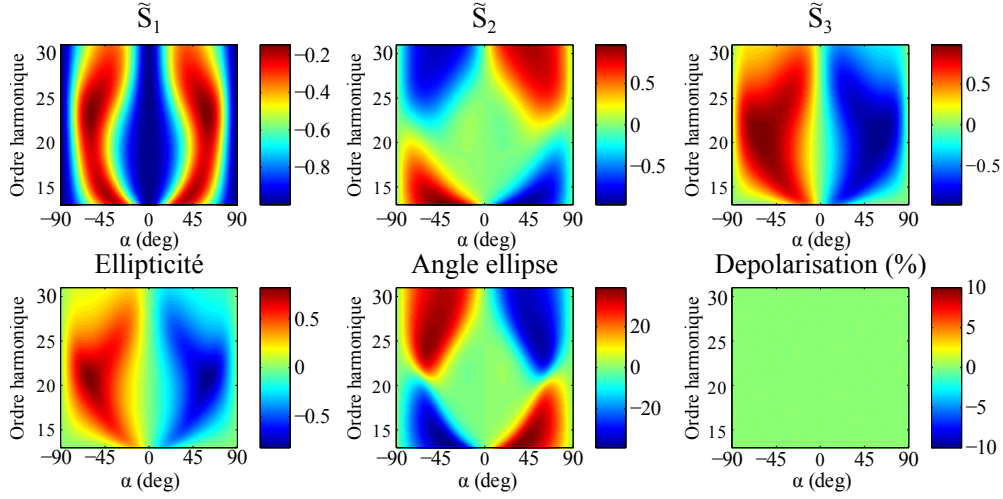


FIGURE 4.25 – Paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$ ,  $\tilde{S}_3$ , ellipticité  $\epsilon$ , direction d'ellipse  $\Psi$  et dépolarisation en fonction de l'ordre harmonique à  $800nm$  et de la direction de polarisation du laser d'alignement par rapport à celle du laser de génération. Le délai entre les deux impulsions correspond à la demi-récurrence rotationnelle de  $N_2$ , soit  $4.2ps$ , en considérant une distribution d'alignement homogène.

temporelle de l'intensité de génération induit en préfacteur de l'intensité harmonique  $I^{harm}$  une distribution gaussienne spatiale et temporelle  $w(\chi, \beta, t)$  :

$$I^{harm}(\alpha, \omega, \chi, \beta, t) = w(\chi, \beta, t) S_0(\alpha, \omega, I_{al}(\chi, \beta, t)) \quad (4.19)$$

On peut maintenant réécrire l'Eq 4.4 en séparant les dépendances en intensité de génération et d'alignement (et angle) comme suit :

$$S_i^{moy.}(\alpha, \omega) = \iiint w(\chi, \beta, t) S_i(\alpha, \omega, I_{al}) \chi d\chi d\beta dt \quad (4.20)$$

On s'intéressera d'abord aux inhomogénéités spatiales, notamment associées à la distribution d'éclairement du laser d'alignement et aux possibles erreurs de superposition du faisceau d'alignement sur le faisceau harmonique. Ensuite, on s'intéressera à l'évolution temporelle du paquet d'ondes autour du maximum de la demi-récurrence qui induit une variation du degré d'alignement dans la largeur temporelle de l'impulsion harmonique.

**Depolarisation spatiale** Dans le jet de gaz, le profil d'intensité du laser de pompe induit un alignement important au centre et un alignement plus faible sur les bords du faisceau. Ce profil suit une enveloppe gaussienne avec un waist  $w_0^{al}$  :

$$I_{align}(\chi) = I_0 e^{-(\chi - r_0)/w_0^{al})^2} \quad (4.21)$$

Le faisceau harmonique (en fait seulement sa partie dépendant de l'intensité de génération, *i.e.*  $w(\chi, \beta, t)$ ) est également supposé Gaussien de largeur  $w_0^{harm}$  et centré en  $r_0$  (cf Figure 4.26).

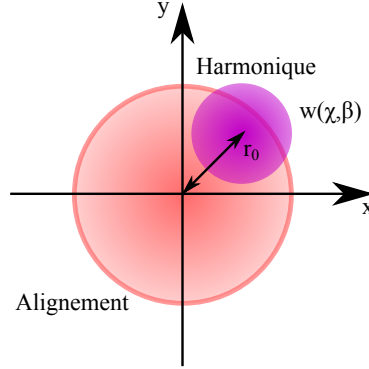


FIGURE 4.26 – Schéma de principe représentant la superposition spatiale du faisceau d'alignement et du faisceau harmonique, décrit par  $w(\chi, \beta, t)$ , correspondant à l'équation 4.22.

Nous étudions 3 sources de dépolérisation :

- L'influence de la largeur relative du faisceau harmonique au foyer  $w_0^{harm}$  par rapport à celle du faisceau d'alignement  $w_0^{al}$ .
- Le désalignement  $r_0$  entre les deux faisceaux
- Un désalignement associé à la gigue tir à tir.

Les deux premiers effets sont associés à la moyenne sur l'espace correspondant à la distribution des harmoniques émises :

$$w(\chi, \beta) = e^{-|\vec{\chi} - \mathbf{r}_0|^2 / w_0^2} = e^{-[(\chi \cos \beta - x_0)^2 + (\chi \sin \beta - y_0)^2] / w_0^2} \quad (4.22)$$

Notons que seul le module de  $\mathbf{r}_0$  est significatif puisque les paramètres de Stokes du faisceau seront les mêmes peu importe l'angle  $\beta_0$  décrivant la position du faisceau de génération autour du faisceau d'alignement.

Le troisième point, associé à la gigue correspond à une somme sur toutes les erreurs possibles d'alignement tir à tir. Il faut alors prendre en compte une autre distribution, considérée également comme gaussienne :  $w_{jitter}(r_0) = e^{(-r_0/w_0^{jitter})^2}$ , où  $w_0^{jitter}$  représente la gamme sur laquelle aura lieu la dispersion tir à tir.

Nous avons alors calculé les densités de probabilité en fonction de l'éclairement du faisceau d'alignement, avec un éclairement maximum  $I_0 = 1 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ . Les dipôles harmoniques et les paramètres de Stokes associés sont alors calculés ; ils correspondent à un  $\chi$  donné. On peut ensuite effectuer l'intégration dans l'équation 4.20. La Figure 4.27 montre les paramètres de Stokes, l'ellipticité  $\epsilon$  et la direction de l'ellipse en fonction de l'ordre harmonique (à  $800 \text{ nm}$ ) et de la direction de polarisation du laser d'alignement par rapport à celle du faisceau de génération,

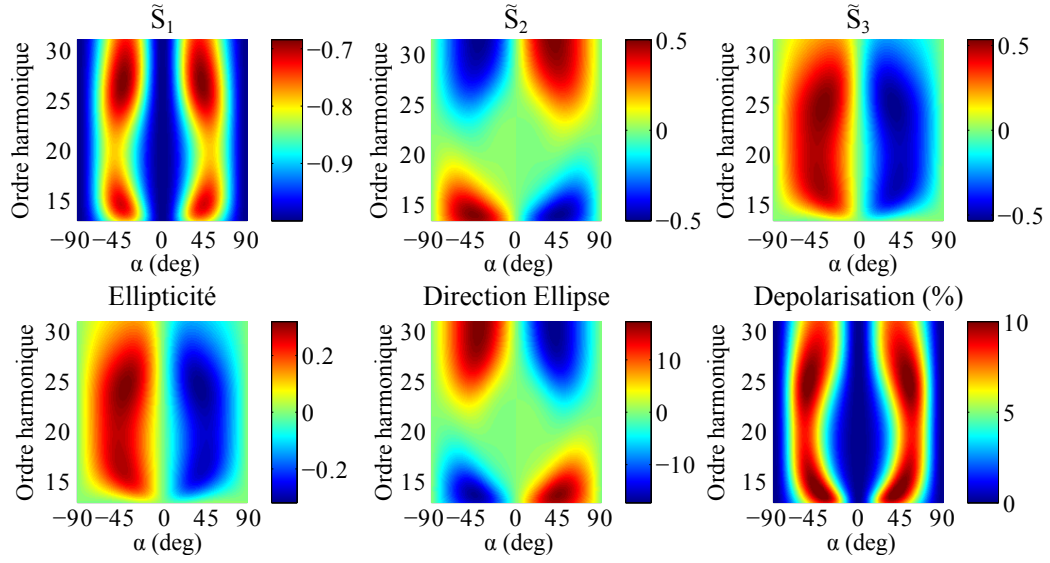


FIGURE 4.27 – Paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$ ,  $\tilde{S}_3$ , ellipticité  $\epsilon$ , direction d’ellipse  $\Psi$  et dépolarisation en fonction de l’ordre harmonique à  $800nm$  et de la direction de polarisation du laser d’alignement par rapport à celle du laser de génération, en considérant un moyennage par une distribution spatiale tel que  $w_0^{harm} = w_0^{al}$  et  $r_0^{harm} = w_0^{al}/3$ .

en prenant  $w_0^{gen} = w_0^{al}$  et  $r_0^{harm} = w_0^{al}/3$ . Ces valeurs sont choisies afin d’obtenir une dépolarisation maximum. Dans ces conditions, la dépolarisation atteint des valeurs non négligeables pour des angles d’alignement autour de  $60^\circ$ , jusqu’à 10% pour les ordres harmoniques 13 et 25 (on s’intéressera uniquement à cette direction d’alignement moléculaire dans la suite). Dans ces conditions, la direction de l’ellipse et l’ellipticité sont modifiées et inférieures à celles obtenues dans le cas d’une distribution d’alignement homogène. On trouve une ellipticité vraie (en valeur absolue) de  $\approx 0.25$  pour H21 contre  $\approx 0.55$  dans le cas d’une distribution homogène, tandis que la direction d’ellipse passe de  $15^\circ$  (contre  $30^\circ$ ) pour H13 à  $-15^\circ$  (contre  $-30^\circ$ ) pour H25. La distribution spatiale d’alignement moléculaire a donc un effet conséquent sur l’état de polarisation du faisceau harmonique

Intéressons nous plus précisément à l’effet des différentes sources potentielles de dépolarisation. Tout d’abord, concentrons nous sur l’influence de la taille relative des faisceaux d’alignement et harmonique, ainsi que l’influence de leur position relative. Un graphe 2D, présenté Figure 4.28 résume cette étude.

Étudions d’abord l’impact de la taille relative des deux faisceaux pour H17 (Figure 4.28 (a-c)), lorsque les deux faisceaux sont parfaitement superposés spatialement, soit  $r_0 = 0$ . Pour  $w_0^{gen} = 0.1w_0^{al}$ , le waist du faisceau harmonique est un ordre de grandeur plus petit que celui d’alignement. Les harmoniques générées proviennent alors d’une distribution homogène d’alignement. Dans ce cas, la dépolarisation est nulle, l’ellipticité est maximum ( $\epsilon_{H17} = -0.55$ ) et la direction de l’ellipse dévie fortement de celle du laser de génération ( $\Psi_{H17} = 30^\circ$ ). Lorsque le

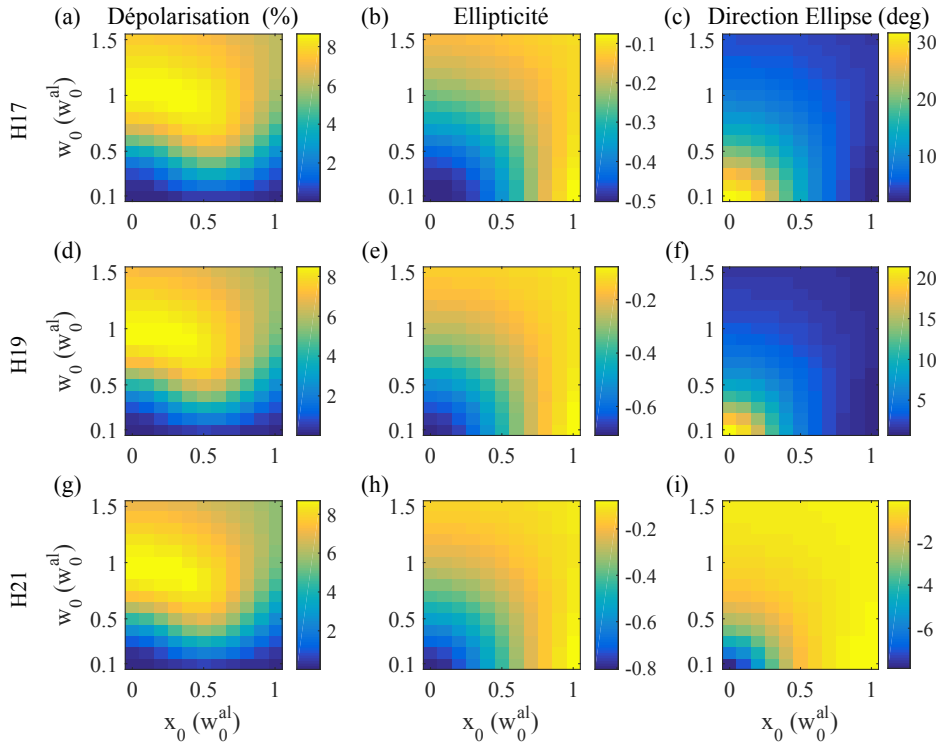


FIGURE 4.28 – Évolution du degré de dépolari-sation (a-d-g), de l'ellipticité  $\epsilon$  (b-e-h) et de la direction de l'ellipse  $\psi$  (c-f-i) pour les ordres harmoniques H17 (a-b-c), H19 (d-e-f) et H21 (g-h-i) en fonction du waist relatif harmonique  $w_0^{harm}$  (ordonnée) et du désalignement entre les deux faisceaux  $r_0$  (abscisse), tous deux en unité de  $w_0^{al.}$ .

waist harmonique augmente et s'approche de valeurs comparables à celui d'alignement, on se retrouve dans une configuration inhomogène d'alignement : les harmoniques émises depuis le centre du faisceau sont associées à un degré d'alignement moléculaire plus important ( $I_{al.}$  maximum) que sur les bords, où  $I_{al.}$  est plus faible qu'au centre. Ces différences de degré d'alignement entraînent l'émission d'harmoniques de polarisations différentes qui vont se propager ensemble et être moyennées. Lorsque  $w_0^{harm} = w_0^{al.}$ , on observe une augmentation de la dépolari-sation de l'ordre de 8%, une diminution de l'ellipticité de  $|0.3|$  ( $\epsilon_{H17, w_0^{gen.} = w_0^{al.}} = -0.25$ ) et une variation de la direction de polarisation de  $20^\circ$  ( $\psi_{H17, w_0^{gen.} = w_0^{al.}} = 10^\circ$ ). Un comportement similaire est observé pour les différents ordres harmoniques étudiés.

Maintenant, intéressons nous à l'influence de la position relative des deux faisceaux, exprimée par le désalignement  $r_0$ . Pour cela, on fixe  $w_0^{harm} = 0.2w_0^{al.}$  et on s'intéresse à H17. Dans cette configuration, le waist au foyer du faisceau harmonique est encore suffisamment petit par rapport à celui d'alignement pour que la dépolari-sation soit faible lorsque les deux faisceaux sont superposés ( $r_0 = 0$ ). Lorsque  $r_0$  augmente, le taux de dépolari-sation augmente également et est maximum quand  $r_0 = 0.5w_0^{al.}$ , cependant l'impact sur la dépolari-sation est moins important que celui



associé à la taille relative des faisceaux et n'excède pas 3% dans cette configuration. Malgré une influence moins importante sur la dépolarisation, ce désalignement entraîne une diminution de l'ellipticité avec  $\epsilon_{H17,r_0=0.5w_0^{al.}} = -0.35$  et de la direction de l'ellipse avec  $\psi_{H17,r_0=0.5w_0^{al.}} = 15^\circ$ . Une évolution du même type est observable pour les autres ordres harmoniques.

Enfin, considérons un dernier cas, où  $w_0^{harm} = w_0^{al.}$  et  $r_0 = w_0^{al.}$ . Dans cette configuration, on constate que le degré de dépolarisation diminue. Ceci est associé au fait qu'il n'y a quasiment plus de recouvrement entre les deux faisceaux. On se retrouve alors avec des harmoniques générées en grande partie à partir d'une distribution quasi-isotrope de molécules. Cela conduit à une ellipticité très faible ( $\epsilon_{H17,r_0=0.5w_0^{al.}} = -0.1$ ) et une direction d'ellipse proche de la direction de polarisation verticale du laser de génération ( $\psi_{H17,r_0=0.5w_0^{al.}} = 5^\circ$ ).

Avec ces deux premières sources de dépolarisation, on constate qu'un degré de dépolarisation maximum de 8% peut être atteint, avec des modifications significatives de l'ellipticité et de la direction de l'ellipse de polarisation XUV. Considérons désormais la dernière source de dépolarisation possible associée à la gigue tir à tir. L'effet de la gigue 1D est calculé en utilisant la distribution présentée Figure 4.28 avec une intégration supplémentaire sur  $r_0$  pondérée par  $w_{jit.}(r_0)$ . La dépolarisation associée à cet effet est présentée Figure 4.29 en fonction du waist du faisceau harmonique par rapport à celui d'alignement et de la largeur de la distribution de gigue. Pour un waist de faisceau harmonique donné, on constate que le degré de dépolarisation augmente avec l'amplitude de la gigue spatial et atteint une valeur maximale de 9%. Cette valeur peut être obtenue soit en considérant une gigue faible et un grand waist de génération ou l'inverse.

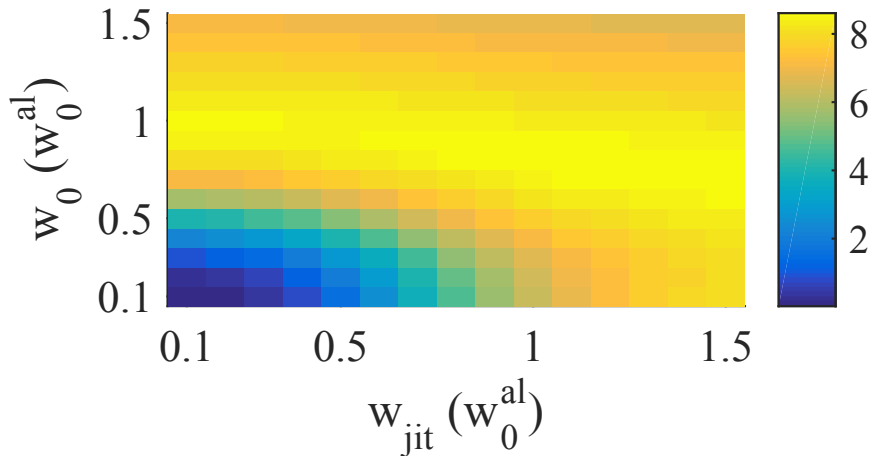


FIGURE 4.29 – Dépolarisation de H19 en fonction de la taille du faisceau harmonique  $w_0^{harm}$  et de la distribution de gigue  $w_0^{jit.}$

**Dépolarisation temporelle** On considère ici l'effet de la durée temporelle  $\Delta t$  de l'impulsion harmonique et de son délai par rapport à l'impulsion d'alignement (délai situé aux alentours de  $t_0 = 4.18ps$ ). Le facteur de pondération de l'équation 4.20 est ici donné par :

$$w(\chi, \beta, t) = w(t) = e^{-((t-t_0)/\Delta t)^2} \quad (4.23)$$

Les paramètres de Stokes ont été calculés en fonction du temps en utilisant l'évolution temporelle de la densité de probabilité d'alignement pour une impulsion d'alignement de durée 50 fs, d'éclairement  $I_0^{al.} = 1 \times 10^{14} W.cm^{-2}$ , orientée à  $\alpha = 60^\circ$  et pour une température rotationnelle  $T_{rot} = 100K$ . De la même manière que la Figure 4.28, la Figure 4.30 montre le degré de dépolarisation, l'ellipticité et la direction de l'ellipse de polarisation pour les ordres harmoniques H17 et H19, le tout en fonction de  $t_0$  et de  $\Delta t$ . L'évolution temporelle de la dépolarisation suit clairement la structure de la récurrence. Un maximum est obtenu quand la densité de probabilité d'alignement varie rapidement, correspondant à un délai  $t_0$  situé juste avant ou après la demi-récurrence. Ainsi une dépolarisation atteignant 22% est obtenue pour  $t_0 = 4.27ps$  et  $\Delta t = 100fs$ . En limitant la valeur de  $t_0$  à celle de la demi-récurrence, la dépolarisation atteint une valeur de l'ordre de 10% pour une durée d'impulsion harmonique de 100fs. Cependant, la largeur de l'impulsion harmonique n'affecte pas autant l'ellipticité. En effet, on passe de  $\epsilon_{H17, \Delta t=5fs, t_0=4.18ps} = -0.45$  à  $\epsilon_{H17, \Delta t=100fs, t_0=4.18ps} = -0.35$ . Pour la direction de l'ellipse, l'effet est un peu plus important, on passe de  $\psi_{H17, \Delta t=5fs, t_0=4.18ps} = 35^\circ$  à  $\psi_{H17, \Delta t=100fs, t_0=4.18ps} = 20^\circ$ .

La dépolarisation associée à l'aspect temporel de l'émission provient principalement de la largeur de l'impulsion de génération. Lorsque la durée  $\Delta t$  est suffisamment élevée, la même impulsion harmonique vient sonder la distribution d'alignement à différents instants. Dans la région de la demi-récurrence, cette distribution varie très rapidement (voir Figure C.2) et induit une variation significative de la polarisation au cours de l'impulsion de génération.

Expérimentalement, les impulsions de génération utilisées ont une durée  $\Delta t = 50fs$ , correspondant à des impulsions XUV encore plus brèves ( $\approx 20 - 30\%$ ). La durée des impulsions ainsi que la bonne stabilité de notre dispositif expérimental assurant un  $t_0 = 4.18ps$  font que les inhomogénéités temporelles ont une faible influence sur la dépolarisation et la modification de l'état de polarisation des harmoniques.

#### 4.1.4 Conclusions de l'étude de $N_2$

Cette section a donc permis de voir que l'état de polarisation des harmoniques produites par GHOE dans un gaz de  $N_2$  alignées est bien elliptique, mais avec une ellipticité clairement inférieure à l'ellipticité apparente mesurée par Zhou et al. [267] et Mairesse et al. [149]. De plus, nous mettons en évidence un un taux de dépolarisation significatif de l'émission.

On rappelle ici les résultats importants de cette étude, présentés également Figure 4.31. Les résultats expérimentaux que nous retenons ici sont ceux corres-

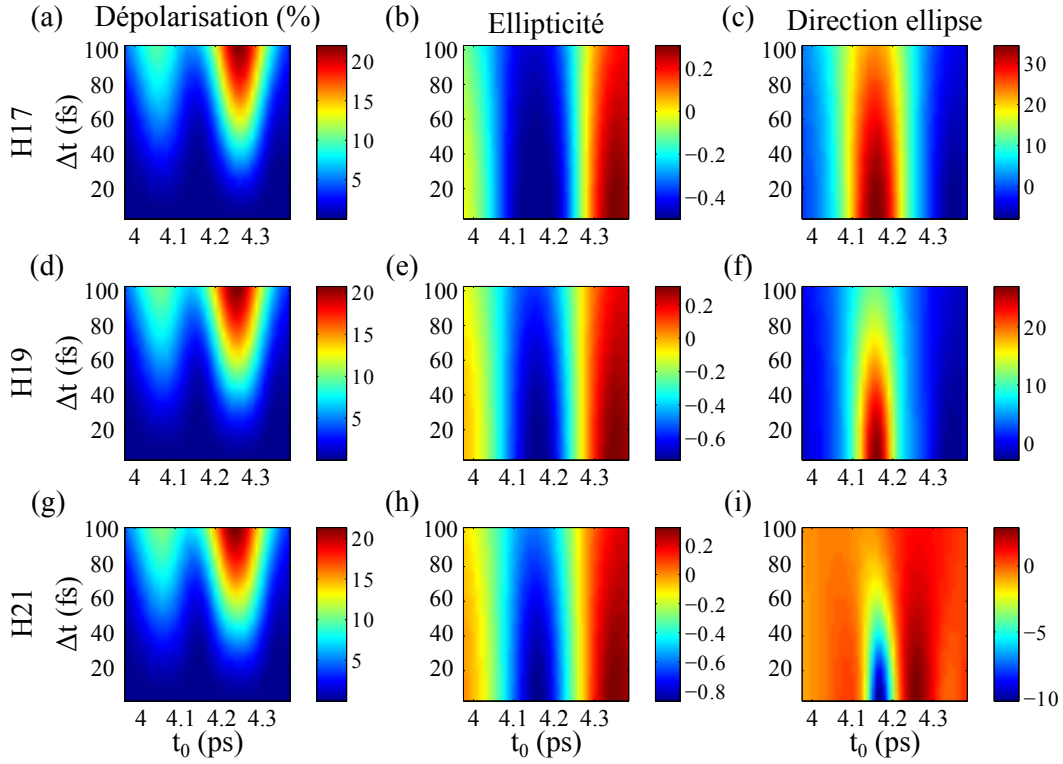


FIGURE 4.30 – Évolution du degré de dépolariation (a-d-g), de l'ellipticité  $\epsilon$  (b-e-h) et de la direction de l'ellipse  $\psi$  (c-f-i) pour les ordres harmoniques H17 (a-b-c), H19 (d-e-f) et H21 (g-h-i) en fonction de la durée de l'impulsion de génération  $\Delta t$  (fs)(ordonnée) et du délai entre les deux faisceaux  $t_0$  (abscisse).

pendant à la combinaison **PO+PM**. Les résultats des simulations sont choisis afin de correspondre au mieux à l'ensemble des paramètres expérimentaux. Ils correspondent au cas  $w_0^{harm} = 1.1w_0^{al.}$  et  $r_0^{harm} = 0.5w_0^{al.}$ . Seule la dépolariation associée aux inhomogénéités spatiales de l'alignement a été prise en compte car nous avons montré que les inhomogénéités temporelles induites par l'alignement avaient probablement un impact négligeable dans nos conditions de génération.

Expérimentalement, la direction d'ellipse (Figure 4.31 (d)) varie peu et est centrée autour de  $0^\circ$ . Les résultats de simulations présentent un excellent accord avec l'expérience. Pour l'ellipticité  $\epsilon$ , l'accord est tout aussi bon, puisque les mesures et les simulations montrent des valeurs comprises entre  $-0.1$  et  $-0.2$ . Enfin, l'accord est également très bon pour le degré de dépolariation, qui est compris entre 8 et 15%. Notre étude a donc montré que les inhomogénéités spatio-temporelles d'alignement peuvent induire un degré de dépolariation de l'émission harmonique qui est de l'ordre de 10% dans nos conditions.

Cela dit, d'autres effets qui n'ont pas encore été étudiés ici peuvent être pris en compte. Par exemple, la contribution de plusieurs canaux d'ionisation au processus de GHOE peut modifier significativement la direction de polarisation et l'ellipticité (Mairesse et al. [149]). De plus, l'intensité relative des différents canaux (correspon-

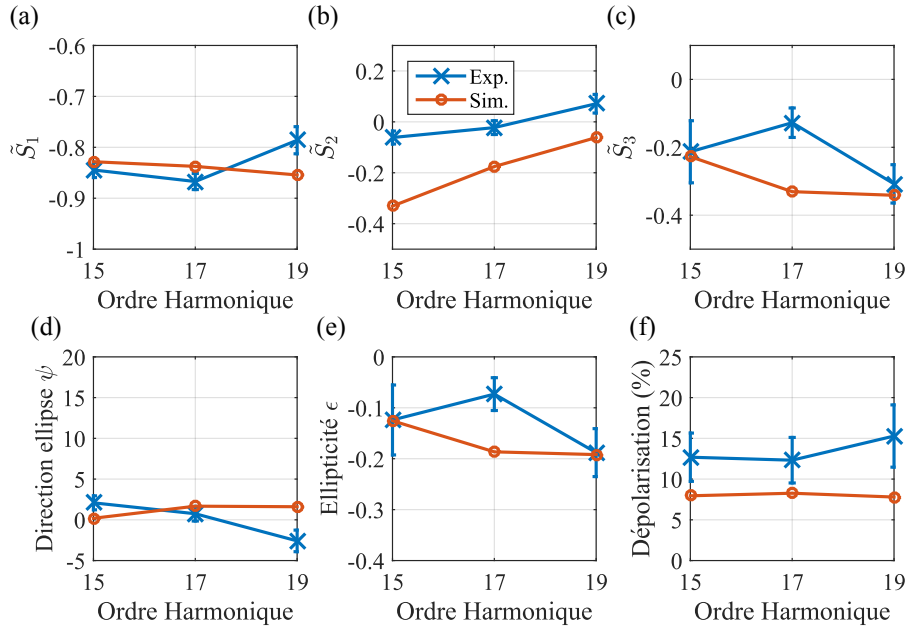


FIGURE 4.31 – Résumé des résultats présentés dans cette section. (a)-(c) : évolution des paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$ ,  $\tilde{S}_3$ . Évolution de (d) la direction d'ellipse, (e) l'ellipticité et (f) la dépolarisation, le tout en fonction de l'ordre harmonique. Pour chaque figure, on présente les résultats obtenus par combinaison **PO+PM** que l'on compare avec les résultats de simulation dans le cas  $w_0^{harm} = 1.1w_0^{al.}$  et  $r_0^{harm} = 0.5w_0^{al.}$ .

dant à l'ionisation depuis différentes orbitales moléculaires) dépend fortement de l'intensité de génération. La distribution spatio-temporelle du faisceau de génération induit alors une variation spatio-temporelle de l'état de polarisation, donc une dépolarisation.

## 4.2 Génération dans $SF_6$ à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement

### 4.2.1 État de l'art

La molécule de  $SF_6$  a récemment fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de la spectroscopie harmonique (Ferré et al. [61], Manschwetus et al. [151]). Cette molécule est complexe à étudier de par le nombre de canaux pouvant participer au processus de GHOE. Les quatre orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'ion sont liés par moins de 3 eV et sont accessibles dans la gamme [15.5-18.5] eV. Cette molécule a été initialement étudié par Holland et al. [87, 88] par photoionisation à l'aide d'un rayonnement à 40.8 eV, où la mesure de la section efficace de photoabsorption et le rendement de photoionisation ont permis d'assigner les 4 canaux comme étant le canal X, A, B et C, correspondant respectivement

aux orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et HOMO-3. Il a également été observé que le pic de photoabsorption le plus fort est situé à 23 eV, correspondant à une efficacité d'ionisation de 100%. Ce pic correspond en fait à une résonance d'auto-ionisation (résonance due à l'interaction électron-électron) associée à la transition électronique  $5a_{1g} \rightarrow 6t_{1u}$ . Cet état autoionisant mène préférentiellement à l'ion excité dans l'état C. Une autre résonance est observée au dessus de 23 eV, associée à la transition  $5t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ . Il s'agit d'une résonance de forme liée au canal d'ionisation A. La résonance de forme, concept introduit par Dehmer [41], désigne un électron dans un état quasi-lié, piégé par une barrière de potentiel de hauteur et de largeur finies. L'électron initialement localisé dans le puits lors de la photo excitation peut traverser la barrière par effet tunnel.

Dans le cadre de la GHOE, la première étude de la molécule de  $SF_6$  a été effectuée par Lyngå et al. [143]. Cette étude consistait en la mesure de l'efficacité de conversion ainsi que de l'énergie de photon maximale pour la GHOE dans différentes espèces (gaz rares, diatomiques, triatomiques et quelques cas particuliers comme  $CH_4$  ou encore  $C_3H_8$ ) dans des conditions de génération similaires. Il a été noté que les spectres harmoniques avaient un comportement similaires, *i.e* avaient une structure composée d'un plateau et d'une coupure dont la position dépendait de la valeur du potentiel d'ionisation de l'espèce étudiée. Une exception était cependant observée dans un gaz de  $SF_6$  où aucun plateau n'apparaissait, le signal décroissant continuellement jusqu'à H17. Des harmoniques d'ordre supérieur étaient également produites mais avec une intensité faible jusque H31. L'interprétation qui en a été faite associait ce comportement à la dissociation de  $SF_6$  : les harmoniques proviendraient alors des ions fragments  $SF_i^+$  ( $i = 1...5$ ).

Manschwet et al. [151] ont utilisé le processus de GHOE comme une sonde pour étudier la structure et la dynamique de la molécule de  $SF_6$ . Pour cela, la caractérisation du train d'impulsions attosecondes obtenu par GHOE dans un gaz de  $SF_6$  a été faite à l'aide de la technique RABBIT, où l'intensité et la phase spectrale ont été mesurées. Ils ont observé un maximum de signal pour H13 ainsi qu'un minimum de signal à H17. Ce minimum était accompagné d'une distorsion significative de la phase spectrale. De plus, les temps d'émission mesurés dans  $SF_6$  étaient globalement décalés de 150 as par rapport à ceux mesurés dans le gaz d'argon de référence.

Deux interprétations possibles des observations effectuées ont été approfondies théoriquement. La première est associée à la diffusion multicentre du paquet d'ondes électronique associé à la structure octaédrique de  $SF_6$ . Ce modèle est une extension du modèle à deux centres développé par Lein et al. [130] et permet de mettre en évidence l'effet de la structure de la molécule sur le processus de GHOE (interférences structurales dans le canal X).

La seconde interprétation est associée à la participation de plusieurs canaux d'ionisation au processus de GHOE menant à des interférences dynamiques. Les deux interprétations mènent à un minimum spectral pour H17 mais seule

le modèle d'interférences dynamiques a pu reproduire fidèlement les résultats expérimentaux, en particulier l'évolution de la phase et des temps d'émission. De plus, ces simulations multi-canaux montrent que les principaux canaux participant à la GHOE correspondent à la HOMO-3 (C), HOMO-1 (A) et HOMO-2 (B).

Une autre étude très poussée de la GHOE dans  $SF_6$  a été faite par Ferré et al. [61]. La contribution des différents canaux d'ionisation pour les différentes étapes du processus de GHOE a été étudiée. La méthode CRATI (Channel-resolved Above-Threshold Ionization) combinée à des calculs de sections efficace d'ionisation tunnel a montré que 4 orbitales pouvaient contribuer au processus de GHOE : il s'agit des canaux X, A, B et C, avec une contribution majoritaire des canaux A et C, canaux associés respectivement à la résonance d'autoionisation et de forme.

Des mesures expérimentales du spectre harmonique combinées à un modèle simple de génération d'harmoniques montrent que le minimum observé pour H17 est lié à une transition des canaux d'ionisation dominants dans le mécanisme de génération du canal A pour les ordres faibles (H13-H17) vers le canal C pour les harmoniques au dessus de H17.

Associé à ça, une mesure de l'état de polarisation pour les différents ordres harmoniques a été effectuée. Les harmoniques ont été produites à partir d'un champ IR à 800nm avec une ellipticité  $\epsilon_{IR} = \pm 20\%$  et ont été caractérisées par polarimétrie optique. Le dispositif utilisé était le suivant : une lame quart d'onde fixe (axes neutres placés verticalement/horizontalement) est placée après une première lame demi-onde, qui est tournée de telle sorte à varier la direction de polarisation du champ IR avant passage dans la  $\lambda/4$ . Cela a l'avantage, après passage dans la  $\lambda/4$ , de produire une ellipse de polarisation IR avec l'axe majeur placé verticalement. Une deuxième  $\lambda/2$  est placée après la  $\lambda/4$  et servira pour les lois de Malus. Leur polariseur est composé de trois miroirs en or placés à  $75^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $75^\circ$  d'angle d'incidence, suivis d'un réseau XUV et d'un système d'imagerie. À l'aide de ce dispositif, ils ont pu mesurer une forte modification de la direction de l'ellipse de polarisation en fonction de l'ordre harmonique, qui varie de  $-10^\circ$  pour H13 à  $+35^\circ$  pour l'harmonique 17 avant de rediminuer pour les ordres plus élevés en se rapprochant progressivement de la verticale ( $0^\circ$ ). Les directions d'ellipse XUV mesurées en générant les harmoniques avec  $+20\%$  et  $-20\%$  d'ellipticité IR présentent des comportements parfaitement opposés. L'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  XUV associée est elle aussi très importante pour les différents ordres harmoniques observés. Autour de la position de la résonance de forme dans le canal A qui domine l'émission pour H13-H17, une ellipticité apparente de 80% a été mesurée pour H15 ( $\epsilon_{app} = 60\%$  pour H13 et H17, puis chute à 40% au delà). Un modèle de la GHOE près d'une résonance de forme a été proposé, montrant que la composante perpendiculaire du dipôle est fortement augmentée, menant potentiellement à une forte ellipticité.

Ici, nous proposons une mesure complète de l'état de polarisation des harmoniques produites dans  $SF_6$  à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement, à l'aide de la polarimétrie moléculaire, où on cherchera, tout comme pour  $N_2$ , à déterminer l'ellipticité vraie (amplitude et signe), l'orientation de l'ellipse XUV générée pour chaque harmonique et le cas échéant, la valeur du taux de dépolarisation. Le dispositif expérimental, similaire à celui utilisé pour la caractérisation de l'état de polarisation de l'émission harmonique provenant de la GHOE de  $N_2$  aligné, est présenté 4.32. On se concentrera notamment sur l'étude de l'état de polarisation des harmoniques issues d'un champ IR de génération polarisé elliptiquement à  $-10\%$  et  $\pm 20\%$ . Tous les paramètres extraits des différentes expériences seront exprimés dans le référentiel du champ IR générateur, c'est à dire corrigés du changement de direction induit par la lame quart d'onde afin de ramener l'axe principal suivant la verticale, ce qui dans les cas étudiés, correspond à des corrections de  $\alpha = \pm 12^\circ$  ( $\epsilon_{IR} = \mp 20\%$ ) et  $\alpha = +6^\circ$  ( $\epsilon_{IR} = -10\%$ ). Pour cela, une matrice de rotation est appliquée aux vecteurs de Stokes mesurés, tel que défini Eq. 2.44. De cette manière, nous pourrons comparer directement nos résultats avec ceux obtenus par Ferré et al. [61].

Un spectre harmonique résolu spectro-spatialement est présenté Figure 4.33. Ce spectre présente bien les caractéristiques décrites précédemment : un maximum de signal pour H13 et un minimum pour H17.

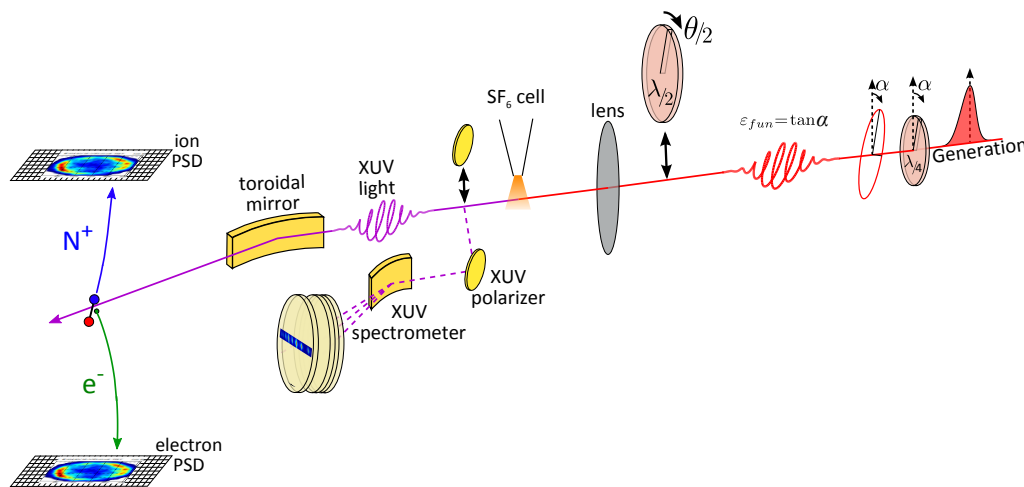


FIGURE 4.32 – Dispositif expérimental utilisé pour caractériser l'état de polarisation des harmoniques par polarimétrie optique et polarimétrie moléculaire. La partie caractérisation de l'état de polarisation est la même que celle détaillée Figure 4.3. Ici, seul le faisceau de génération est utilisé. Ce dernier passe à travers une lame quart-d'onde permettant de modifier l'ellipticité du champ IR, ainsi que la direction de l'axe majeure de l'ellipse. L'ellipticité IR obtenue est définie par  $\epsilon_{IR} = \tan \alpha$ . L'éclairement du champ IR au foyer a été estimé à  $I = 1.4 \times 10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ .

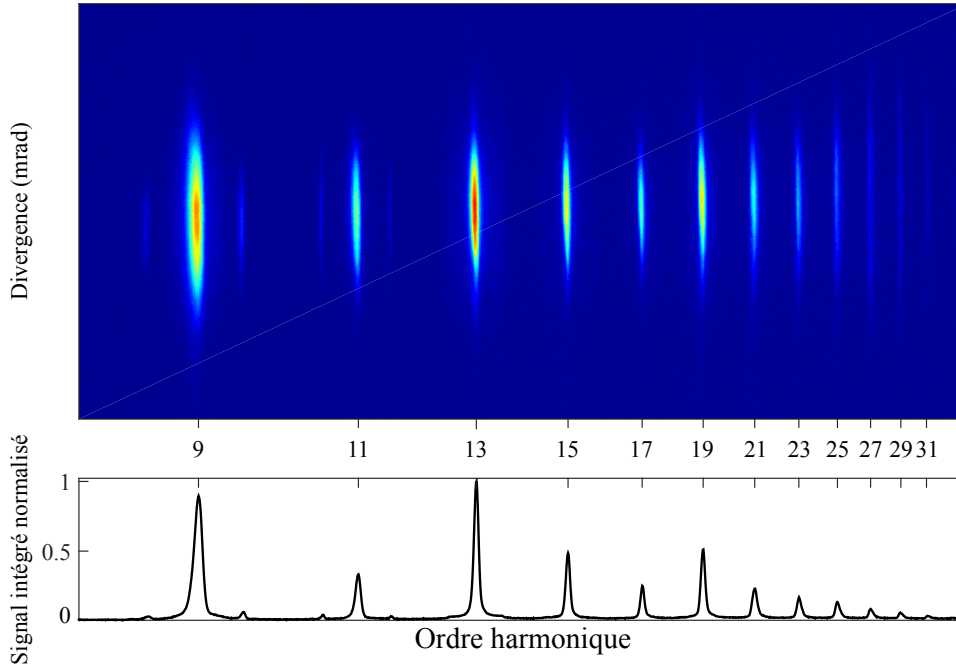


FIGURE 4.33 – Spectre harmonique résolu spectro-spatialement et spectre intégré spatialement obtenus par GHOE dans un gaz de  $SF_6$  à partir d'un champ générateur IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$ .

#### 4.2.2 Résultats

La structure de cette sous-section est la même que celle de la Section 4.1.2 : on présentera les résultats obtenus par **PO** où on effectuera une comparaison avec les résultats obtenus dans Ferré et al. [61]. Les mesures par **PM** seront présentées dans un deuxième temps. On finira la présentation des résultats avec la combinaison **PO/PM** ainsi que la combinaison **PM NO** et *He*. Toutes les valeurs extraites sont résumées dans des tableaux en annexe D.

#### Polarimétrie optique

Les directions d'ellipses ainsi que l'ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  résolues spectro-spatialement pour les différentes ellipticités IR sont présentées Figure 4.34 ( $\epsilon_{IR} = -20\%$ ), 4.35 ( $\epsilon_{IR} = -10\%$ ) et 4.36 ( $\epsilon_{IR} = +20\%$ ). Aucune structure spatio-spectrale particulière n'est révélée ici, où seules les trajectoires courtes sont présentes. Pour la suite, on présentera uniquement les résultats correspondant à une intégration  $0.5FWHM$  des harmoniques. La Figure 4.37 présente les paramètres de Stokes normalisés  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3^{app}$  en fonction de l'ordre harmonique (H9 à H31), pour les 3 ellipticités IR utilisées. Le signe de  $\tilde{S}_1$  est inchangé quand on passe de  $\epsilon_{IR} = -20\%$  à  $\epsilon_{IR} = +20\%$  et les valeurs sont comparables. La valeur de  $\tilde{S}_1$  dans le cas  $\epsilon_{IR} = -10\%$  est plus proche de -1, montrant que l'ellipse est principalement orientée à des angles



faibles ( $\leq 10^\circ$ ) par rapport à la verticale. Pour  $\tilde{S}_2$ , les cas  $\epsilon_{IR} = -20\%$  et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  présentent une symétrie quasiment parfaite, comme attendu. Enfin, La Figure 4.37 (c) permet d'observer une valeur importante de  $\tilde{S}_3^{app}$  pour les ordres 13 à 17, puis une forte diminution, en accord avec les résultats de FerréA. et al. [62].

Enfin, la Figure 4.38 présente la direction de l'ellipse de polarisation XUV ainsi que l'ellipticité apparente pour les ordres H9 à H31, pour les différentes ellipticités IR. Une comparaison est faite avec les résultats extraits de Ferré et al. [61] et FerréA. et al. [62] pour le cas  $\epsilon_{IR} = +20\%$ . Un assez bon accord est constaté, avec  $\psi_{\epsilon=+20\%} = +35^\circ$  pour H17 contre  $30^\circ$  dans Ferré et al. [61]. Nos angles sont en moyenne  $10^\circ$  plus élevés que dans leur cas. L'accord sur la mesure de l'ellipticité est bon pour H13 et H17, mais se détériore pour H15, puisque nous mesurons une ellipticité  $\epsilon_{app,\epsilon_{IR}=+20\%} = 65\%$  alors que Ferré et al. mesurent  $\epsilon_{app,\epsilon_{IR}=+20\%} = 80\%$ , ainsi que pour les ordres supérieurs à H19 où nous mesurons des valeurs inférieures de  $\approx 0.17$ . À partir de H23, l'ellipticité apparente mesurée augmente de manière importante ce qui est probablement dû au faible rapport signal sur bruit. Le fait qu'aucune barre d'erreur n'ait pu être extraite des mesures de Ferré et al. limite la comparaison. On conclura simplement qu'autour de la résonance, les résultats mesurés sont équivalents, mais montrent une légère différence pour H15.

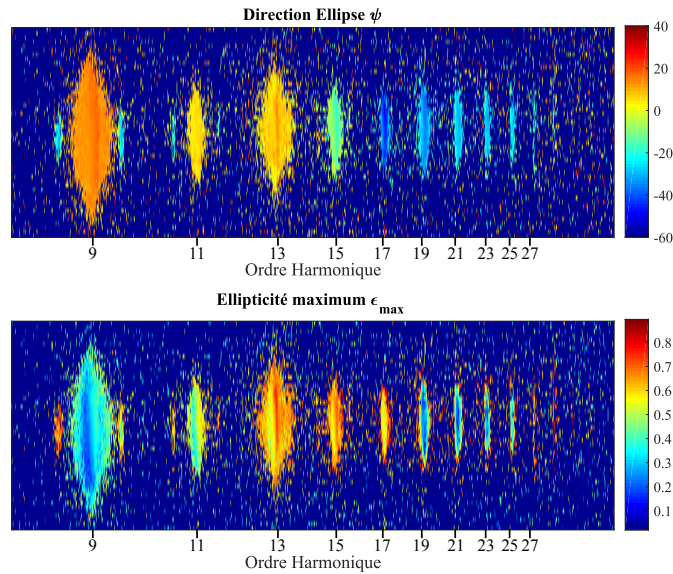


FIGURE 4.34 – Direction de l'ellipse et ellipticité apparente résolues spectrospatialement pour les harmoniques générées à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$ .

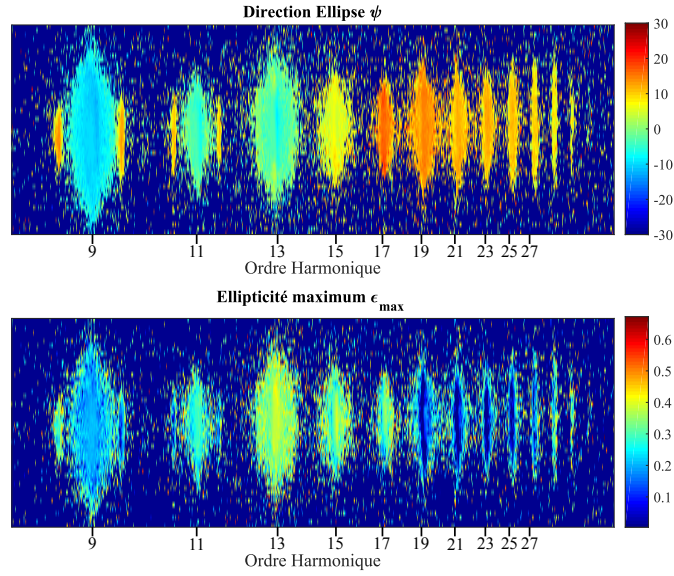


FIGURE 4.35 – Direction de l'ellipse et ellipticité apparente résolues spectrospatialement pour les harmoniques générées à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -10\%$ .

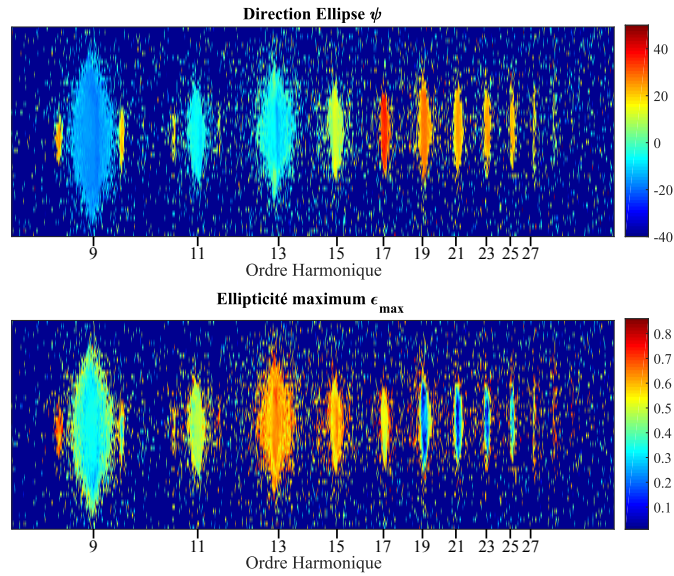


FIGURE 4.36 – Direction de l'ellipse et ellipticité apparente résolues spectrospatialement pour les harmoniques générées à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = +20\%$ .

### Polarimétrie moléculaire

Ici, la PM a permis d'extraire l'information sur l'état de polarisation des harmoniques H15 à H21. Les paramètres de Stokes  $\tilde{S}_i (i = 1, 2, 3)$ , la direction de l'ellipse,

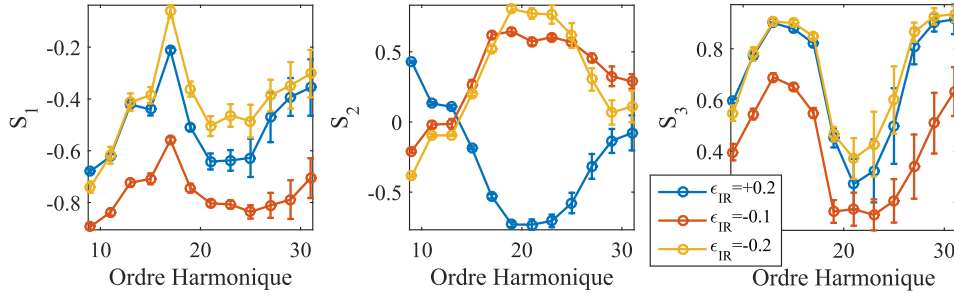


FIGURE 4.37 – Paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$ ,  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3^{app}$  pour les harmoniques 9 à 31 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu), et mesurées par **PO**.

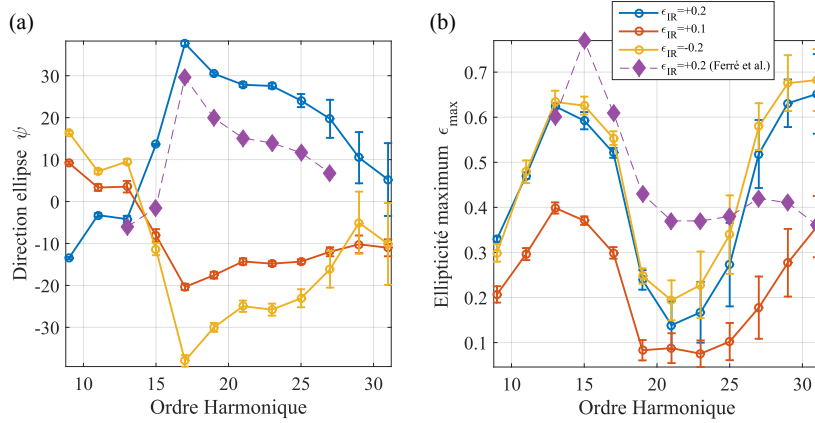


FIGURE 4.38 – Direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  et ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  pour les harmoniques 9 à 31 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu), et mesurées par **PO**. Une comparaison avec Ferré et al. [61] est effectuée et montre un bon accord (violet).

l'ellipticité apparente, l'ellipticité vraie et le degré de dépolarisation mesurés pour ces ordres harmoniques avant miroir torique (après application de la matrice inverse obtenue via caractérisation de la ligne optique) sont présentés Tableau D.2.2 et résumés Figure 4.39.

Les valeurs de  $\tilde{S}_2$  et de  $\tilde{S}_3$  (Figure 4.39 (b) et (c)) pour les cas  $\epsilon_{IR} = \pm 20\%$  sont (aux barres d'erreurs près) symétriques par rapport à l'origine, permettant de montrer la cohérence des mesures effectuées. Les valeurs mesurées pour  $\tilde{S}_3$ , de l'ordre de 0.65 pour H15 et H17 confirment l'existence d'une forte ellipticité vraie du rayonnement harmonique. Les valeurs de  $\tilde{S}_1$  de même signe pour les deux ellipticités  $\epsilon_{IR} = \pm 20\%$  présentent des écarts plus notables, de l'ordre de  $\Delta\tilde{S}_1 \approx 0.25$  pour H15 et H17 et  $\Delta\tilde{S}_1 \approx 0.10$  pour H19 et H21, écart comparable aux incertitudes statistiques de la mesure. Des mesures ont été effectuées en parallèle sur la PI de l'hélium pour

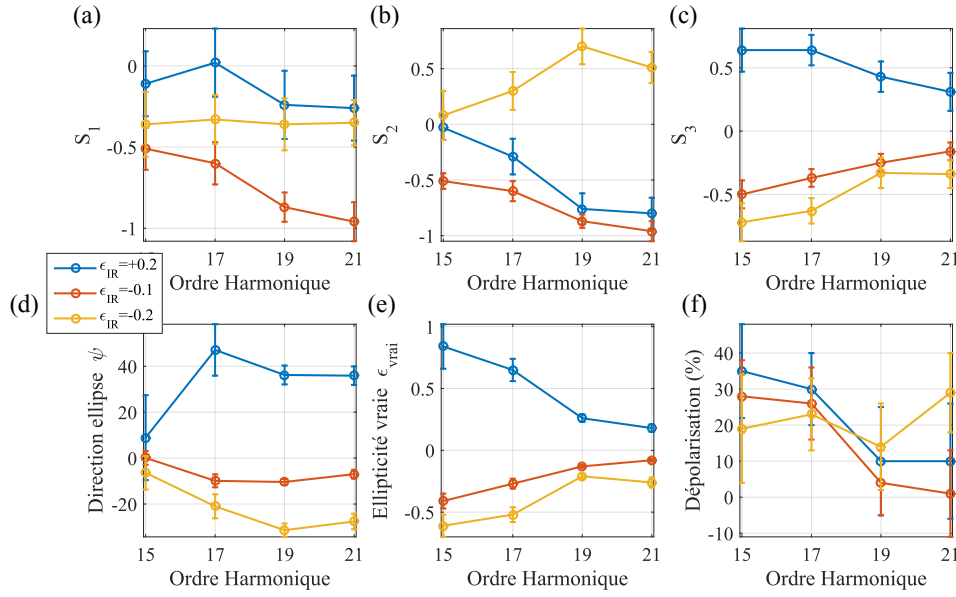


FIGURE 4.39 – Paramètres de Stokes (a-c), direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  (d), ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  (e) et taux de dépolarisation (f) pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu) et mesurées par **PM**.

affiner la mesure de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  (cf. Chap. 2). Ces différences se retrouvent sur la direction de l'ellipse  $\psi$  (Figure 4.39 (d)), qui présente une asymétrie significative, pour H15 et H17 notamment. D'après les résultats de **PO**, on s'attend à une forte modification de la direction de polarisation pour H17. C'est le cas pour  $\epsilon_{IR} = +20\%$  ( $\psi_{H17} = +45^\circ$ ), mais pas pour  $\epsilon_{IR} = -20\%$ , où la valeur la plus importante (en valeur absolue) est obtenue pour H19 ( $\psi_{H19} = -31.4^\circ$ ). L'asymétrie observée pour  $\tilde{S}_1$  a aussi des répercussions sur la valeur de  $\epsilon_{vrai}$  (Figure 4.39 (e)). Dans ces conditions, on mesure une ellipticité XUV vraie maximale pour H15  $\epsilon_{vrai,H15} = 0.84 \pm 0.18$  pour le cas  $\epsilon_{IR} = +20\%$  et  $\epsilon_{vrai,H15} = -0.61 \pm 0.09$  pour le cas  $\epsilon_{IR} = -20\%$ . Il faut noter ici que, du fait du caractère fortement dynamique des paramètres caractérisant la polarisation du rayonnement HHG induit dans  $SF_6$ , notamment dans la région associée aux harmoniques H15-H19, une modification de l'ordre du degré dans le positionnement des lames demi-onde et quart d'onde utilisées, a une influence significative sur l'état du rayonnement émis. La qualité et la stabilité des éléments optiques est aussi un aspect à prendre en compte dans la précision de ces résultats. Enfin, un fort taux de dépolarisation est observé pour H15 et H17, de l'ordre de 35% suivi d'une forte diminution pour H19 et H21, où un taux de dépolarisation de l'ordre de 10% est obtenu.

L'ensemble des paramètres mesurés pour  $\epsilon_{IR} = -10\%$  évoluent de la même manière que le cas  $\epsilon_{IR} = -20\%$ , avec bien entendu, des valeurs plus faibles de  $\tilde{S}_3$ ,  $\psi$  et  $\epsilon$ . Cependant, le taux de dépolarisation mesuré est compris entre les cas  $\epsilon_{IR} = \pm 20\%$

pour H15 et H17.

Pour un souci de lisibilité, la comparaison avec la **PO** n'a pas été faite directement sur la Figure 4.39, mais on observera, via la Figure 4.37, que quantitativement, l'accord est plutôt bon pour  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ ; pour  $\tilde{S}_1$  l'accord reste bon dans le cas  $\epsilon_{IR} = +20\%$  mais se détériore pour  $\epsilon_{IR} = -20\%$ . On propose, une nouvelle fois, de combiner les différents sets de données obtenus au cours de cette expérience, en combinant d'abord les résultats de **PO** et **PM**, puis en combinant les résultats obtenus par **PM** : *NO* et **PM** : *He*.

### Combinaison des résultats de polarimétrie moléculaire avec ceux de polarimétrie optique

Pour la méthode, voir Section 4.1.2. Les résultats seront présentés de la même manière que la section précédente : un tableau (Table D.2.3) permettant de voir en détails les valeurs obtenues et une figure (Fig. 4.40) résumant le tout.

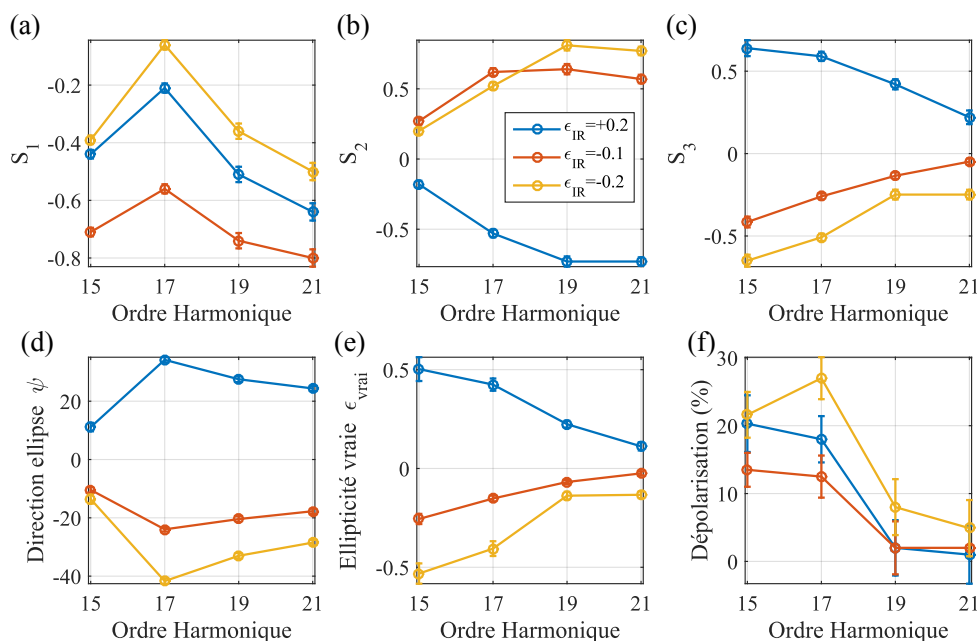


FIGURE 4.40 – Paramètres de Stokes (a-c), direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  (d), ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  (e) et apparente  $\epsilon_{app.}$  et taux de dépolarisation (f) pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu), obtenus par combinaison des mesures effectuées par **PO** et **PM**.

Les Figures 4.40 (a) et (b) correspondent aux valeurs obtenues par **PO**. La Figure 4.40 (c) correspond aux valeurs mesurées par **PM** et combinées aux valeurs **PO** pour obtenir le  $\tilde{S}_3$  avant miroir. On constate que les valeurs de  $\tilde{S}_3$  ne sont pas modifiées de manière significative par rapport à celles obtenues par **PM** (4.39 (c)).

L'évolution de la direction de l'ellipse XUV correspond à celle obtenue par **PO**. L'ellipticité vraie ( $e$ ) a des valeurs plus faibles que pour les mesures **PM** seules, mais on retrouve désormais la symétrie par rapport à l'origine pour les cas  $\epsilon_{IR} = \pm 20\%$ . La dépolarisation ( $f$ ) est également plus faible et atteint des valeurs comprises entre 15 et 20% pour H15 et H17 et une dépolarisation quasi nulle pour les ordres H19 et H21.

### Combinaison des mesures de polarimétrie moléculaire

Ici, on présente les résultats obtenus par combinaison des paramètres de Stokes obtenus par **PM** à partir de la réaction de PID de *NO* avec ceux obtenus par **PM** à partir de la réaction de photoionisation simple de *He*. Les valeurs des paramètres  $\tilde{S}'_1$  et  $\tilde{S}'_2$  sont prises aux résultats de *He* et  $\tilde{S}'_3$  est pris à ceux obtenus dans *NO*.

On présentera ici les résultats obtenus pour une ellipticité IR  $\epsilon_{IR} = +20\%$ . Les valeurs obtenues sont présentées Tableau D.2.4. Une comparaison avec la combinaison **PM/PO** est donnée Figure 4.41.

Les valeurs sont en plutôt bon accord, notamment pour  $\tilde{S}_2$  et  $\tilde{S}_3$ , mais on retrouve un décalage global  $\Delta\tilde{S}_1 = 0.2$  observé Figure 4.41 (a), le résultat de la PI de l'hélium étant comparable à celui déduite des mesures de PID de *NO*. Cela entraîne également un décalage des valeurs de  $\psi$  entre les deux méthodes, de l'ordre de  $10^\circ$ . Cela dit, les deux méthodes montrent des résultats très satisfaisants pour l'ellipticité vraie et le degré de dépolarisation, avec des différences inférieures à 10%.

### 4.2.3 Conclusions de l'étude de $SF_6$

La GHOE dans un gaz de  $SF_6$  à l'aide d'un champ IR polarisé elliptiquement permet donc de produire des harmoniques polarisées elliptiquement. En utilisant un champ IR d'ellipticité 20%, nous avons mesuré une valeur de l'ellipticité vraie de l'ordre de 55% pour H15 et 45% pour H17 en se basant sur les résultats combinant **PO** et **PM**. Les valeurs d'ellipticités mesurées par **PM** seule sont encore plus élevées (80% pour H15 et 60% pour H17) et comparables à celles obtenues par Ferré et al. Nous avons également déterminé le signe de l'ellipticité, dont l'interprétation nécessitera une étude théorique. Enfin, nos mesures ont permis de mettre en avant un taux de dépolarisation significatif, estimé entre 10 et 25% en fonction de l'ordre harmonique et de la technique utilisée. Des analyses supplémentaires plus poussées sont en cours pour tenter de comprendre les différences entre **PM** et **PO**.

Comment pouvons nous interpréter ces résultats ? Les fortes ellipticités de H15 et H17 ont été associées par Ferré et al. [61] à l'influence de la résonance de forme dans le canal A qui domine l'émission de  $SF_6$  à ces énergies (résonance large centrée à 24 eV donc près de H15). Leurs simulations basées sur un potentiel modèle ont montré que, dans le processus de GHOE, la résonance de forme structure géo-

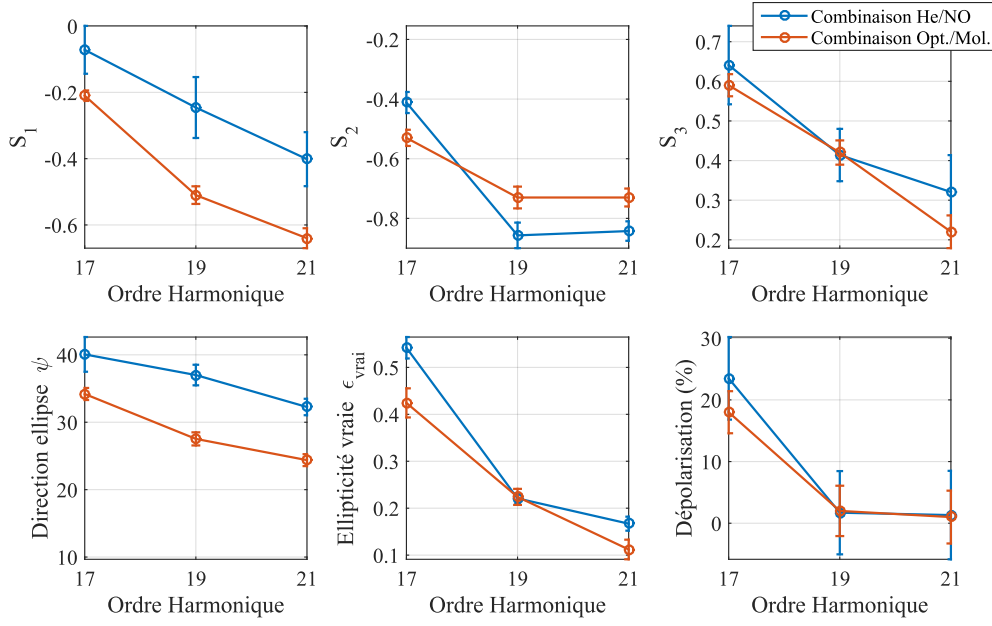


FIGURE 4.41 – Paramètres de Stokes (a-c), direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  (d), ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  (e) et taux de dépolarisation (f) pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = +20\%$ , obtenus par combinaison des résultats obtenus par **PM** dans *NO* et dans *He* (bleu) et de **PM+PO** (rouge)

métriquement le paquet d'onde électronique pendant son trajet de retour vers le cœur ionique. Les composantes perpendiculaires du paquet d'ondes électronique, et subséquemment du champ harmonique rayonné, sont fortement augmentées, favorisant une ellipticité élevée (FerréA. et al. [62], voir Supp. Mat.).

Quelles pourraient être les causes de la dépolarisation ? Tout d'abord, les effets reliés à une résonance sont intrinsèquement dépendants de l'écart spectral par rapport à l'énergie de la résonance. C'est ainsi que les simulations de FerréA. et al. [62] prévoient des variations significatives de l'ellipticité à l'intérieur de la bande spectrale de l'harmonique résonnante. De plus, l'analyse spatio-spectrale des données de **PO** obtenues lors de la thèse de Amélie Ferré au CELIA-Bordeaux (Ferré [59]), ont révélé que la direction de l'ellipse de H15 montre de fortes variations spectrales et change de signe à l'intérieur même de l'harmonique. Ces fortes variations de direction (et possiblement d'ellipticité, non encore observé) et donc, d'états de polarisations suivant la dimension spectrale au sein d'une harmonique, créées dans le domaine temporel une impulsion contenant différents états de polarisation en fonction du temps. Les techniques de **PO** et **PM** intègrent temporellement le signal, faisant donc apparaître une dépolarisation de l'émission. L'origine physique de ces variations de l'état de polarisation est d'une part la variation spectrale du module de la composante perpendiculaire mentionnée ci-dessus, et d'autre part,



une possible variation de la phase relative des deux composantes de polarisation. En effet, la résonance induit une forte variation spectrale de la phase de l'émission harmonique, comme l'ont montré les mesures RABBIT en polarisation linéaire de Manschwetus et al. [151] et Ferré et al. [61]. Il est probable qu'en polarisation elliptique, ces variations soient différentes pour les deux composantes du dipôle, même si cela n'a pas encore été discuté dans la littérature. Enfin, une dernière cause de dépolarisation serait la différente dépendance en intensité laser de la phase des deux composantes du dipôle harmonique, comme prédit par Antoine et al. [5] dans les gaz rares. Une dépolarisation atteignant 10% pour  $\epsilon_{IR} = 0.2$  a été simulée. Notons que ces effets pourraient être décuplés près d'une résonance dû au Stark shift de la position de la résonance par l'intensité laser.

En conclusion, la présence de la résonance induit à la fois une forte ellipticité et une dépolarisation significative, qui toutes deux chutent à des valeurs plus "standards" dès qu'on s'éloigne de la résonance.

## 4.3 Génération à 2 couleurs en polarisation circulaire

### 4.3.1 État de l'art

La dernière méthode de génération d'harmoniques d'ordre élevé de polarisation elliptique et/ou circulaire consiste à utiliser deux champs de longueurs d'onde commensurables (typiquement  $800nm + 400nm$ ), les deux avec une polarisation circulaire de signe opposé (exemple : champ à  $800nm$  polarisé circulaire droit et champ à  $400nm$  polarisé circulaire gauche). La somme de ces deux champs prend la forme d'une courbe de Lissajous telle que présentée Figure 4.42 (a). Sur cette courbe, on voit trois maxima du champ total, dont les directions de polarisation sont décalées de  $120^\circ$ .

Dans le domaine spectral, de par la géométrie du problème, il a été montré que la conservation du moment angulaire de spin (Spin Angular Momentum, SAM) au cours du processus de GHOE impose i) que les harmoniques  $3q$  (H12, H15, H18...) ne peuvent exister, et ii) que les harmoniques  $3q \pm 1$ , correspondant à l'absorption de  $q$  photon à  $400nm$  et  $q \pm 1$  photons à  $800nm$ , ont une ellipticité correspondant à celle du  $800nm$  pour les harmoniques  $3q + 1$  et celle du  $400nm$  pour les  $3q - 1$  (Becker et al. [17]) (voir Figure 4.42 (b)). En effet, l'hélicité d'une harmonique est donnée par le nombre relatif de photons absorbés à  $800nm$  et  $400nm$ . Prenons l'exemple de H16 : le cas le plus probable est associé à l'absorption de 5 photons à  $400nm$  et 6 photons à  $800nm$ . Chaque photon a un SAM de  $\pm 1$ , la "somme" des SAM correspondra alors à celui du  $800nm$ . Cette méthode a le potentiel de produire efficacement un champ harmonique de polarisation circulaire et a de plus l'avantage de ne reposer sur aucun autre effet que celui associé aux champs utilisés, à la différence des études précédentes ( $N_2$  et  $SF_6$ ) qui reposent sur les propriétés de la molécule étudiée.

Dans le domaine temporel, cela induira l'émission de 3 bursts attosecondes au cours d'un cycle optique, avec des polarisations linéaires dont les orientations sont



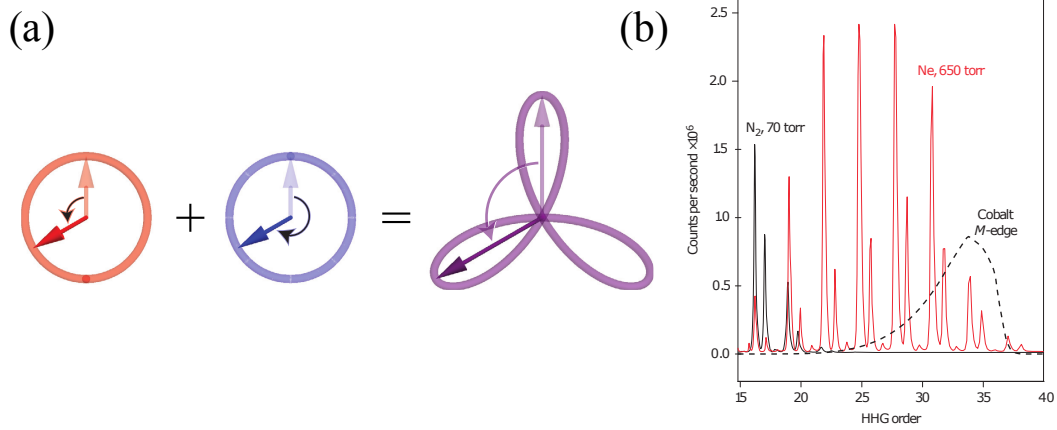


FIGURE 4.42 – (a) Principe de la méthode : un champ de pulsation  $\omega$  (ici, 800nm) de polarisation circulaire gauche et un second champ de pulsation  $2\omega$  de polarisation circulaire droite sont sommés pour former la courbe de Lissajous (violet), composée de 3 maximums, dans des directions décalées de  $120^\circ$ . Ce champ total participe ensuite au processus de génération d'harmoniques, permettant d'observer les spectres en (b). Le spectre rouge est obtenu par génération dans le Néon et le spectre noir par génération dans  $N_2$ . Ces Figures sont extraites de Kfir et al. [112].

décalées de  $120^\circ$ . On peut s'en convaincre facilement. Le champ harmonique total est composé des harmoniques 4 à  $3q_{max} + 1$ . On ne considère pas les harmoniques 1 et 2, car elles correspondent au champ total de génération. L'expression des composantes  $x$  et  $y$  du champ dans le domaine temporel peut s'écrire comme :

$$\begin{cases} E_x(q_{max}, t) = \sum_{q=1}^{q_{max}} e^{i(3q+1)\omega_0 t} + \sum_{q=2}^{q_{max}} e^{i(3q-1)\omega_0 t} \\ E_y(q_{max}, t) = \sum_{q=1}^{q_{max}} e^{i(3q+1)\omega_0 t + i\pi/2} + \sum_{q=2}^{q_{max}} e^{i(3q-1)\omega_0 t - i\pi/2} \end{cases} \quad (4.24)$$

où on suppose que l'amplitude de chaque composante est identique, *i.e*  $A_q = A = 1$  et que les différents ordres harmoniques sont en phase (pas de chirp atto), par souci de simplicité. En sortant le terme  $q = 1$  de la somme des termes de fréquences  $3q + 1$ , on simplifie l'équation 4.24, qui devient :

$$\begin{cases} E_x(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t} + (e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}) \sum_{q=2}^{q_{max}} e^{i3q\omega_0 t} \\ E_y(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t + i\pi/2} + (e^{i\omega_0 t + \pi/2} + e^{-i\omega_0 t - \pi/2}) \sum_{q=2}^{q_{max}} e^{i3q\omega_0 t} \end{cases} \quad (4.25)$$

On retrouve alors la somme d'une série géométrique de raison  $e^{i3\omega_0 t}$  :

$$\begin{cases} E_x(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t} + 2 \cos(\omega_0 t) e^{i6\omega_0 t} \left( \frac{1 - e^{i3(q_{max}-1)\omega_0 t}}{1 - e^{i3\omega_0 t}} \right) \\ E_y(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t + i\pi/2} + 2 \sin(\omega_0 t) e^{i6\omega_0 t} \left( \frac{1 - e^{i3(q_{max}-1)\omega_0 t}}{1 - e^{i3\omega_0 t}} \right) \end{cases} \quad (4.26)$$

Après réécriture, on obtient alors l'expression finale :

$$\begin{cases} E_x(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t} + 2 \cos(\omega_0 t) e^{i6\omega_0 t} e^{i\frac{3}{2}(q_{max}-2)\omega_0 t} \left( \frac{\sin(\frac{3}{2}(q_{max}-1)\omega_0 t)}{\sin(\frac{3}{2}\omega_0 t)} \right) \\ E_y(q_{max}, t) = e^{i4\omega_0 t + i\pi/2} + 2 \sin(\omega_0 t) e^{i6\omega_0 t} e^{i\frac{3}{2}(q_{max}-2)\omega_0 t} \left( \frac{\sin(\frac{3}{2}(q_{max}-1)\omega_0 t)}{\sin(\frac{3}{2}\omega_0 t)} \right) \end{cases} \quad (4.27)$$

La somme  $|E_x|^2 + |E_y|^2$ , ainsi que la courbe de Lissajous de la partie réelle du champ harmonique total sont présentées Figure 4.43, en prenant  $q_{max} = 24$ . On retrouve bien les 3 bursts attosecondes précédemment cités, espacés de  $T_0/3 = 0.89 fs$  à  $800 nm$ . De plus, la courbe de Lissajous du champ harmonique total montre bien que ces bursts attosecondes sont émis dans des directions de polarisation décalées de  $120^\circ$ , avec une polarisation quasi linéaire.

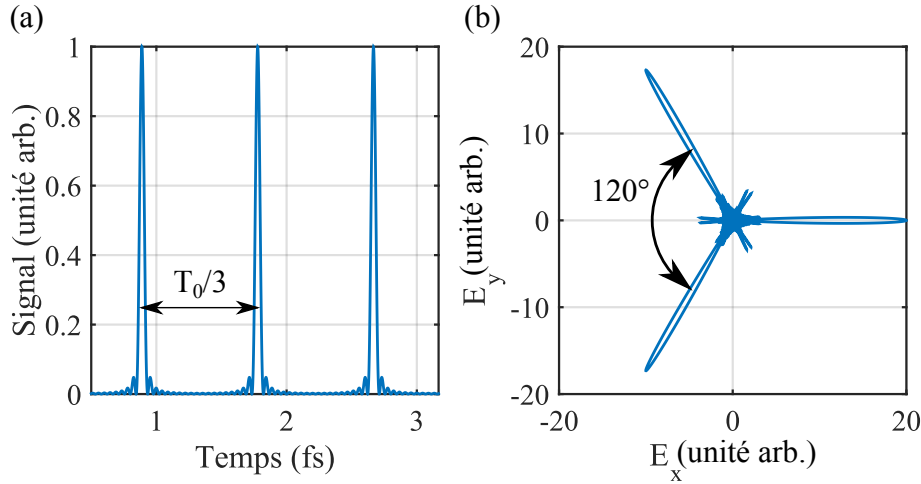


FIGURE 4.43 – (a) Évolution de  $|E_x|^2 + |E_y|^2$  en fonction du temps. (b) Courbe de Lissajous de la partie réelle du champ harmonique total. Ces résultats sont obtenus en considérant un champ fondamental de longueurs d'onde  $800 nm$  et  $400 nm$  et  $q_{max} = 24$ , pour une période du fondamental, soit  $T_0 = 2.66 fs$ .

Cette méthode a été initialement proposée par Eichmann et al. [56] en 1995, avec les premières expériences et simulations de GHOE à partir de ce type de mélange à deux couleurs. Un modèle complet de génération d'harmoniques à deux couleurs prenant en compte l'effet de la polarisation a été développé par Long et al. [140]. Dans ce modèle, plusieurs cas sont développés : mélange à deux couleurs

(commensurables et incommensurables) de champs polarisés linéairement (parallèlement et orthogonalement) mais aussi de champs polarisés circulairement contre-rotativement. Cependant, si ces premiers travaux ont révélé la structure particulière du spectre harmonique et montré que l'efficacité de génération pouvait être élevée, aucune simulations/mesures de l'état de polarisation n'ont été faites. Il faudra attendre 2000 avec les travaux de Milošević et al. [159] pour une étude théorique approfondie dans le cadre de SFA et des équations du point-selle. Ces simulations ont permis d'extraire l'état de polarisation des différents ordres harmoniques, qui est complètement circulaire, lorsqu'on utilise des champs de génération eux aussi parfaitement circulaires. Cependant, si un des champs de génération n'est pas parfaitement circulaire, on obtient des harmoniques polarisées elliptiquement. Enfin, grâce à ce modèle, l'obtention des trajectoires électronique dans le champ à 2 couleurs a permis de comprendre à la fois l'efficacité du processus de génération et la polarisation linéaire des impulsions attosecondes émises chaque  $T/3$ .

Il faudra attendre encore 15 ans avant la publication de nouveaux résultats expérimentaux. Fleischer et al. [63] ont produit des harmoniques à partir de la combinaison de champs de fréquences légèrement décalées de la condition  $\omega + 2\omega$  et de polarisations circulaires contre-rotatives. La conservation du SAM a ainsi pu être mise en évidence. Par ailleurs, ils ont effectué la mesure de l'état de polarisation des harmoniques à l'aide d'un dispositif de polarimétrie optique sans déphaseur (accès uniquement à  $\epsilon_{app.}$ ). Il s'agissait d'un analyseur tournant à 3 miroirs placé entre le jet de gaz de génération et le spectromètre XUV de détection. Ces mesures ont révélé une ellipticité apparente  $\epsilon_{app.}$  élevée pour tous les ordres générés mais sans pouvoir distinguer la partie polarisée de la dépolarisée. Une mesure faite en tournant la lame  $\lambda/4$  du 800nm de quelques degrés par rapport à  $45^\circ$  a montré un  $\epsilon_{app.}$  nettement plus faible. Ces mesures sont comparées à un modèle TDSE 3D développé par leur soin, montrant un très bon accord avec l'expérience. Ils en concluent que l'on pourrait contrôler continuellement la polarisation harmonique depuis circulaire jusqu'à linéaire simplement en tournant la  $\lambda/4$ .

L'accord de phase dans ces conditions a été étudié par Kfir et al. [112]. Ils ont également fourni la première application de ce dispositif à la mesure du dichroïsme circulaire magnétique (XMCD, X-ray Magnetic Circular Dichroism) du Cobalt. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur synchrotron (Valencia et al. [238]), grâce à des sources parfaitement circulaire dans l'XUV. Cette comparaison a permis une mesure différentielle de l'ellipticité des harmoniques, montrant que cette dernière vaut 1 pour les harmoniques  $3q + 1$ , mais ne vaut que 0.2 pour les harmoniques  $3q - 1$ . Cette asymétrie est associée au fait que le champ électrique total induit des courants de rotation électronique au sein des atomes, influençant le processus de GHOE.

Enfin, Milošević [160] a examiné la structure temporelle associée aux spectres harmoniques obtenus dans ces conditions de génération. Il montre que la polarisation de l'impulsion dans le domaine temporelle dépend de l'état fondamental

dans lequel se trouve initialement l'électron. S'il se trouve dans un état  $s$  ( $He$  par exemple), la polarisation des impulsions XUV générées est quasi-linéaire, avec 3 orientations différentes par cycle. Cependant, dans le cas d'un électron initialement dans un état  $p$  ( $Ar, Ne, \dots$ ) la polarisation des impulsions est quasi-circulaire du fait de la forte différence d'intensité des harmoniques  $3q + 1$  et  $3q - 1$ .

#### 4.3.2 Résultats

Dans cette dernière section, on propose de se replacer dans les conditions expérimentales de Fleischer et al. [63] et Kfir et al. [112], afin de mesurer complètement l'état de polarisation des harmoniques ainsi produites et déterminer si ce dispositif est source de dépolarisation. Un schéma expérimental du dispositif utilisé ainsi qu'un spectre harmonique sont présentés Figure 4.44 et Figure 4.45. Le spectre montre que nous retrouvons des conditions où les ordres  $3q$  sont fortement atténués ; par ailleurs une dissymétrie entre l'efficacité des ordres  $3q + 1$  et  $3q + 2$  est observée, comme dans Fleischer et al. [63] et Kfir et al. [112].

Ce dernier cas est également celui qui a été le moins approfondi, par manque de temps. La **PO** n'a pas pu être effectuée, car nous ne disposons pas de lame demi-onde achromatique sur la gamme [400-800] nm. Cependant, des mesures de **PM** à partir de  $NO$  et  $He$  ont été faites. On présentera alors les résultats obtenus dans les deux cas, pour H16 et H17. Le terme RCP fera référence à une polarisation circulaire droite (Right Circular Polarization) et LCP fera référence à une polarisation circulaire gauche (Left Circular Polarization). Les polarisations RCP et LCP sont simplement obtenues en tournant les lames  $\lambda/4$  pour placer leurs axes neutres rapides/lents à  $\pm 45^\circ$  de la polarisation linéaire incidente. Deux configurations seront présentées : la première correspondra au cas où le champ à 800nm est RCP et celui à 400nm est LCP, le deuxième correspondra au cas opposé (800nm :LCP, 400nm :RCP). Les valeurs extraites sont résumées dans les tableaux 4.3.2 (**PM** avec  $NO$  seul) et 4.3.2 (Combinaison  $NO/He$ ).

Le tableau 4.3.2 permet de constater tout d'abord que les signes mesurés pour S3 et donc pour l'ellipticité confirment les mécanismes proposés pour la génération de ces ordres harmoniques : H16 (resp. H17), correspondant à l'absorption de 6 (resp. 5) photons du 800nm et 5 (resp. 6) photons du 400nm, présente bien toujours une ellipticité du même signe que le 800nm (resp. 400nm) : positive pour un 800nm (resp. 400nm) RCP et négative pour le cas LCP. Les valeurs des ellipticités, bien que généralement élevées, dévient significativement de la circularité : dans le cas 800nm :RCP/400nm : LCP, l'ellipticité de H16 atteint 70% alors que celle de H17 n'atteint que -32%, avec seulement 17% de dépolarisation pour H16, mais 40% pour H17. Dans le cas contraire, les ellipticités sont comparables (-65% pour H16 et 61% pour H17), mais la dépolarisation de H17 (50%) reste fortement supérieure à celle de H16 (11%). La dissymétrie observée sur l'efficacité de génération est ici aussi présente : les ellipticités sont généralement plus faibles pour H17 que pour H16, et la dépolarisation plus élevée. Par contre, les directions des ellipses de H16 et H17

	800nm :RCP, 400nm : LCP			800nm :LCP, 400nm : RCP	
HH	16	17	HH	16	17
$\tilde{S}_1$	$0.21 \pm 0.11$	$0.32 \pm 0.11$	$\tilde{S}_1$	$0.16 \pm 0.10$	$0.10 \pm 0.11$
$\tilde{S}_2$	$-0.19 \pm 0.07$	$0.36 \pm 0.07$	$\tilde{S}_2$	$0.32 \pm 0.06$	$-0.21 \pm 0.07$
$\tilde{S}_3$	$0.78 \pm 0.11$	$-0.34 \pm 0.11$	$\tilde{S}_3$	$-0.81 \pm 0.10$	$0.45 \pm 0.10$
$\psi(deg.)$	$-21.4 \pm 4.9$	$24.3 \pm 3.0$	$\psi(deg.)$	$31.7 \pm 4.5$	$-32.4 \pm 7.1$
$\epsilon_{app.}$	$0.75 \pm 0.06$	$0.59 \pm 0.07$	$\epsilon_{app.}$	$0.68 \pm 0.06$	$0.79 \pm 0.06$
$\epsilon_{vrai}$	$0.70 \pm 0.08$	$-0.32 \pm 0.04$	$\epsilon_{vrai}$	$-0.65 \pm 0.06$	$0.61 \pm 0.09$
$D$	$0.17 \pm 0.08$	$0.40 \pm 0.06$	$D$	$0.11 \pm 0.08$	$0.49 \pm 0.06$

TABLE 4.3 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  et taux de dépolariation pour les harmoniques 16 et 17, générées à l'aide d'un mélange à deux couleurs 800nm+400nm en polarisations circulaires opposées. Résultats obtenus par PID de NO.

	800nm :RCP, 400nm : LCP			800nm :LCP, 400nm : RCP	
HH	16	17	HH	16	17
$\tilde{S}_1$	$0.03 \pm 0.11$	$0.49 \pm 0.11$	$\tilde{S}_1$	$0.16 \pm 0.11$	$0.11 \pm 0.11$
$\tilde{S}_2$	$-0.05 \pm 0.07$	$0.31 \pm 0.07$	$\tilde{S}_2$	$0.34 \pm 0.06$	$-0.30 \pm 0.07$
$\tilde{S}_3$	$0.84 \pm 0.11$	$-0.34 \pm 0.11$	$\tilde{S}_3$	$-0.80 \pm 0.11$	$0.43 \pm 0.10$
$\psi(deg.)$	$-30.1 \pm 26.8$	$16.0 \pm 3.0$	$\psi(deg.)$	$32.4 \pm 4.4$	$-34.9 \pm 5.3$
$\epsilon_{app.}$	$0.93 \pm 0.06$	$0.51 \pm 0.07$	$\epsilon_{app.}$	$0.67 \pm 0.06$	$0.72 \pm 0.06$
$\epsilon_{vrai}$	$0.93 \pm 0.20$	$-0.27 \pm 0.02$	$\epsilon_{vrai}$	$-0.63 \pm 0.05$	$0.50 \pm 0.06$
$D$	$0.15 \pm 0.08$	$0.32 \pm 0.06$	$D$	$0.11 \pm 0.08$	$0.47 \pm 0.06$

TABLE 4.4 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  et apparente  $\epsilon_{app.}$  et taux de dépolariation pour les harmoniques 16 et 17, générées à l'aide d'un mélange à deux couleurs 800nm+400nm en polarisations circulaires opposées. Résultats obtenus par combinaison NO/He.

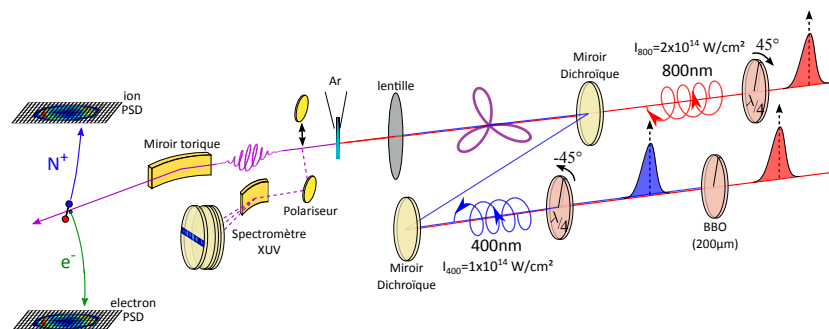


FIGURE 4.44 – Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'état de polarisation des harmoniques générées par combinaison de champs à deux couleurs (800nm + 400nm). Le bras 800nm n'est composé que d'une lame quart d'onde permettant de passer de linéaire à circulaire gauche/droite. Le bras 400nm est composé d'un cristal doubleur de BBO (200μm d'épaisseur) et d'une lame quart d'onde optimisée à 400nm. Un premier miroir dichroïque placé sur le bras du 400nm permet de filtrer le champ à 800nm non converti après passage dans le BBO. Un deuxième miroir dichroïque permet de recombiner les deux faisceaux. Le délai entre les deux champs est fixe et de tel sorte à ce que les deux enveloppes soient superposées. Le système de caractérisation est le même que pour les dispositifs  $N_2/SF_6$ . La PO n'a pas pu être faite avec ce dispositif, les miroirs d'insertion et le spectromètre XUV permettent uniquement l'observation du spectre harmonique.

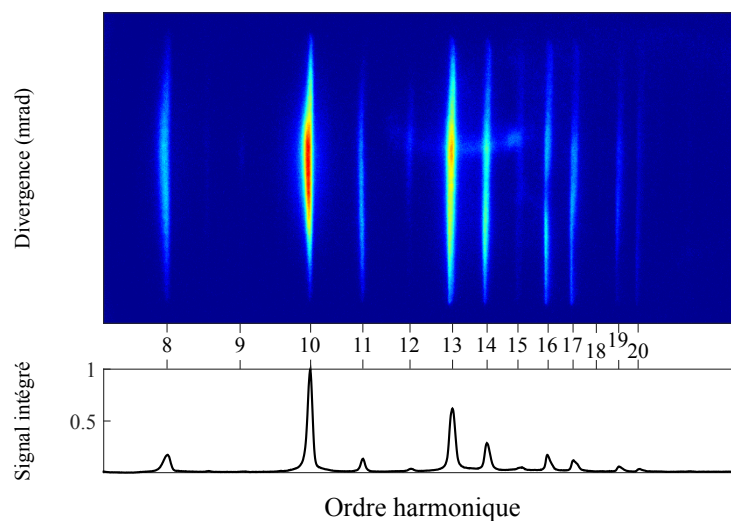


FIGURE 4.45 – Spectre harmonique résolu spectro-spatialement et spectre intégré spatialement obtenus par GHOE dans un gaz d'argon à partir d'une combinaison de deux champs (800nm+400nm) de polarisations circulaires d'hélicité opposée.

sont très symétriques par rapport à 0. Elles changent de signe lorsqu'on change de configuration, tout en restant très proches en valeurs absolues.

Comme dans les sections précédentes (relatives à  $N_2$  et  $SF_6$ ), nous proposons de combiner les données mesurées par PID de NO et PI de He afin de diminuer

l'impact de l'incertitude de mesure des paramètres de Stokes  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$ . Les résultats en sont significativement modifiés pour le cas  $800nm : RCP / 400nm : LCP$ . On obtient une ellipticité de 93% pour H16 (15% de dépolarisation) et -27% pour H17 (32% de dépolarisation). On obtient alors une polarisation quasi-circulaire pour H16 avec un très faible taux de dépolarisation. L'impact de la combinaison  $NO/He$  est moins fort pour le cas  $800nm : LCP / 400nm : RCP$ . On mesure une ellipticité vraie de -63% pour H16 (11% de dépolarisation) et 50% pour H17 (47% de dépolarisation).

Pour résumer, on s'attendait initialement à mesurer une ellipticité proche de 1 pour les différents ordres harmoniques, ce qui n'a pas été le cas. Les écarts mesurés à cette valeur peuvent s'expliquer par l'incertitude sur l'angle des lames quart d'onde. Fleischer et al. [63] ont montré que l'ellipticité diminuait rapidement lorsque l'on quittait la position optimale permettant d'avoir une RCP/LCP des champs générateurs. Cependant, nous avons pu trouver des conditions ( $800nm$  RCP/ $400nm$  LCP) dans lesquelles l'ellipticité de H16 atteint 93%, valeur la plus élevée que nous ayons pu mesurer quel que soit le mécanisme de génération. Une constante de nos résultats est la dissymétrie H16/H17 avec des ellipticités significativement plus faibles pour H17. Notons que, dans notre cas optimal, l'ellipticité de H17 atteint 27%, très proche de la valeur rapportée par Kfir et al. [112]. Plusieurs explications ont été proposées pour cette dissymétrie à la fois au niveau de l'atome unique (symétrie p de l'état initial Medišauskas et al. [158], Milošević [160]) et au niveau macroscopique (différence d'accord de phase pour les ordres  $3q + 1$  et  $3q - 1$  Kfir et al. [112]). Nos expériences ne permettent pas de départager les différentes explications, ce qui nécessiterait des mesures dans différentes conditions de génération par exemple en faisant varier la pression. Enfin, nous avons mesuré une dépolarisation significative, en particulier pour H17. Quelle peut être son origine ? Une possibilité pourrait être la variation de la direction de polarisation des harmoniques. En effet, la phase relative des champs à 800 et 400nm n'était pas stabilisée (l'interféromètre à 2 couleurs pouvait être instable). Dans le cas parfait de polarisations RCP/LCP, une variation de la phase relative se traduira par une rotation de la courbe de Lissajous, donc par une rotation de la polarisation des impulsions attosecondes. Mais cela n'affectera que la phase des harmoniques, puisque celles-ci sont polarisées LCP ou RCP, sans influence sur les paramètres de Stokes. Par contre, dans le cas imparfait où un des champs incident est elliptique, les harmoniques seront elles aussi elliptiques, avec une direction de l'ellipse déterminée par la phase relative 800/400. Ces hypothèses sont représentées par la Figure 4.46, où on peut observer les courbes de Lissajous du champ total  $800nm + 400nm$  pour différentes configurations (on se place ici dans des conditions proches des conditions expérimentales, où  $I_{800} = I_{400}/2$ ). Lorsque l'ellipticité est la même en valeur absolue, le déphasage entre les deux champs n'a aucune influence sur la forme du champ total, en dehors d'une rotation de la courbe. Cependant, lorsque l'ellipticité des deux champs diffère en valeur absolue (cas  $\epsilon_{800} = +1 / \epsilon_{400} = -0.8$ ), on constate qu'en plus de la rotation de la courbe de Lissajous, une déformation de cette dernière est ob-

servée. La variation de la direction de l'ellipse tir à tir se traduira alors par une dépolarisation. Pour tester cette hypothèse, il faudra reprendre les mesures **PM** en stabilisant l'interféromètre 2 couleurs, ce qui devrait diminuer l'ampleur de la dépolarisation.

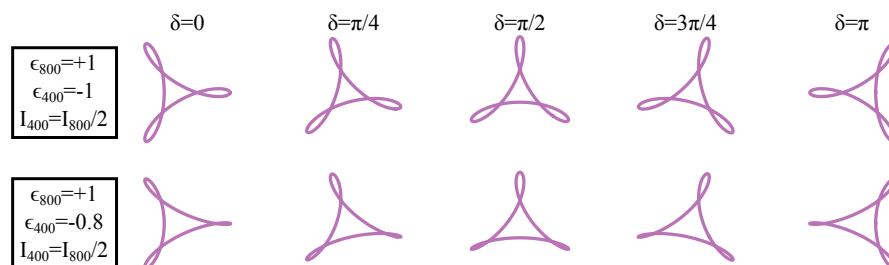


FIGURE 4.46 – Courbes de Lissajous du champ total  $800nm+400nm$  pour différentes configurations d'ellipticité, et  $I_{800} = I_{400}/2$ . Pour chaque configuration d'ellipticité, on observe l'évolution de la courbe de Lissajous en fonction du déphasage  $\delta$  entre les deux champs.

## 4.4 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé une nouvelle technique de caractérisation de l'état de polarisation des harmoniques, la Polarimétrie Moléculaire, complétée en parallèle par des mesures faites par Polarimétrie Optique, quand cela était possible. Nous avons utilisé cette technique pour trois cas :

- La GHOE à partir d'un gaz de molécules alignées à  $+60^\circ$  par rapport à la direction de polarisation (linéaire) du faisceau de génération. Une ellipticité (maximale de 22% à H19) significativement plus faible que l'ellipticité apparente mesurée par **PO** a été obtenue. Cette différence est due à une dépolarisation significative du rayonnement, de l'ordre de 20%. Nous avons développé un modèle basé sur la QRS afin d'expliquer l'origine de la dépolarisation. Nous avons montré que des inhomogénéités spatiales et temporelles de la distribution d'alignement pouvaient produire jusqu'à 10% de dépolarisation. Dans notre cas, ce sont les inhomogénéités spatiales les plus vraisemblables : tailles comparables des faisceaux d'alignement et harmonique, associées à un petit désalignement des faisceaux de l'ordre du tiers de la taille du waist. Une autre cause possible, mais non étudiée ici, pourrait être liée à la contribution de plusieurs orbitales au processus de GHOE.
- La GHOE dans un gaz de  $SF_6$  à partir d'un champ de génération polarisé elliptiquement. Il a été montré que la résonance de forme du canal A de  $SF_6$  permettait de produire des harmoniques avec une ellipticité élevée (jusqu'à 55% pour H15, qui est centrée sur la résonance, dans le cas d'une ellipticité laser de 20%). Nos mesures montrent également un taux de dépolarisation



non négligeable pour les harmoniques de la résonance, de l'ordre de 15 à 20%, alors que les harmoniques générées hors-résonance ne présentent pas (ou très peu) de dépolarisation (et ont une ellipticité très faible, de l'ordre de 20%). Une cause possible de cette dépolarisation pourrait être la variation spectrale rapide autour de la résonance à la fois de la composante perpendiculaire du champ ainsi que de la phase relative des 2 composantes. Une première indication en ce sens a été fournie par la ré-analyse de données du CELIA qui ont révélé une variation de l'orientation de l'ellipse de polarisation à l'intérieur de la bande spectrale de l'harmonique résonnante.

- La GHOE dans un gaz d'Argon à partir d'un mélange à deux couleurs (800nm + 400nm) de polarisations circulaires de sens opposé. La **PM** a permis de mesurer le signe de l'ellipticité des différentes harmoniques, confirmant l'alternance des signes et la conservation du moment angulaire de spin. Par ailleurs, nous avons été capable de mesurer des ellipticités dépassant 90% pour H16, avec un faible taux de dépolarisation. Une forte dissymétrie est observée entre H16 et H17 qui présente une ellipticité toujours plus faible que celle de H16 et une dépolarisation plus élevée. La dissymétrie des ellipticités a été expliquée dans la littérature soit par des arguments de symétrie de l'état fondamental (p pour l'argon) soit par des différences d'accord de phase. La dépolarisation quant à elle pourrait être liée à une variation de phase relative des champs générateurs à 800/400nm.

La Polarimétrie Moléculaire est donc une technique permettant de caractériser complètement l'état de polarisation de sources harmoniques. La difficulté principale est qu'elle nécessite un long (plusieurs heures) pour les systèmes lasers de taux de répétition de l'ordre du *kHz*. La **PM** nous a permis dans différents systèmes de :

- i) mesurer le signe des ellipticités ;
- ii) mettre en évidence des ellipticités plus faibles que prévues par **PO** ;
- iii) révéler des taux de dépolarisation élevés, pour lesquels nous avons proposé différentes causes suivant le mécanisme de génération.

Nos études ouvrent donc la voie à une compréhension approfondie du processus de génération d'harmoniques elliptiques.

---

# SPECTROSCOPIE DE PHOTOIONISATION ATTOSECONDE PRÈS D'UNE RÉSONANCE D'AUTOIONISATION

---

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes intéressés principalement à un des aspects de la spectroscopie harmonique, consistant en la caractérisation de l'émission harmonique en amplitude, phase et polarisation, pour en extraire les propriétés du milieu de génération. L'autre aspect consiste à utiliser l'émission provenant de la GHOE comme source secondaire de rayonnement, afin d'étudier des dynamiques ultra-rapides ( $as/fs$ ) via un dispositif pompe (XUV)-sonde (IR). La puissance de la GHOE comme source "table-top" d'impulsions attosecondes dans le domaine VUV-XUV est apparue dès les premières applications, notamment l'étude de la dynamique de la relaxation Auger du krypton (Drescher et al. [51]), résolue temporellement, permettant la mesure d'une durée de vie de  $7.2fs$ . Depuis, de multiples dynamiques électroniques dans les atomes (Mauritsson et al. [153], Remetter et al. [186], Uiberacker et al. [236]), les molécules (Caillat et al. [25], Calegari et al. [26], Haessler et al. [76], Sansone et al. [199]) ou dans les solides (Cavalieri et al. [29], Schiffrin et al. [204]) ont été étudiées, qu'elles soient intrinsèques aux systèmes étudiés ou induites par un fort champ laser. Dans toutes ces études, c'est la spectroscopie de particules chargées (ions, électrons) qui fournissait l'observable expérimentale. La capacité récente à produire des impulsions attosecondes uniques et intenses (IAP, Sansone et al. [198]) et donc, des spectres larges peu modulés, permet l'étude de systèmes complexes via la technique d'absorption transitoire (Goulielmakis et al. [70], Holler et al. [89], Loh et al. [139], Wang et al. [251]).

Un domaine récent d'intérêt croissant est celui de la mesure des délais de photoionisation dus à la diffusion dans le potentiel atomique/moléculaire. Il a ainsi été possible de mesurer des différences de délais lors de l'ionisation à partir de différentes orbitales atomiques (Guénou et al. [71], Guenot et al. [72], Klünder et al. [113], Palatchi et al. [171], Schultze et al. [206]). Dans ce chapitre, nous nous intéres-

sons à l'étude de la dynamique de photoionisation autour de résonances d'autoionisation. Quand un état lié excité est corrélé par interaction de configurations avec un canal d'ionisation ouvert, l'autoionisation peut avoir lieu. Les interférences entre ce chemin et le chemin d'ionisation direct dans le continuum donnent lieu à un profil de section efficace asymétrique, appelé profil de Fano (Fano [57]) et qui a déjà fait l'objet de nombreuses études dans différents atomes et molécules sur synchrotron (Berrah et al. [19], Chan et al. [30, 31], Domke et al. [48], Schulz et al. [207], Sorensen et al. [216]). Ces résonances sont une conséquence des corrélations électroniques au sein de l'atome et ont des temps de vie de l'ordre de la femtoseconde. Cependant, ces études n'ont permis qu'un accès aux informations en régime stationnaire : en fait, seule l'intensité spectrale des transitions électroniques est mesurée, sans accès à l'information complémentaire de la phase spectrale qui permettrait de remonter à la dynamique temporelle par transformation de Fourier.

L'avènement des sources ultra-courtes XUV a permis l'étude des dynamiques associées à ces résonances, à la fois théoriquement (Chu and Lin [37], Morishita et al. [161], Tong and Lin [230], Wickenhauser et al. [255], Zhao and Lin [264]) et expérimentalement (Gilbertson et al. [67], Mauritsson et al. [154], Ott et al. [169, 170]). Ces différents travaux ont notamment permis l'accès à la mesure des durées de vie relatives aux résonances d'autoionisation et ont montré qu'il était possible de contrôler ces résonances à l'aide d'un champ laser intense. Mais ici encore, il n'y avait pas eu, au début de ma thèse, de caractérisation complète de phase spectrale près de résonances d'autoionisation non perturbées par un champ laser.

La technique RABBIT a été utilisée pour extraire l'information sur la phase de l'élément de transition à deux photons près de résonances (Haessler et al. [76], Swoboda et al. [224]). Ici, on propose d'étendre la technique RABBIT pour extraire la phase résolue spectralement de l'élément de transition dipolaire à deux photons relatif à la résonance d'autoionisation  $2s2p$  à  $60.15\text{eV}$  de l'hélium. Après un bref état de l'art des travaux expérimentaux sur l'étude des dynamiques de résonance, on présentera les outils nécessaires pour décrire les résonances d'autoionisation dans le cas de la transition à un photon via le formalisme de Fano, puis on verra comment ces résonances, lorsqu'elles sont dans l'état intermédiaire d'une transition à 2 photons modifient l'amplitude et la phase du dipôle via un formalisme récemment développé par Jiménez Galán et al. [100]. On présentera ensuite les résultats obtenus via la technique RABBIT, où on comparera les résultats obtenus par intégration des pics satellites avec ceux obtenus par une mesure résolue spectralement. Cette mesure précise donne accès au paquet d'ondes électronique à deux photons dans le domaine spectral qui, par transformée de Fourier, permet la reconstruction de ce paquet d'ondes dans le domaine temporel.

## 5.1 État de l'art

L'application de la spectroscopie par absorption transitoire à l'étude résolue en temps des résonances d'autoionisation a été démontrée initialement par Wang et al. [251]. Dans cet article, un IAP (Isolated Attosecond Pulse) vient peupler les états autoionisants de l'argon, tandis qu'une impulsion IR induit des couplages entre ces états et le continuum de l'état excité  $Ar^{*+}$ . Ces données ont permis la mesure des durées de vie associées aux résonances étudiées. En modifiant le délai entre les deux impulsions, ils ont montré la possibilité de contrôler les paramètres caractérisant les résonances : fréquence centrale, largeur et forme, intensité... (voir figure 5.1).

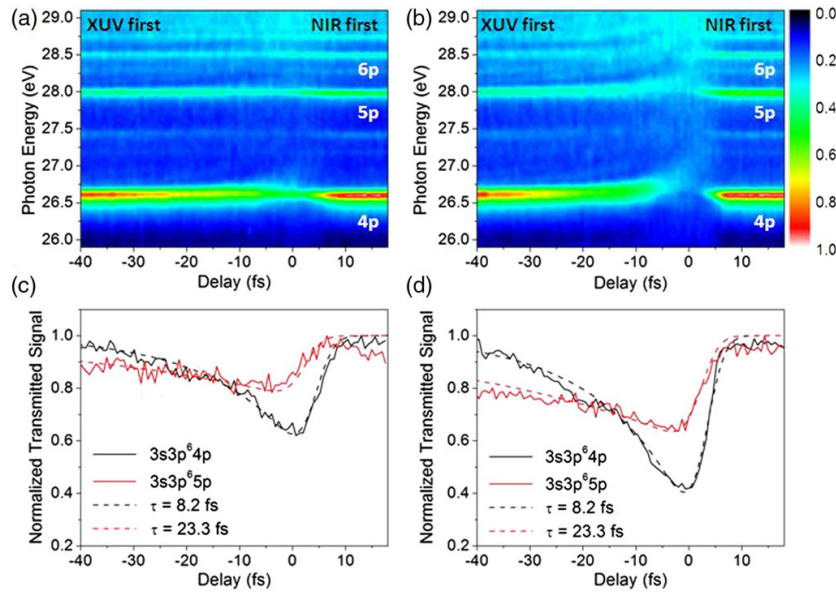


FIGURE 5.1 – Spectre XUV dans la gamme 26 – 29 eV après absorption dans un gaz d'argon soumis à un fort champ laser IR, pour différents éclaircissements (a)  $5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$  et (b)  $1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . Les délais négatifs correspondent à l'arrivée de l'XUV en premier. Les résonances  $3s3p^6 np$  sont modifiées quand les deux impulsions sont superposées. (c) et (d) : signal des résonances  $3s3p^6 4p$  et  $3s3p^6 5p$  pour les éclaircissements donnés en (a) et (b) resp. Un fit de l'évolution du signal en fonction du délai XUV-IR permet l'accès aux durées de vie des résonances. Extrait de Wang et al. [251].

Le contrôle des résonances d'autoionisation est poussé un cran plus loin par Ott et al. [169]. Dans cet article, dont le résultat principal est présenté figure 5.2, il est montré que le paramètre d'asymétrie de Fano  $q$  peut être relié à la phase  $\phi_{\text{Fano}}$  de la réponse temporelle du dipôle et plus précisément, à la phase de la composante temporelle correspondant au passage par l'état résonnant avant désexcitation dans le continuum final. On comprend alors qu'en modifiant cette phase, on change le

profil de la résonance. Il est possible de contrôler cette phase grâce à une impulsion laser IR suffisamment intense pour décaler par effet pondéromoteur la position de la résonance, ajoutant un terme de phase  $\phi_{laser} = \Delta E \Delta t / \hbar$ , avec  $\Delta t$  la durée de l'impulsion et  $\Delta E \approx U_p$ , le décalage en énergie par rapport à la position de la résonance. Ce formalisme est confirmé dans l'hélium, pour les résonances  $sp2n^+$  autour de  $64\text{eV}$ . En modifiant l'éclairement du champ IR, il est possible de passer d'un profil asymétrique de Fano à un profil symétrique lorentzien et inversement.

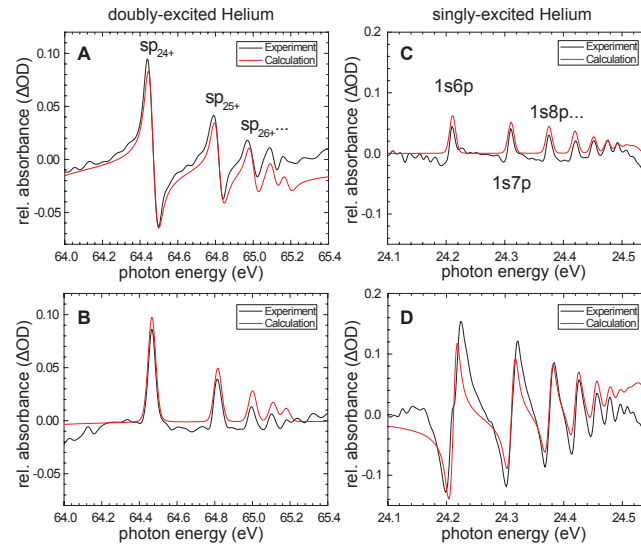


FIGURE 5.2 – Spectres d'absorption de l'hélium (sans champ IR) dans la région **A** de la série d'états doublement excités de l'hélium convergeant vers le continuum  $N=2$  et **C**, en dessous du seuil d'ionisation ( $24.6\text{eV}$ ). Quand le champ IR ( $I = 2.0 \times 10^{12}\text{W/cm}^2$ ) suit immédiatement l'impulsion attoseconde, les profils d'absorption sont modifiés : **B** les profils présentés en **A** sont transformés en profil Lorentzien et **D**, les profils symétriques de **C** sont transformés en profils de Fano. Les courbes noires correspondent aux résultats expérimentaux tandis que les courbes rouges correspondent à des simulations. Extrait de Ott et al. [169]

Enfin, en excitant les résonances  $2s2p$  ( $60.15\text{eV}$ ) et  $sp2,3^+$  ( $63.67\text{eV}$ ) de l'hélium à l'aide d'une IAP et en les couplant à l'aide d'une impulsion IR, Ott et al. [170] ont montré qu'il était possible de créer et de contrôler un paquet d'ondes électronique à deux électrons (voir figure 5.3). Le contrôle se fait via l'éclairement de l'impulsion IR.

L'autre méthode permettant d'étudier les dynamiques relatives aux résonances d'autoionisation, que nous utilisons dans ce chapitre, repose sur la spectroscopie de photoélectrons. À l'aide du RABBIT, Haessler et al. [76] ont mesuré la phase et l'amplitude de l'élément de transition résonant à 2 photons lors de la photoionisation XUV attoseconde de la molécule de  $N_2$  autour de l'harmonique 11 à  $800\text{nm}$ . Le spectre de photoionisation associé présente une résonance, attribuée à l'état réso-

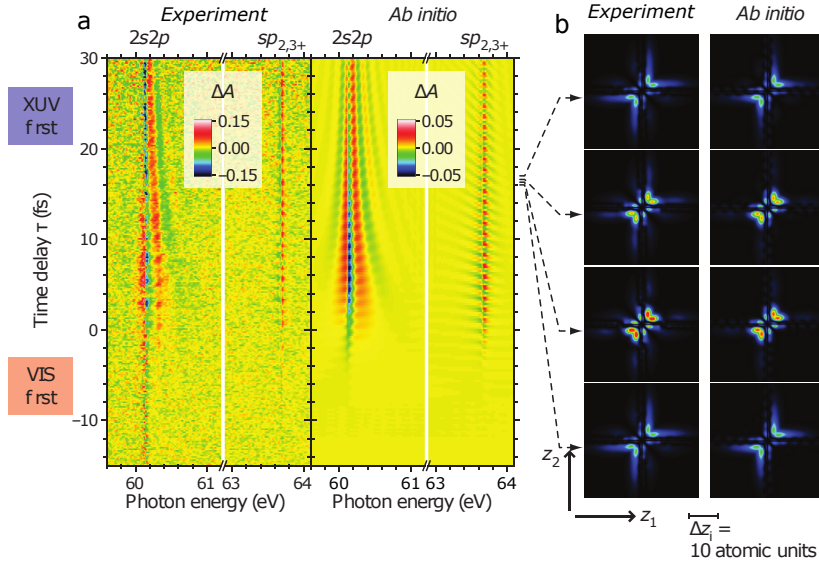


FIGURE 5.3 – (a) Observation de la dynamique à deux électrons dans l'hélium. Variation de l'absorbance ( $\Delta A$ ) expérimentale (panneau gauche) et théorique (TDSE) (panneau droit) de la lumière XUV en fonction du délai entre le champ IR de couplage ( $I = 3.0 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ) et l'impulsion XUV. (b) Évolution du paquet d'ondes à deux électrons au cours du temps, correspondant à la distribution de probabilité de corrélation des deux électrons. Extrait de Ott et al. [170].

nant de Rydberg  $B^2\Sigma_u^+(3d\sigma_g)^1$  qui se désexcite dans l'état X de l'ion. Cette désexcitation modifie la répartition d'états vibrationnels, transférant la population de l'état  $v = 0$  du Rydberg vers les états  $v' = 1, 2, 3$  de l'état X. L'évolution de la phase RABBIT mesurée pour les différents états vibrationnels des deux états X et A de l'ion  $N_2^+$  est présentée Figure 5.4. Pour l'état de l'ion X, on observe que la phase  $\Delta\Theta_{12}$  de la SB12 est très différente de celle des SB supérieures, et vaut  $-0.35\pi \text{ rad}$  pour  $v = 0$  et  $-0.9\pi \text{ rad}$  pour  $v' = 1, 2$ . Cette variation brutale de phase est associée à un retard à l'ionisation, par rapport à un cas non résonant. Cependant, la phase des pics satellites associés à l'état A de l'ion ne présente pas de variations particulières, puisque l'état résonant n'affecte *in fine* que l'état X. Ces résultats ont été appuyés par des simulations TDSE présentées dans Caillat et al. [25], qui sont en bon accord avec les résultats obtenus par Haessler et al. [76] (voir Figure 5.4 (b)). Enfin, ils sont les premiers à souligner l'intérêt de mesurer l'évolution de la phase de transition à travers la résonance en faisant varier la longueur d'onde du laser générateur (et donc des harmoniques). En effet, ils montrent que la dérivée spectrale de cette phase est une très bonne approximation du délai de photoionisation à deux photons (Figure 5.4 (b))

Swoboda et al. [224] ont utilisé la technique RABBIT (voir section 1.3.2) pour mesurer la phase induite sur la transition à 2 photons par une résonance intermé-

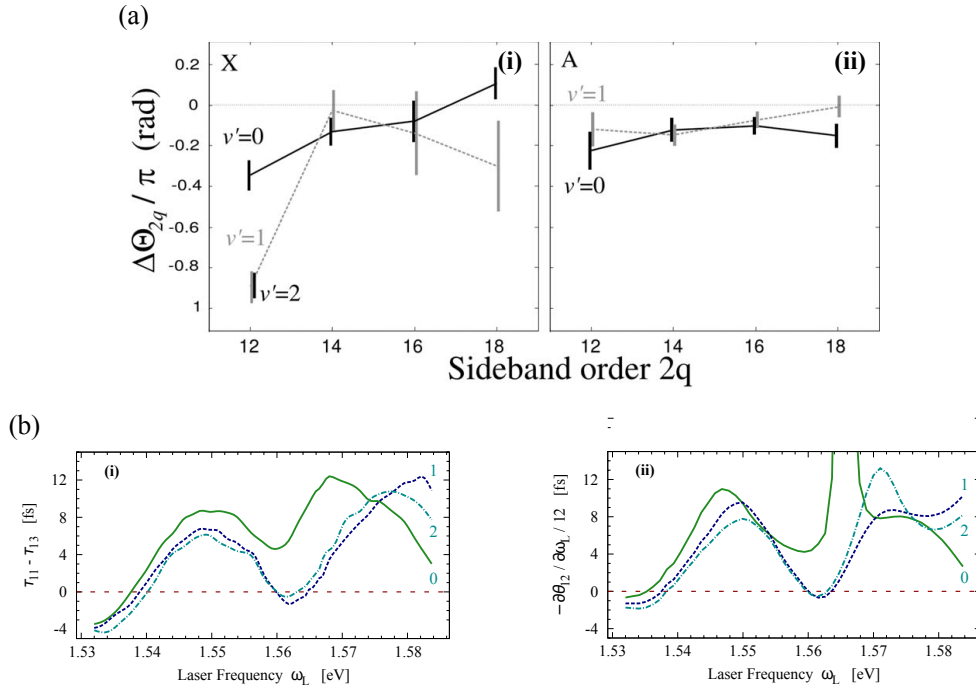


FIGURE 5.4 – (a) Différence des phases de transition moléculaires mesurée sur les pics satellites des états ioniques (i) X et (ii) A, pour les différents états vibrationnels  $v' = 0, 1, 2$ . Extrait de Haessler et al. [76]. (b) : (i) délais de photoionisation à deux photons du pic satellite SB12 résolus pour les différents états vibrationnels de l'état X en fonction de  $\omega_L$ , l'énergie de photon du fondamental. (ii) Dérivées de la phase RABBIT du pic satellite SB12 résolues en états vibrationnels  $v'$  en fonction de l'énergie de photon du fondamental. Les différents labels sur les Figures indiquent l'état vibrationnel final  $v'$ . Extrait de Caillat et al. [25].

diaire,  $1s3p, {}^1P_1$  de l'hélium, situé à  $23.087\text{eV}$ . Pour cela, l'harmonique 15 d'un laser centré autour de  $800\text{nm}$  vient exciter l'état résonant, tandis que le faisceau IR d'habillage permet la création de photoélectrons via le pic satellite 16. En décalant l'énergie centrale de l'harmonique 15 via l'utilisation d'un DAZZLER installé sur le laser fondamental, ils ont été capables de scanner l'évolution de la phase autour de la résonance. La variation de phase est alors de  $1.5\text{rad}$  pour un décalage de l'harmonique 15 de  $100\text{meV}$ . Ces résultats sont présentés figure 5.5.

Dans une étude très récente, Kotur et al. [114] ont effectué des expériences similaires à Swoboda mais pour la photoionisation de l'argon dans la région de la résonance d'autoionisation  $3s3p^64p$  à  $26.7\text{eV}$ . L'accordabilité de l'harmonique 17 utilisée pour exciter la résonance est ici fournie par un MAZZLER installé sur le laser fondamental centré à  $800\text{nm}$ . Les résultats obtenus sont présentés figure 5.6 pour les pics satellites voisins de la résonance (ici, 16 et 18). Une comparaison avec la théorie développée dans Jiménez-Galán et al. [98] est faite et montre un plutôt

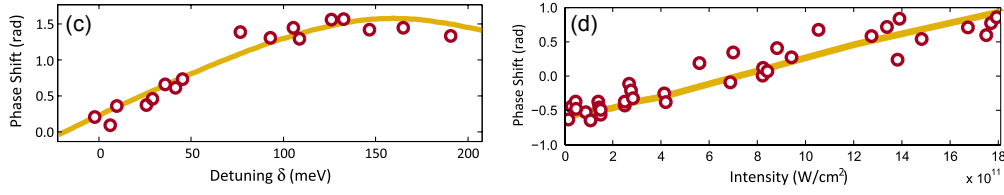


FIGURE 5.5 – Évolution de la phase du pic satellite 16 en fonction (a) du décalage en énergie de l'harmonique 15 et (b) de l'éclairement du faisceau IR d'habillage. Les points correspondent aux résultats expérimentaux tandis que la courbe jaune correspond à des simulations basées sur la TDSE. Extrait de Swoboda et al. [224].

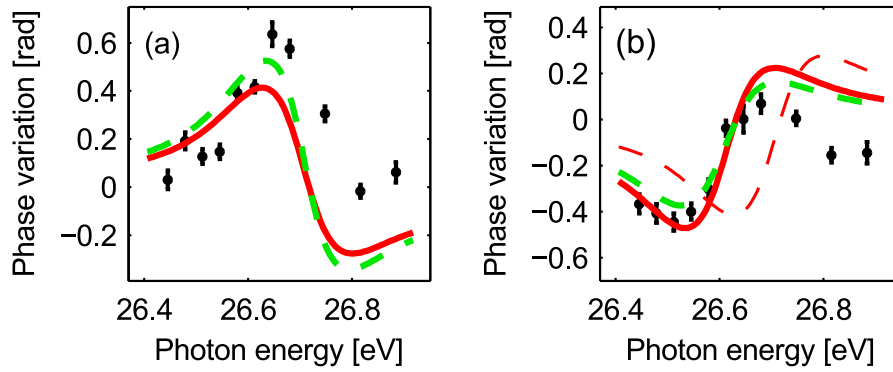


FIGURE 5.6 – Phase des pics satellites (a) SB16 et (b) SB18 en fonction de l'énergie de photon ramené à la position de l'harmonique  $H17$ . Les résultats expérimentaux correspondent aux points noirs. Les résultats théoriques sont représentés par les courbes vertes/rouges avec/sans prise en compte du couplage laser entre l'état résonnant et l'état final dans le continuum. Sur (b), la courbe en tirets fins rouges correspond à l'opposé de la phase extraite de SB16, afin d'effectuer une comparaison directe entre les deux. Le décalage de  $50\text{meV}$  est associé à un léger décalage vers le bleu du laser fondamental du à l'ionisation du milieu générant les harmoniques (jet d'argon). Extrait de Kotur et al. [114].

bon accord. Cette variation de phase est associée à la résonance à deux photons. Comme on le verra, les méthodes utilisées sont très proches des nôtres. Lors de la campagne expérimentale, nous n'étions pas au courant de ces travaux.

Pour terminer, mentionnons que les résonances de Fano ont également été étudiées en spectroscopie PI à l'aide d'impulsions attosecondes uniques.... à l'aide d'un dispositif pompe-sonde, composé d'une IAP venant peupler l'état autoionisant de la résonance  $2s2p$  de l'hélium à  $60.15\text{eV}$  et d'un champ IR sonde de fort éclairement, Gilbertson et al. [67] ont mesuré la durée de vie de cet état en utilisant le principe de la "streak" camera, estimée à  $17\text{fs}$  (voir Figure 5.7 (a)). Ils ont également montré qu'il était possible de contrôler cette résonance, en changeant le ratio d'électrons



provenant de l'ionisation directe par rapport à ceux provenant de l'état doublement excité. Ce contrôle se fait via la modification de l'éclairement du champ IR de sonde, ou du délai XUV-IR. Un résumé de ces résultats est présenté Figure 5.7 (b) et (c). On constate une diminution du signal lorsque l'éclairement IR augmente. Cette déplétion de l'état résonant est une conséquence de l'absorption de plusieurs photons IR, qui permettent l'ionisation directe dans le continuum  $N=2$ . Lorsqu'un fort éclairement IR est utilisé, l'amplitude résonante est dominée par le processus d'ionisation directe, plutôt que par celui associé à l'autoionisation suite au peuplement de l'état doublement excité.

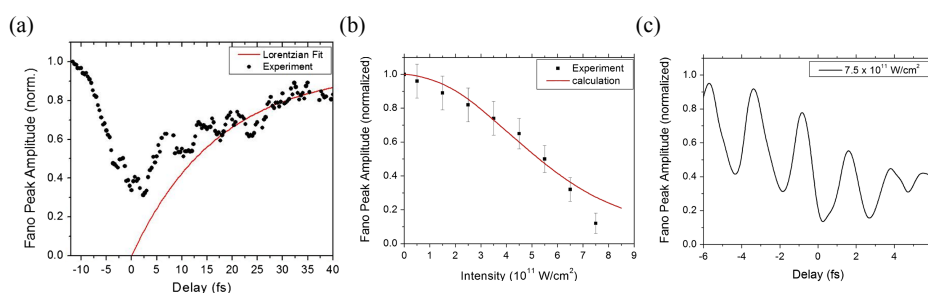


FIGURE 5.7 – (a) Évolution du signal (expérience et fit) de la résonance en fonction du délai pompe (XUV)-sonde (IR). La durée de vie de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  de l'hélium est mesurée et vaut  $17\text{fs}$ . (b) Évolution de l'amplitude de l'état résonant en fonction de l'éclairement IR. (c) Amplitude résonante en fonction du délai XUV-IR, pour un éclairement de  $7.5 \times 10^{11}\text{W/cm}^2$ . Extrait de Gilbertson et al. [67].

## 5.2 États autoionisants et profil de Fano

Les états autoionisants (AI) sont caractéristiques des corrélations électroniques. Les états AI ont été étudiés intensivement depuis les premières mesures expérimentales sur synchrotron de Madden and Codling [144]. Quelques années auparavant, Fano [57] a développé un modèle dans lequel il expliqua l'origine des profils asymétriques observés dans les spectres de photoélectrons comme ceux de Madden. Dans le cas de l'hélium, sujet d'étude de ce chapitre, il est possible en absorbant un photon d'atteindre depuis l'état fondamental, un état doublement excité dans lequel par exemple un électron est promu dans l'état  $2s$  pendant que l'autre électron est promu dans l'état  $2p$ . L'énergie de cet état est élevée ( $60.15\text{eV}$ ) et se situe au dessus du seuil d'ionisation ( $24.58\text{eV}$ ). Une autre configuration est donc possible où un seul électron est excité dans le continuum, l'autre restant dans l'état  $1s$ . Du fait de l'interaction de configurations, l'état doublement excité  $2s2p$  peut se "désintégrer" en se vidant dans le continuum, processus appelé autoionisation. L'état final est donc accessible via 2 chemins (cf. figure 5.8 (a)). Ces deux chemins interfèrent spectralement autour de la position de l'état excité AI, amenant à la création d'un profil asymétrique, appelé profil de Fano, présenté Figure 5.8 (b).

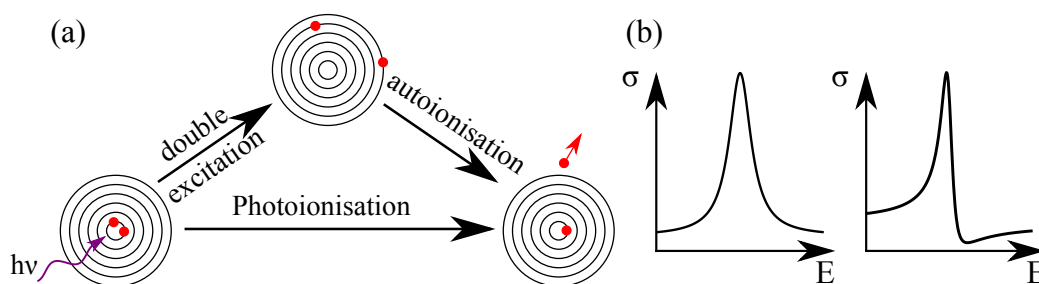


FIGURE 5.8 – (a) Phénomène physique à l'origine des asymétries des profils de photoionisation, appelés profils de Fano. (b) Deux exemples de profils de Fano. Adapté de Jiang [97].

Dans cette section, on rappellera les résultats importants du formalisme développé par Fano [57], où on insistera notamment sur l'évolution de la phase autour de la résonance. Dans un second temps, on s'intéressera à la modification de l'amplitude et de la phase dans le cas de l'interaction à deux photons (XUV+IR), nécessaire à la technique RABBIT, technique utilisée pour extraire la phase de l'état résonnant. La majeure partie de cette section est un résumé d'articles récemment écrits par nos collaborateurs (Álvaro Jiménez Galán, Luca Argenti et Fernando Martín du "Departamento de Química, Modulo 13, Universidad Autonoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain, EU" ; Jiménez Galán et al. [99] et Jiménez Galán et al. [100]).

### 5.2.1 Photoionisation résonante à un photon

Dans l'approche de Fano, on considère l'hamiltonien en champ libre  $H$  comme une somme d'une composante non perturbée  $H_0$  et d'une composante dû à l'interaction de configuration  $V$  (via le terme de répulsion électronique  $1/r_{12}$ ), soit  $H = H_0 + V$ . Les états propres de  $H_0$  comportent les états du continuum  $|\varepsilon\rangle$  ( $H_0|\varepsilon\rangle = |\varepsilon\rangle\varepsilon$ ) et l'état lié  $|a\rangle$  ( $H_0|a\rangle = |a\rangle E_a$ ), tandis que l'interaction de configuration couple les états liés au continuum, soit  $V_{a\varepsilon} = \langle a|H - H_0|\varepsilon\rangle$ . Si le couplage  $V_{a\varepsilon}$  dépend seulement de l'énergie  $\varepsilon$ , les états propres du continuum  $|\psi_E\rangle$  de l'hamiltonien total  $H$  ( $H|\psi_E\rangle = |\psi_E\rangle E$ ) peuvent s'écrire comme :

$$|\psi_E\rangle = |E\rangle + \left[ |a\rangle + \int d\varepsilon |\varepsilon\rangle \frac{V_{\varepsilon a}}{E - \varepsilon + i0^+} \right] \frac{V_{aE}}{E - \tilde{E}_a}, \quad (5.1)$$

où  $\tilde{E}_a(E) = E_a + \Delta_a(E) - i\Gamma_a(E)/2$  est une fonction complexe de l'énergie, avec  $\Delta_a(E) = P \oint d\varepsilon |V_{\varepsilon a}|^2 / (E - \varepsilon)$  le décalage en énergie et  $\Gamma_a(E) = 2\pi^2 |V_{Ea}|^2$  la largeur de la résonance. le décalage en énergie  $\Delta_a(E)$  et la largeur  $\Gamma_a(E)$  dépendent faiblement de l'énergie  $E$ , on suppose alors que ces valeurs sont constantes autour de la position en énergie étudiée  $E_a$ , on a alors  $\Delta_a(E) = \Delta_a$  et  $\Gamma_a(E) = \Gamma_a$ . Dans ce cas, l'énergie de l'état résonant est approximée et vaut  $\tilde{E}_a \approx E_a + \Delta_a - i\Gamma_a/2$  et la partie réelle de l'énergie de résonance est appelé  $\Re(\tilde{E}_a) = E_a + \Delta_a$ . Il est souvent utile de définir une nouvelle variable, l'énergie réduite, définie telle que :

$$\epsilon = \frac{2(E - \tilde{E}_a)}{\Gamma_a}. \quad (5.2)$$

On définit également la nouvelle expression de l'état lié  $|a\rangle$ , modifié par l'interaction avec le continuum qui devient :

$$|\tilde{a}\rangle \equiv |a\rangle + P \oint d\varepsilon |\varepsilon\rangle \frac{V_{\varepsilon a}}{E - \varepsilon} \quad (5.3)$$

En utilisant ces notations, on peut réécrire l'équation 5.1, qui devient :

$$|\psi_E\rangle = |E\rangle \frac{\epsilon}{\epsilon - i} + |\tilde{a}\rangle \frac{1}{\pi V_{aE}} \frac{1}{\epsilon - i}. \quad (5.4)$$

Notons que lorsque  $\epsilon \rightarrow +\infty$ ,  $|\psi_E\rangle$  converge fortement vers  $|E\rangle$ . À partir de ce formalisme, on peut écrire l'élément de matrice du dipole de transition entre l'état fondamental  $|g\rangle$  et l'état final résonant  $|\psi_E\rangle$  :

$$\langle \psi_E | \mathcal{O} | g \rangle = \mathcal{O}_{Eg} \frac{\epsilon + q_{\tilde{a}g}}{\epsilon + i}, \quad (5.5)$$

avec  $\mathcal{O}_{Eg} = \langle E | \mathcal{O} | g \rangle$ .  $q_{\tilde{a}g}$  est un paramètre réel représentant la force relative de la transition depuis l'état fondamental vers l'état autoionisant, relativement à celle associée au processus d'ionisation direct :

$$q_{\tilde{a}g} = \frac{\mathcal{O}_{\tilde{a}g}}{\pi V_{aE} \mathcal{O}_{Eg}}. \quad (5.6)$$

Le facteur résonant de l'équation 5.5, appelé  $\mathcal{R}(\epsilon)$ , peut être réécrit à partir de la fonction  $((\epsilon - i)/(\epsilon + i))$  :

$$\mathcal{R}(\epsilon) = \frac{\epsilon + q_{\tilde{a}g}}{\epsilon + i} = \frac{1 - iq_{\tilde{a}g}}{2} + \frac{1 + iq_{\tilde{a}g}}{2} \frac{\epsilon - i}{\epsilon + i} \quad (5.7)$$

Cette réécriture met en avant le fait que la trajectoire suivie par  $\mathcal{R}(\epsilon)$  dans le plan complexe est un cercle de centre  $1 - iq_{\tilde{a}g}/2$ , de rayon  $r = \sqrt{1 + q_{\tilde{a}g}^2}/2$  et finissant à 1 pour  $\epsilon = \pm\infty$  et interceptant l'origine à  $\epsilon = -q_{\tilde{a}g}$ . La figure 5.9 illustre les trajectoires suivies par  $\mathcal{R}(\epsilon)$  pour différentes valeurs de  $q_{\tilde{a}g} = 0; 1; -2.77$ , le dernier cas faisant référence à la valeur de la résonance  $2s2p$  à 60.15 eV de l'hélium, étudiée dans ce chapitre.

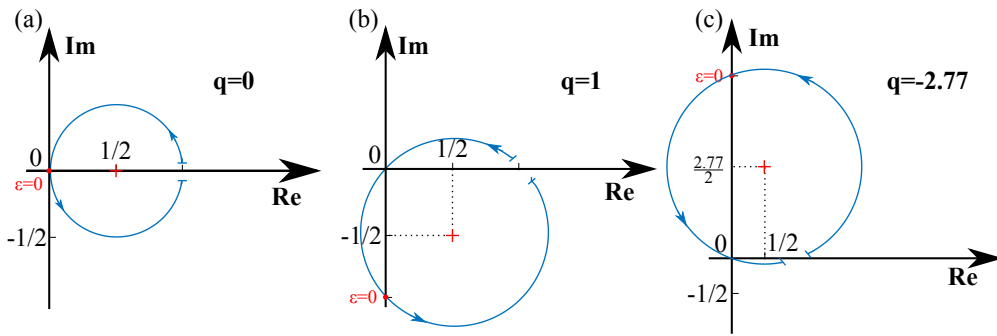


FIGURE 5.9 – Trajectoires dans le plan complexe de  $\mathcal{R}(\epsilon)$  lorsque l'énergie réduite  $\epsilon$  varie autour de la position résonante ( $\epsilon = 0$ ). Les trois figures correspondent à des valeurs de  $q_{\tilde{a}g}$  différentes : (a)  $q=0$ , (b)  $q=1$ , (c)  $q=-2.77$ . La dernière valeur correspond à celle de la résonance  $2s2p$  de l'hélium à 60.15 eV, sujet d'étude de ce chapitre. Figure adaptée de Jiménez Galán et al. [100].

On constate que même si l'amplitude (éq. 5.7) est une fonction continue de l'énergie réduite  $\epsilon$ , sa phase ne l'est pas. En effet, la phase présente un saut de phase discontinu de  $\pi$  lorsque le cercle passe par l'origine. L'argument de  $\mathcal{R}(\epsilon)$  doit alors prendre en compte cette discontinuité et peut être exprimé de la manière suivante :

$$\arg \mathcal{R}(\epsilon) = \arctan \epsilon - \pi \theta(\epsilon + q_{\tilde{a}g}), \quad (5.8)$$

où  $\theta(\epsilon + q)$  est la fonction de Heaviside. L'expression 5.8 est représentée Figure 5.10 pour les valeurs de  $q_{\tilde{a}g}$  précédemment utilisées. Comme attendu, la phase présente une forte discontinuité lorsque  $\epsilon = -q_{\tilde{a}g}$ , associée à un saut de phase de  $\pi$ .

Enfin, on s'intéresse à la section efficace de photoionisation  $\sigma(E)$ , qui est proportionnelle au module au carré de l'équation 5.5, on obtient la fameuse expression de Fano :

$$\sigma(E) = \sigma_{bg}(E) \frac{(\epsilon + q_{\tilde{a}g})^2}{\epsilon^2 + 1}, \quad (5.9)$$

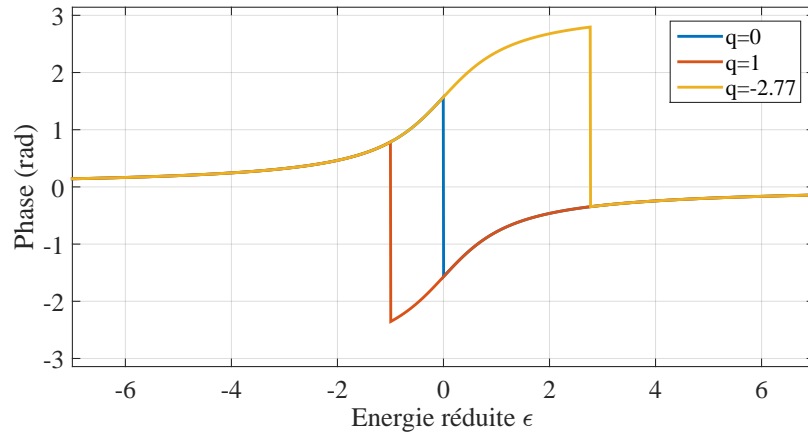


FIGURE 5.10 – Évolution de la phase du facteur résonant du dipole de transition  $\langle \psi_E | \mathcal{O} | g \rangle$  en fonction de l'énergie réduite  $\epsilon$ , pour différentes valeurs de  $q_{\bar{a}g} = 0; 1; -2.77$ .

avec  $\sigma_{bg}(E)$  la section efficace de fond, associé à la photoionisation directe vers le continuum. Des exemples pour différentes valeurs de  $q_{\bar{a}g}$  sont présentés Figure 5.11.

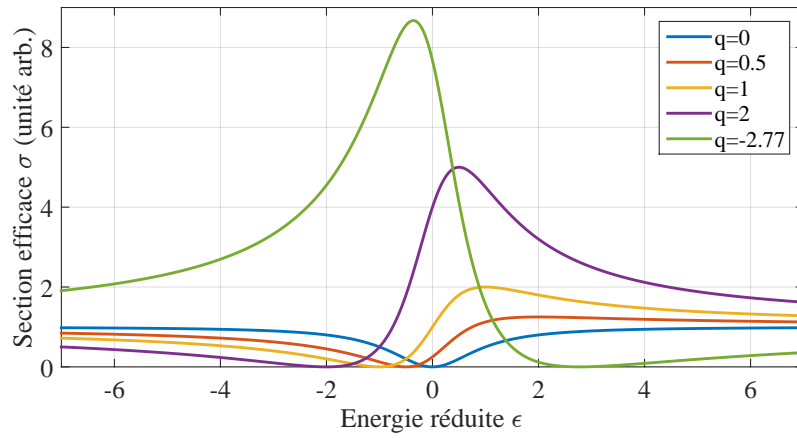


FIGURE 5.11 – Évolution de la section efficace en fonction de l'énergie réduite  $\epsilon$  autour d'une résonance autoionisante, pour différentes valeurs de  $q_{\bar{a}g}$ .

## 5.2.2 Photoionisation résonante à deux photons

La technique RABBIT, utilisée dans ce chapitre, est basée sur la photoionisation deux photons- $XUV + IR$  d'un gaz cible. Dans cette section, les résultats importants permettant de comprendre la façon dont la transition à 2 photons est modifiée par la présence de la résonance  $2s2p$  intermédiaire sont présentés. Pour cela, un formalisme, basé sur la théorie des perturbations au second ordre, permettant d'obtenir

une expression analytique de l'élément de matrice de transition à deux photons a été développé par nos collaborateurs. La démonstration complète est disponible dans Jiménez Galán et al. [100]. Ce formalisme est comparé avec des calculs *ab initio* (TDSE), montrant un excellent accord.

Ici, on cherche à obtenir une expression simple de l'élément de matrice de photoionisation à deux photons  $\mathcal{M}_{\beta E, g}(\omega)$ , obtenu à l'aide de la théorie des perturbations du second ordre et défini tel que :

$$\mathcal{M}_{\beta E, g}(\omega) = \oint d\varepsilon \frac{\langle \psi_{\beta E} | \mathcal{O} | \psi_{\alpha \varepsilon} \rangle \langle \psi_{\alpha \varepsilon} | \mathcal{O} | g \rangle}{E_g + \omega - \varepsilon + i0^+} \quad (5.10)$$

Avec  $|\psi_{\alpha \varepsilon}\rangle$  et  $|\psi_{\beta E}\rangle$  correspondant respectivement à l'état intermédiaire et à l'état final. On suppose ici que ces états peuvent s'exprimer suivant le formalisme de Fano, *i.e* comme une somme d'états propres liés et continus d'un hamiltonien  $H_0$  de référence, avec  $H_0 |a\rangle = E_a |a\rangle$ ,  $H_0 |b\rangle = E_b |b\rangle$  et  $H_0 |\gamma \varepsilon\rangle = \varepsilon |\gamma \varepsilon\rangle$ ,

$$|\psi_{\alpha E}\rangle = |\alpha E\rangle + \left[ |a\rangle + \int d\varepsilon |\alpha \varepsilon\rangle \frac{V_{\alpha \varepsilon, a}}{E - \varepsilon + i0^+} \right] \frac{V_{a, \alpha E}}{E - \tilde{E}_a}, \quad (5.11)$$

$$|\psi_{\beta E}\rangle = |\beta E\rangle + \left[ |b\rangle + \int d\varepsilon |\beta \varepsilon\rangle \frac{V_{\beta \varepsilon, b}}{E - \varepsilon + i0^+} \right] \frac{V_{b, \beta E}}{E - \tilde{E}_b}, \quad (5.12)$$

où  $V$  traduit l'interaction électron-électron non-incluse dans  $H_0$ , par exemple,  $V_{a, \alpha \varepsilon} = \langle a | H - H_0 | \alpha \varepsilon \rangle$ . Les suffixes  $a$  et  $\alpha$  font référence à l'état intermédiaire et représentent respectivement un état lié et un état du continuum, tandis que les suffixes  $b$  et  $\beta$  font référence à l'état final.

Si on considère une transition à deux photons résonante avec des impulsions de fréquences  $\omega_1$  ( $\omega_{XUV}$ ) et  $\omega_2$  ( $\omega_{IR}$ ) et de durées plus grandes que la durée de vie de l'état résonant intermédiaire, il est possible de montrer, après une longue démonstration, que dans le cas où il n'y a pas de résonance dans l'état final, l'expression de l'élément de matrice à deux photons où le premier photon absorbé est  $\omega_1$  s'écrit comme :

$$\mathcal{M}_{\beta E, g}(\omega_1) \propto -\frac{\epsilon_{E_1, a} + q_{\tilde{a}g}(1 - \gamma_{a2}) + i\gamma_{a2}}{\epsilon_{E_1, a} + i}, \quad (5.13)$$

avec  $\epsilon_{E_1, a}$  l'énergie réduite autour de la résonance, relativement à l'état intermédiaire,  $q_{\tilde{a}g}$  est défini éq. 5.6. Le nouveau paramètre  $\gamma_{a2}$  qui apparaît dans l'expression 5.13 vaut :

$$\gamma_{a2} = \frac{\omega_2 \beta_a}{\Gamma_a/2} = \frac{\mathcal{O}_{\beta, a}}{\tilde{\mathcal{O}}_{\beta \alpha} \frac{1}{\omega_2} V_{\alpha a}} \quad (5.14)$$

et correspond au rapport d'amplitude de transition entre les deux chemins alternatifs possibles entre l'état intermédiaire  $|a\rangle$  et l'état final  $|\beta E\rangle$  : un chemin direct, correspondant à l'élément de matrice de transition dipolaire  $\mathcal{O}_{\beta, a}$  et un chemin indirect,  $\tilde{\mathcal{O}}_{\beta \alpha} V_{\alpha a}/\omega_2$  dans lequel la transition est contrôlée par le couplage non-radiatif entre l'état lié  $|a\rangle$  et l'état du continuum intermédiaire  $|\alpha E\rangle$ , suivi par le couplage

dipolaire entre l'état du continuum intermédiaire  $|\alpha E\rangle$  et l'état du continuum final  $|\beta E\rangle$ .

Comparons le résultat de l'équation 5.13 avec celui du cas à un photon, équation 5.5. En définissant un paramètre  $q_{eff}$  tel que :

$$q_{eff} = q_{\bar{a}g}(1 - \gamma_{a2}) + i\gamma_{a2}, \quad (5.15)$$

on obtient une expression du facteur résonant :

$$\mathcal{R}_{21}(\epsilon) = \frac{\epsilon_{E_1,a} + q_{eff}}{\epsilon_{E_1,a} + i}. \quad (5.16)$$

Il est de la même forme que celle présentée éq.5.7, avec cependant un facteur d'échelle  $(1 - \gamma_{a2})$  et un décalage suivant l'axe réel de  $\gamma_{a2}$ , par rapport au cas 1 photon.

Les trajectoires dans le plan complexe ainsi que l'évolution de la phase pour différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$  et  $q_{\bar{a}g} = 1$  sont présentées Figure 5.12. Si  $\gamma_{a2} = 0$  (courbe bleue), l'état lié intermédiaire  $|a\rangle$  n'est pas couplé radiativement avec l'état du continuum final ( $\mathcal{O}_{\beta,a} = 0$ ). Dans ce cas, on retrouve  $q_{eff} = q_{\bar{a}g}$  et donc, les résultats du cas à un photon. Cependant, lorsque  $\gamma_{a2} \neq 0$ , les trajectoires complexes ne passent plus par l'origine. Dans le cas où  $\gamma_{a2} < 0$  (courbe jaune), le cercle est élargi par rapport au cas  $\gamma_{a2} = 0$  et coupe l'axe réel pour  $\epsilon = \gamma_{a2}$  et 1, encerclant ainsi l'origine. Dans ce cas, la phase de transition à deux photons présente une variation brutale de  $2\pi$ . Finalement, quand  $\gamma_{a2} > 0$  (courbe rouge), le cercle est contracté et manque l'origine. Dans ce cas, la variation de phase est finie et ne subit pas de saut brutal.

De plus, comme la valeur de  $\gamma_{a2}$  est proportionnelle à  $\omega_2$ , le signe de  $\gamma_{a2}$  pour l'émission du second photon est opposé à celui pour l'absorption. Dans ce cas, à la fois l'excursion complète de phase de  $2\pi$  et l'excursion de phase finie sont présentes simultanément et sont observables sur les pics satellites créés.

Finalement, intéressons nous à la section efficace,  $\sigma_{21} = |\mathcal{R}_{21}(\epsilon)|^2$ . Les profils pour  $q_{\bar{a}g} = 1$  et les différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$  utilisées précédemment sont présentés figure 5.13. Pour  $\gamma_{a2} > 0$ , une diminution du signal est observable, tandis qu'une amplification est observée pour  $\gamma_{a2} < 0$ .

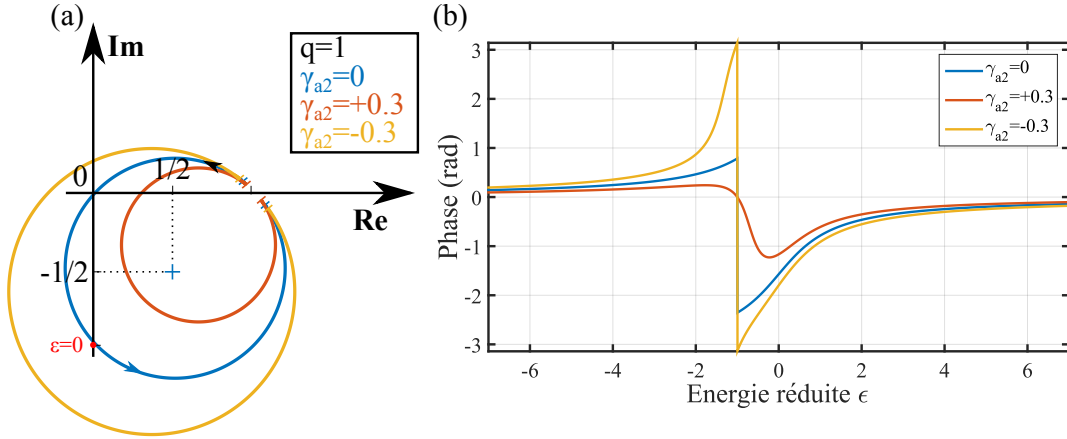


FIGURE 5.12 – (a) Trajectoires dans le plan complexe et (b) évolution de la phase de l'amplitude complexe du dipole de transition à deux photons ( $XUV + IR$ ) en fonction de l'énergie réduite  $\epsilon$ , pour une valeur de  $q_{\tilde{a}g} = 1$  et pour différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$  :  $\gamma_{a2} = 0$  (bleu),  $\gamma_{a2} = +0.3$  (rouge) et  $\gamma_{a2} = -0.3$  (jaune).

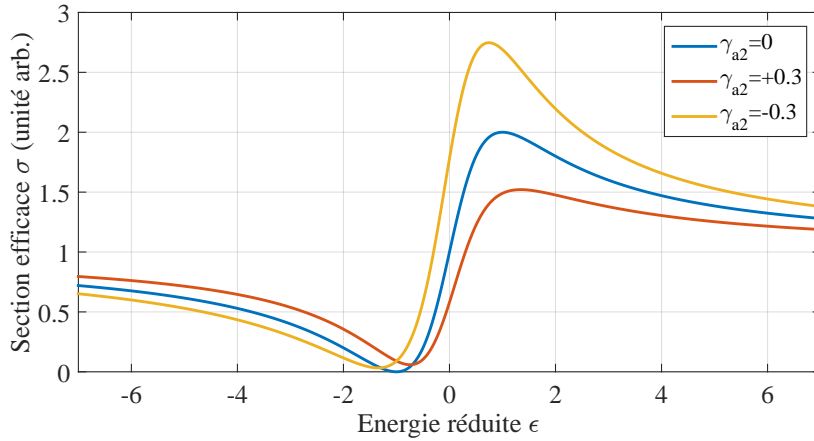


FIGURE 5.13 – Évolution de la section efficace à deux photons en fonction de l'énergie réduite  $\epsilon$  autour d'une résonance autoionisante, pour différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$ .

### 5.2.3 Application à la résonance $2s2p$ de l'hélium

Les résonances d'autoionisation de l'hélium ont été intensivement étudiées au cours des dernières décennies. Les propriétés de la résonance autoionisante  $2s2p$  sont donc parfaitement connues dans le cas de l'interaction à un photon. Ses paramètres sont :  $E_r = 60.15 \text{ eV}$ ,  $\Gamma = 0.037 \text{ meV}$  et  $q = -2.77$  (Domke et al. [48], Rost et al. [189]). Dans le cas de l'interaction à deux photons, nous avons vu qu'un paramètre supplémentaire apparaît,  $\gamma_{a2}$ , qui doit être déterminé. D'après les calculs *ab initio* de Jiménez Galán et al. [100], on obtient  $\beta_a = -0.0003$  (en unités atomiques), amenant à  $\gamma_{a2} = -0.0155$  (avec  $\lambda_2 = 1295 \text{ nm}$ ). La trajectoire dans le plan complexe, la phase et la section efficace associée sont présentées figure 5.14, pour les cas cor-



respondant à  $\gamma_{a2} = 0$  et  $\gamma_{a2} = \pm 0.0155$ . La faible valeur de  $\gamma_{a2}$  ne permet pas de distinguer facilement les différentes trajectoires dans le plan complexe. L'évolution de la phase, quant à elle, dépend comme nous l'avons vu précédemment, du signe de  $\gamma_{a2}$ . Les cas  $\gamma_{a2} = 0$  et  $\gamma_{a2} = +0.0155$  montrent la même variation de phase. La seule différence entre ces deux cas réside en l'absence de discontinuité pour le cas  $\gamma_{a2} = +0.0155$ . Pour  $\gamma_{a2} = -0.0155$ , on obtient une variation continue de  $2\pi$ . Finalement, la section efficace ne varie que très peu pour les différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$ .

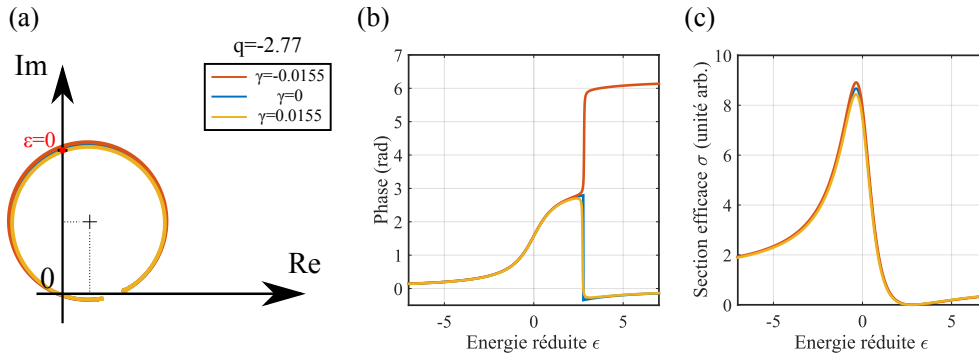


FIGURE 5.14 – (a) Trajectoires dans le plan complexe, (b) phase et (c) section efficace pour différentes valeurs de  $\gamma_{a2}$ .

Les simulations présentées dans Jiménez Galán et al. [100] prennent en compte un dernier effet, qui consiste en la durée finie des impulsions XUV et IR. Dans le cas de l'interaction à deux photons telle que nous l'avons présentée, la durée des impulsions est supposée infinie, correspondant alors à des ondes monochromatiques dans le domaine spectral. Dans ce cas, il n'y a qu'une seule énergie pour l'état intermédiaire après absorption du premier photon ( $\omega_1$ , XUV) et une seule énergie pour l'état final (après absorption ou émission du photon IR à  $\omega_2$ ). Dans le cas d'impulsions de durée finie, un élargissement spectral a lieu à la fois pour l'impulsion XUV et l'impulsion IR. Il est alors possible d'accéder à un état final donné par plusieurs chemins/combinaisons de photons XUV+IR. Ce principe est décrit Figure 5.15 (a). La durée finie des impulsions des deux faisceaux (de fréquence centrale  $\omega_1$  et  $\omega_2$ ) a alors une répercussion sur l'élément de transition résonant à deux photons, qui sera alors une somme cohérente des contributions provenant des différentes combinaisons XUV+IR. Cette somme a une influence sur la trajectoire dans le plan complexe et plus précisément, sur le rayon du cercle décrivant la trajectoire dans ce plan. Plus la durée des impulsions sont courtes, plus le rayon du cercle dans le plan complexe est petit, entraînant une variation de phase de plus en plus faible. Une comparaison entre la phase de l'élément de transition à deux photons dans le cas "impulsions de durée infinie" et celui dans le cas "impulsions de durée finie", en prenant nos conditions expérimentales ( $\tau_{IR,FWHM} = 70fs$ ) est présentée Figure 5.15 (b). Comme prévu, la variation de phase du cas "impulsions de durée finie" est moins importante que celle du cas "impulsions de durée infinie". Pour pouvoir mesurer précisément la

phase de l'élément de transition à deux photons, il serait optimal d'utiliser une impulsion XUV de fréquence centrale  $\omega_1$  courte temporellement, de façon à accéder à la variation de phase sur une large gamme spectrale, associée à une impulsion IR de fréquence centrale  $\omega_2$  longue temporellement, de façon à ne pas "brouiller" les effets de phase par trop de combinaisons XUV+IR (notons qu'il suffit qu'une seule des impulsions soit étroite spectralement pour limiter les combinaisons associées à un état final donné).

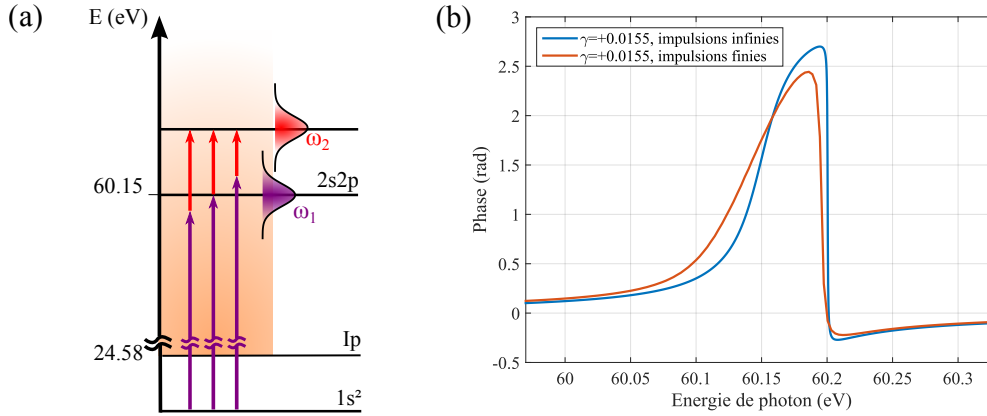


FIGURE 5.15 – (a) Diagramme décrivant l'influence de l'utilisation d'impulsions de durée finie. Plusieurs chemins quantiques, associés à la largeur spectrale des impulsions utilisées, permettent d'accéder à un même état final. (b) Évolution de la phase, correspondant aux cas "impulsions de durée infinie" et "impulsions de durée finie".

### 5.3 Résultats

Le dispositif utilisé est présenté Figure 5.16. Ici, l'OPA, décrit dans la section 1.3.1, est utilisé. Pour rappel, il permet la production d'impulsions accordables en longueurs d'onde sur la gamme [1200 – 2000] nm avec une énergie de l'ordre de  $1.8\text{ mJ}$ . Les impulsions provenant de l'OPA sont séparées par une lame séparatrice 90/10. La partie réfléchie du faisceau sert à la GHOE et est focalisée par une lentille  $f = 400\text{ mm}$ . Pour ces mesures, il est nécessaire de produire des harmoniques dont l'énergie est supérieure à  $70\text{ eV}$ , afin que la résonance étudiée à  $60.15\text{ eV}$  ne se situe pas dans la coupure du spectre. Grâce à la variation quadratique de l'énergie de coupure harmonique avec la longueur d'onde excitatrice, ces énergies de  $70\text{ eV}$  peuvent être atteintes en générant dans l'argon avec une source de longueur d'onde dans la gamme [1200 – 1300] nm. On utilise donc une cellule remplie d'Argon. De cette manière, on peut ajuster la pression de génération afin de favoriser les harmoniques élevées qui nous intéressent (situées juste après le minimum de Cooper dans l'argon) sans se soucier des ordres les plus faibles. Les faisceaux XUV et MidIR se propagent colinéairement. On filtre le faisceau MidIR à l'aide d'un filtre en alumi-

nium d'épaisseur  $200\text{nm}$ . Les harmoniques produites ont une largeur totale à mi-hauteur de l'ordre de  $400\text{meV}$ . Le faisceau XUV passe au centre d'un miroir troué et est refocalisé par un miroir torique dans le MBES, permettant la photoionisation de l'hélium autour de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  à  $60.15\text{eV}$ . Les photoélectrons sont ralentis à l'aide d'un potentiel retard ( $V_{\text{retard}} = 26\text{V}$ ), permettant d'observer le spectre près de la résonance avec une bonne résolution spectrale autour de  $10\text{eV}$ , au lieu de  $36\text{eV}$ . Dans les paragraphes suivants, on présentera la détermination des caractéristiques de la fonction d'appareil, donnant accès à la résolution spectrale du spectromètre. Différents spectres obtenus par GHOE sur la gamme de longueur d'onde  $[1275 - 1305]\text{nm}$  sont présentés Figure 5.17. On constate qu'en augmentant la longueur d'onde de génération, on diminue l'énergie de photon de  $H63$ , permettant de scanner la résonance.

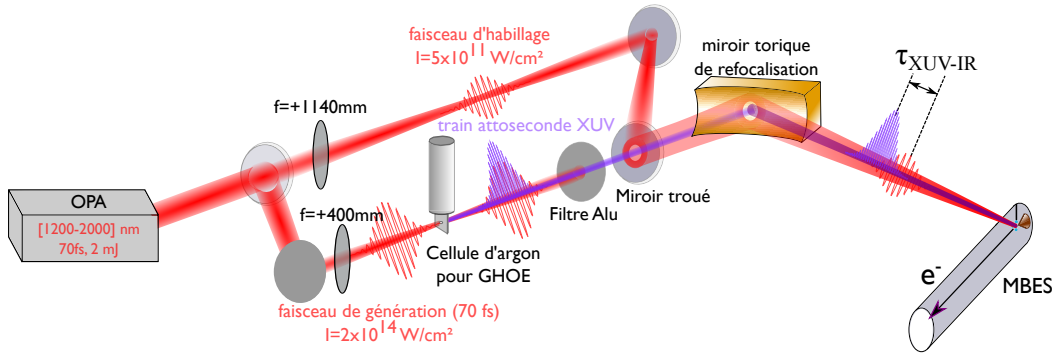


FIGURE 5.16 – Dispositif expérimental utilisé au cours de ce chapitre. Plus de détails dans le texte.

Les propriétés de la résonance  $2s2p$  de l'hélium étant parfaitement connues dans le cas de la photoionisation à un photon ( $q = -2.77$ ,  $\Gamma = 0.037\text{meV}$ ,  $E_r = 60.15\text{eV}$ , Chan et al. [30], Domke et al. [48]), il est possible de déterminer avec une assez bonne précision la fonction d'appareil du spectromètre utilisé au cours de cette expérience dans la région de la résonance, en prenant en compte le potentiel retard. Pour cela, on suppose la fonction d'appareil gaussienne  $G(E)$  telle que :

$$G(E) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{E_{0,FWHM}\sqrt{\pi}} e^{-4\ln 2 \left( \frac{E}{E_{0,FWHM}} \right)^2}, \quad (5.17)$$

avec  $E_{0,FWHM}$  la largeur totale à mi-hauteur de la fonction d'appareil, que l'on cherche à déterminer. Pour ça, on applique la méthode des moindres carrés entre le profil de Fano expérimental et la convolution de la fonction d'appareil  $G(E)$  avec l'expression théorique de la section efficace autour d'une résonance d'AI (éq. 5.9). Pour reproduire le plus précisément le profil de  $H63$ , il faut multiplier le profil théorique de Fano par une gaussienne de largeur à mi-hauteur correspondant à celle des harmoniques, soit  $400\text{meV}$ . On a alors  $F_{\text{theo}}(E) = \sigma_{\text{theo}}(E) e^{-4\ln 2 ((E-E_r)/E_{\text{Harm},FWHM})^2}$ . Le produit de convolution est alors :  $H(E) = G(E) * F_{\text{theo}}(E)$ , en prenant les paramètres

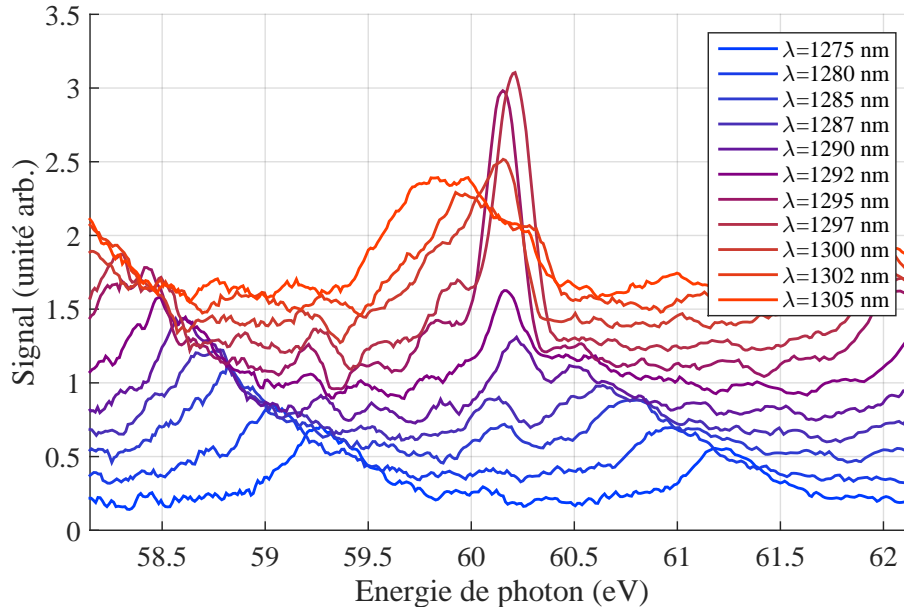


FIGURE 5.17 – Spectres de photoionisation d'un gaz d'hélium, autour de la résonance d'autoionisation  $2s2p$ , par des harmoniques produites dans une cellule d'argon avec des longueurs d'onde de génération se situant entre  $1275\text{nm}$  et  $1305\text{nm}$ .

définis précédemment pour  $\sigma_{theo}(E)$ . Les résultats sont présentés figure 5.18. Le profil expérimental choisi correspond à celui de l'harmonique  $H63$  obtenue par GHOE à  $1295\text{nm}$  (voir figure 5.17), sur la gamme d'énergie  $[59.7 - 60.6]\text{eV}$ . L'écart entre la courbe expérimentale et la convolution théorique est minimal pour  $E_{0,FWHM} = 190\text{meV}$ . On obtient donc une résolution spectrale  $\Delta E/E \approx 2\%$  autour de  $10\text{eV}$ .

L'autre bras de l'interféromètre sert à la propagation du faisceau d'habillage, nécessaire à la technique RABBIT, décrite Section 1.3.2. Une focale plus longue ( $f = +1140\text{mm}$ ) est utilisée, afin de s'assurer que l'éclairement de ce faisceau reste de l'ordre de quelques  $10^{11}\text{W/cm}^2$ , mais également que le waist du faisceau au foyer soit plus important que celui de l'XUV, afin d'assurer un recouvrement spatial homogène. Le faisceau d'habillage est réfléchi sur le miroir troué et se propage ensuite avec le faisceau XUV, décalé d'un délai  $\tau_{XUV-IR}$ , contrôlé par l'actuateur piezo décrit Section 1.3.1 (la ligne à retard correspondante n'est pas montrée sur le schéma de la Fig. 5.16 pour une meilleure lisibilité). La superposition spatio-temporelle des deux faisceaux dans le MBES permet de mesurer l'évolution du signal de photoionisation modulé par le faisceau d'habillage, en fonction du délai  $\tau_{XUV-IR}$ . Ces modulations sont enregistrées et permettent de produire une trace RABBIT. L'évolution du signal, fonction du délai  $\tau$  et de l'énergie du photoélectron dans les pics satellites  $SB62$  et  $SB64$  peut s'écrire comme :

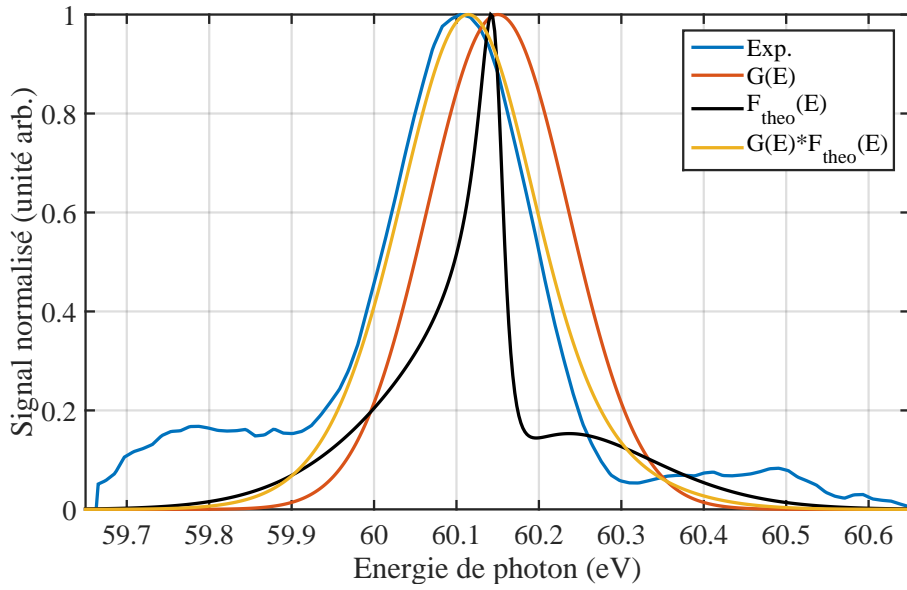


FIGURE 5.18 – Détermination de la fonction d’appareil/résolution du spectromètre à temps de vol dans la région 10eV. Voir texte pour plus de détails.

$$\begin{aligned}
 S_{q\pm 1}(\tau, E) &= |A_{R\pm 1}(\tau, E) + A_{NR\mp 1}(\tau, E)|^2 \\
 &= |A_{R\pm 1}(E)|^2 + |A_{NR\mp 1}(E)|^2 + 2|A_{R\pm 1}(E)||A_{NR\mp 1}(E)| \\
 &\quad \cos(2\omega_0\tau \pm [\varphi_{q\pm 2}(E) - \varphi_q(E)] \pm [\varphi_{trR\pm 1}(E) - \varphi_{trNR\mp 1}(E)]),
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

avec  $|A_{R\pm 1}(\tau, E)|$  correspondant à l’amplitude complexe du chemin résonant amenant aux pics satellites *SB64/SB62* respectivement. Cela correspond à l’absorption de *H63* et à l’absorption (resp. l’émission) d’un photon IR.  $|A_{NR\mp 1}(\tau, E)|$  correspond à l’amplitude complexe du chemin non résonant (*H65* – 1 photon IR/*H61* + 1 photon IR).  $\omega_0$  est la fréquence IR centrale,  $\varphi_{q\pm 2}(E) - \varphi_q(E)$  est la différence de phase spectrale entre deux harmoniques consécutives et  $\varphi_{trR\pm 1}(E) - \varphi_{trNR\mp 1}(E)$  est la différence de phase atomique entre les dipôles de transition à deux photons. La différence de phase  $\varphi_{q\pm 2}(E) - \varphi_q(E)$  varie lentement au sein des pics satellites et est associé à une légère variation de la périodicité au sein du train d’impulsions attoseconde (Varju et al. [240]).  $\varphi_{trNR\mp 1}(E)$  varie également peu, à cause de la structure plate du continuum, en contraste avec le terme  $\varphi_{trR\pm 1}(E)$ .

Quelques exemples de traces, obtenus pour différentes longueurs d’onde de génération, sont présentées Figure 5.19. Les différentes traces permettent d’observer qu’en modifiant la longueur d’onde de génération, l’harmonique *H63* vient scanner progressivement la résonance d’autoionisation, présentant une forte augmentation de la section efficace de photoionisation. De plus, il apparaît clairement que le profil de la résonance est imprimé sur celui des pics satellites voisins *SB62* et *SB64*.

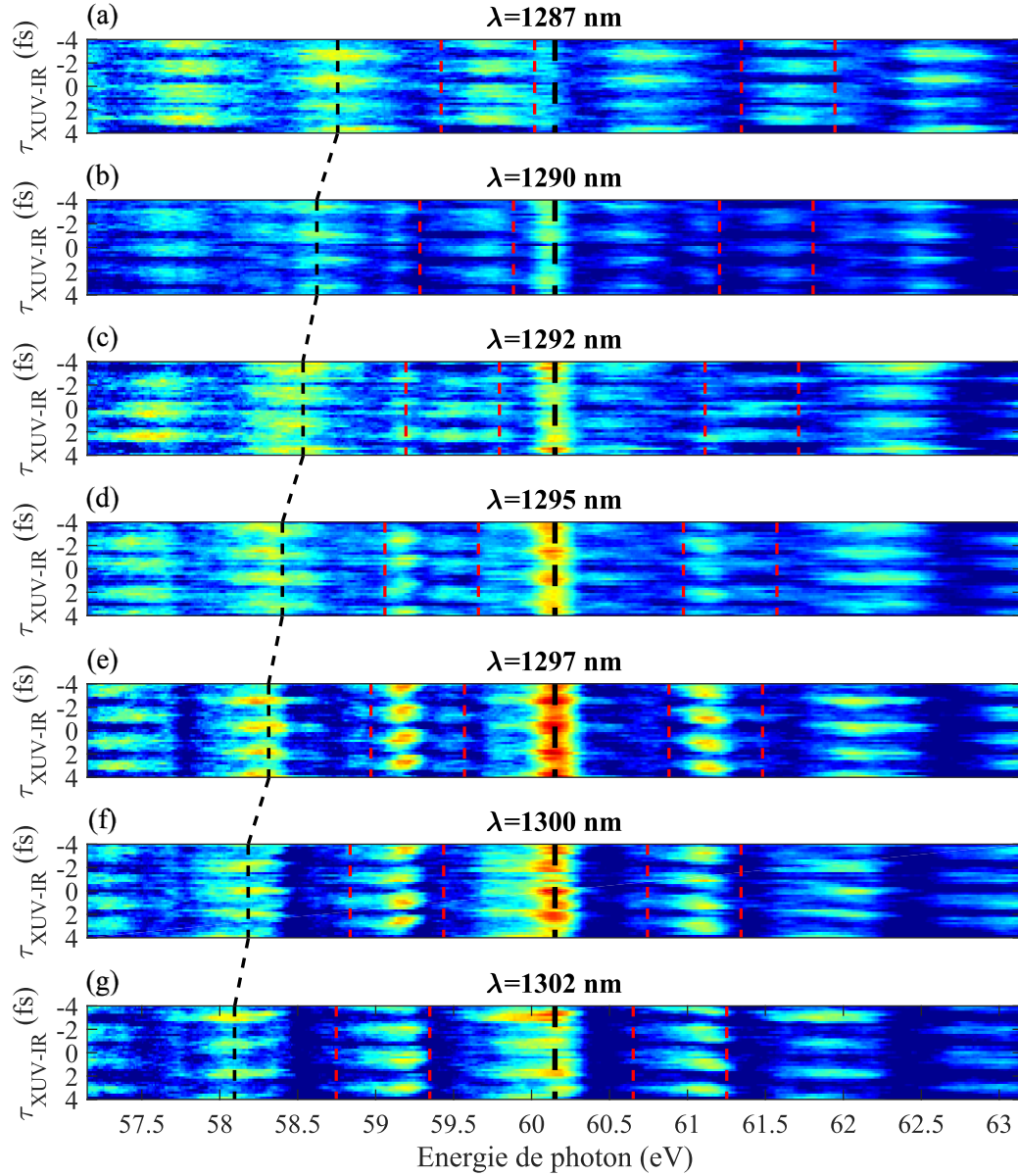


FIGURE 5.19 – Traces RABBIT effectuées autour de la résonance d'autoionisation  $2s2p$ , pour des longueurs d'onde de génération allant de (a)  $1287\text{nm}$  à (g)  $1302\text{nm}$ . La ligne verticale en tiret noir indique la position de la résonance  $2s2p$  ( $60.15\text{eV}$ ). Les lignes verticales rouges délimitent les régions d'intégration des pics satellites  $SB62$  et  $SB64$ , tandis que la ligne verticale noire (en traits fins) pointe la position de  $H61$ , harmonique non résonante la plus proche.

Les traces RABBIT expérimentales sont comparées avec des traces obtenues par simulation. Ces simulations sont basées sur le modèle résonant à deux photons présenté section 5.2, en prenant en compte la durée finie des impulsions. Ces simulations prennent en compte les différents paramètres expérimentaux présentés auparavant. La largeur des harmoniques est fixée à  $400\text{meV}$ , la durée de l'impul-

sion midIR est de  $70fs$  et la résolution du spectromètre à temps de vol, définie par une distribution gaussienne de largeur totale à mi-hauteur estimée à  $190meV$  sont prises en compte pour reproduire le plus précisément les traces expérimentales. On présente figure 5.20 les traces théoriques obtenues à  $1295nm$  en prenant en compte, ou non, la résolution du spectromètre à temps de vol. Sur ces traces, seuls les pics satellites sont visibles. On constate un élargissement non négligeable des pics satellites après convolution. Cela a un impact sur la phase extraite de ces pics, qui est alors plus étalée spectralement et d'amplitude moins importante.

On présente figure 5.21 une comparaison entre une trace RABBIT obtenue expérimentalement avec la trace précédemment présentée à  $\lambda = 1295nm$ . Le modèle reproduit très fidèlement les résultats expérimentaux. On retrouve la même structure distordue des oscillations des pics  $SB62$  et  $SB64$ . Dans la suite, la procédure d'extraction des données de simulations sera identique à celle des données expérimentales.

Dans cette section, nous appliquerons tout d'abord la méthode "classique" d'extraction de la phase RABBIT décrite 1.3.2 afin d'extraire le terme de phase  $\varphi_{trR\pm 1}(E)$  autour de la résonance  $2s2p$  pour les différentes longueurs d'onde de génération. Ensuite, nous montrerons que la résolution du spectromètre permet de mesurer cette même phase, mais résolue spectralement. Enfin, nous verrons que la mesure complète en amplitude et en phase du pic satellite permet la reconstruction du paquet d'ondes électronique à deux photons dans le domaine temporel. Les résultats expérimentaux seront comparés avec les résultats des simulations détaillées précédemment.

### 5.3.1 Extraction de la phase RABBIT

La procédure d'extraction de la phase des pics satellites est décrite Section 1.3.2. Dans cette procédure, la phase du pic intégré spectralement est extraite et on l'appellera ici  $\Phi$ , pour la différencier de  $\varphi$ , terme présent dans l'équation 5.18 et correspondant donc à la phase dépendant de l'énergie  $E$ . Dans le cas d'un gaz cible ayant une section efficace "plate", on extrait, comme prévu, la différence de phase entre deux harmoniques consécutives  $\Phi_{q\pm 2} - \Phi_q$ , en supposant le terme  $\Phi_{trNR\pm 1}$  constant. Dans le cas de l'étude de l'état doublement excité  $2s2p$ , nous cherchons à mesurer le terme  $\Phi_{trR\pm 1}$ , non négligeable. Il est alors nécessaire de s'affranchir de la différence de phase  $\Phi_{q\pm 2} - \Phi_q$ . Les régions d'intégration des pics satellites utilisées sont représentées par les lignes rouges sur la Figure 5.19. Nous présentons, Figure 5.22 l'évolution de la phase des pics satellites en fonction de leur énergie, extraites de traces RABBIT à  $1275nm$  (Figure 5.19 (a)) et  $1295nm$  (Figure 5.19 (d)). Intéressons-nous d'abord à la phase extraite dans le cas  $\lambda_{gen} = 1275nm$  (courbe bleue). Cette longueur d'onde ne permet pas à l'harmonique 63 ( $E_{H63} = 61.26eV$ ) d'exciter l'état résonant ( $60.15eV$ ). Les phases extraites pour les différents pics satellites ne sont donc pas affectées par la résonance. L'évolution observée correspond alors unique-



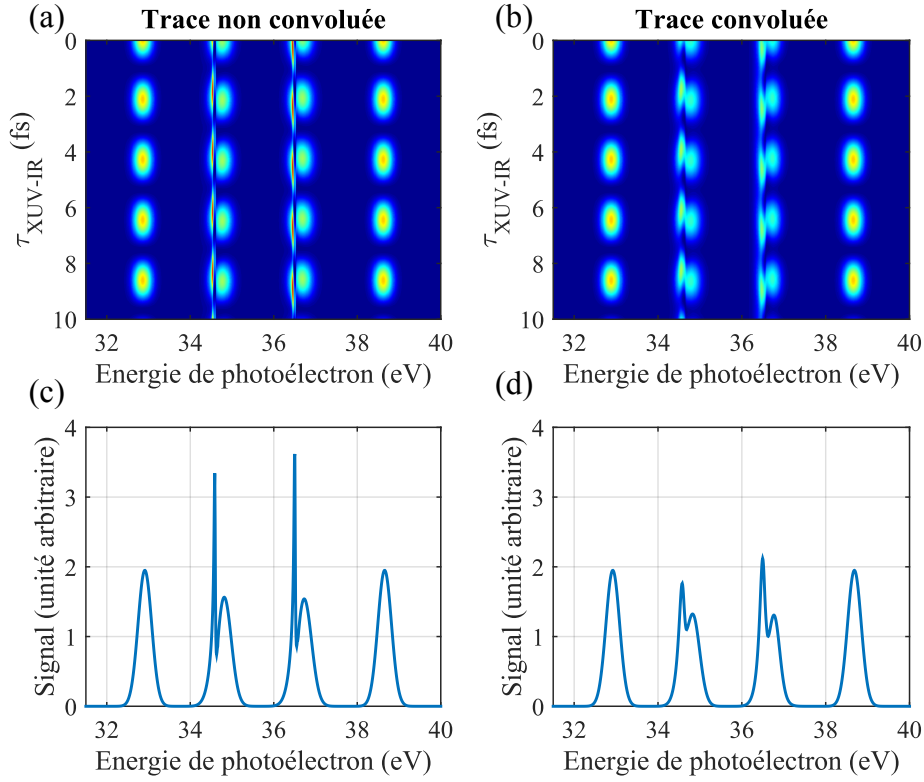


FIGURE 5.20 – Trace RABBIT obtenue via les simulations, dans le cas d'un champ de génération de longueur d'onde  $\lambda = 1295nm$ . Seuls les pics satellites sont présents, pour un souci de clarté. (a) Trace brute, sans prendre en compte la réponse du spectromètre. (b) Trace affectée par la réponse du spectromètre. (c-d) Signal obtenu par intégration de la trace suivant le délai  $\tau_{XUV-IR}$  (a-b).

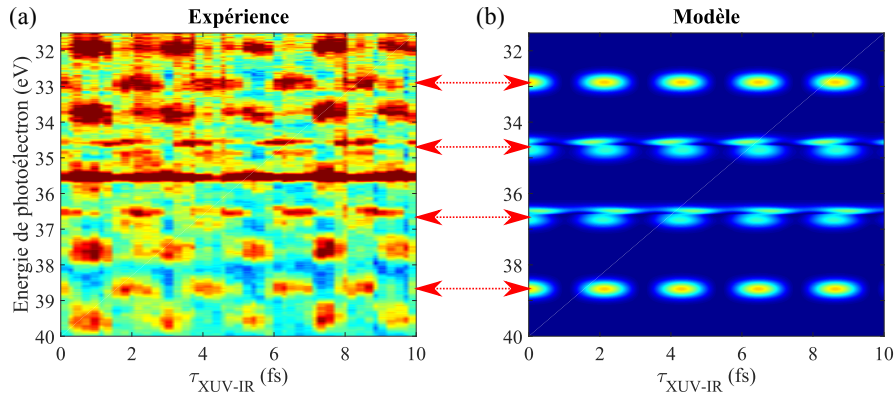


FIGURE 5.21 – Comparaison entre la trace RABBIT obtenue expérimentalement à  $\lambda = 1295nm$  (a) avec la trace créée via le modèle (b).

ment à l'attochirp, estimé à  $21as/eV$ . Notons que la phase du premier pic satellite est arbitrairement mise à l'origine ( $0rad$ ).

Pour le cas  $\lambda_{gen} = 1295nm$  (courbe violette), l'harmonique  $H63$  a une énergie



de photon  $E_{H63} = 60.32\text{eV}$  et permet d'exciter l'état résonant grâce à la largeur des harmoniques. De fortes variations de phase sont observées pour les pics satellites voisins  $SB62$  et  $SB64$  ( $E_{SB62} = 59.36\text{eV}$  et  $E_{SB64} = 61.27\text{eV}$  resp.) avec des valeurs de phase de  $0.60\text{rad}$  pour  $SB62$  et  $-0.01\text{rad}$  pour  $SB64$ . Pour extraire uniquement le terme de phase  $\Delta\Phi_{q+1}^{atom}$ , il est nécessaire de soustraire la contribution de l'attochirp. Pour cela, on effectue une régression linéaire de cette courbe, en excluant les points associés à la résonance. Nous obtenons alors un attochirp estimé à  $18.7\text{as/eV}$  ( $0.057\text{rad/eV}$ ). Notons que l'attochirp dépend des conditions de génération, telles que la longueur d'onde et surtout l'éclairement laser ; il n'est donc pas surprenant que sa valeur change d'une trace RABBIT à l'autre. Ce fit est représenté par la droite noire sur la figure 5.22. Le terme de phase supplémentaire associé vaut alors  $0.20\text{rad}$  pour  $SB62$  et  $0.31\text{rad}$  pour  $SB64$ . En soustrayant ces valeurs aux phases mesurées, on obtient uniquement la phase associée aux dipôles de transition. Cette procédure d'extraction de la phase est similaire à celle effectuée par Kotur et al. [114].

Cette procédure est appliquée aux différentes traces RABBIT, permettant l'extraction de la phase de la transition résonante à deux photons en fonction de l'énergie de photon. Les résultats sont présentés Figure 5.23. Intéressons nous d'abord à la phase extraite du pic satellite  $SB62$ . Loin de la résonance (points violet-bleu), la phase est plate et est quasi nulle, montrant bien que l'état résonant n'est pas peuplé dans cette gamme d'énergie. Lorsque cet état est excité, la phase varie et atteint une valeur maximale de  $0.48\text{rad}$  à  $59.2\text{eV}$  pour ensuite rediminuer. La comparaison avec la théorie, qui prend en compte nos paramètres expérimentaux (durées d'impulsions, longueurs d'onde de génération, éclairement, fonction d'appareil du MBES,...) pour reproduire les traces RABBIT, montre un excellent accord. On observe alors une variation de phase totale de  $0.5\text{rad}$  à travers la résonance.

Comme attendu, le pic satellite  $SB64$  présente un comportement identique, mais inversé. Cette inversion est intrinsèque à la technique RABBIT. En effet, le terme  $\Delta\Phi_{q+1}^{tr}$  s'écrit comme  $\Delta\Phi_{62}^{tr} = \Phi_R^{tr} - \Phi_{NR}^{tr}$  pour le pic satellite  $SB62$  et comme  $\Delta\Phi_{64}^{tr} = \Phi_{NR}^{tr} - \Phi_R^{tr}$ .

### 5.3.2 Extraction de la phase résolue spectralement

La raison pour laquelle les pics satellites sont intégrés spectralement est originellement associée à la faible résolution des spectromètres à temps de vol. Cependant, les efforts d'amélioration de la résolution de notre MBES, associés aux propriétés spectrales des harmoniques produites par l'OPA, permettent de résoudre spectralement la structure de la résonance. Comme nous pouvons le voir dans la Figure 5.19, la structure de la résonance est observable à la fois sur le pic harmonique, mais également sur les pics satellites voisins. De ce constat simple, nous avons décidé d'étudier l'évolution de la phase à l'intérieur même des pics satellites, plutôt que de l'intégrer sur toute sa largeur spectrale et n'extraire qu'un point. Le principe de la méthode est présenté Figure 5.24, où on s'intéresse au cas du pic satellite non résonant  $SB60$ . En effectuant la transformée de Fourier de la trace suivant la direction

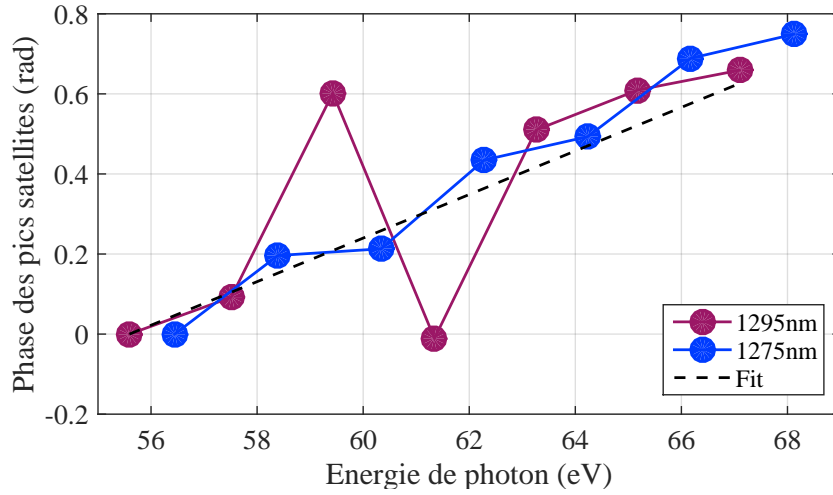


FIGURE 5.22 – Phase des pics satellites intégrés spectralement extraits des traces RABBIT pour une longueur d'onde de génération  $\lambda_{gen} = 1275nm$  (bleu) non résonante et  $\lambda_{gen} = 1295nm$  (violet), résonant. Un fit linéaire de la phase (tiret noir) est présenté pour  $\lambda_{gen} = 1295nm$ , en excluant les pics résonants, situés à  $59.40eV$  (SB62) et  $61.31eV$  (SB64), afin de soustraire l'attochirp de la phase  $\Delta\Phi_{q+1}^{atom}$ .

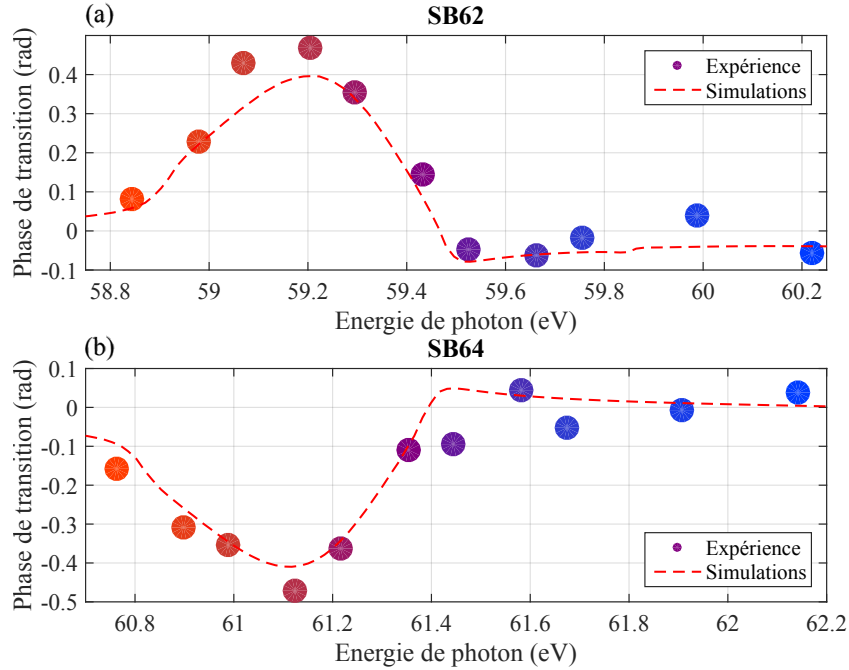


FIGURE 5.23 – Phase extraite par intégration spectrale des pics satellites (a) SB62 et (b) SB64, après soustraction de la phase associée à l'attochirp. Le code couleur est le même que celui utilisé Figure 5.17. Une comparaison avec la théorie est présentée (courbe rouge), pour les deux pics satellites.

des délais, on obtient l'évolution du signal du pic satellite pour les composantes de fréquences  $\omega/\omega_0 = 0, \pm 2$ . L'amplitude des composantes à  $\omega/\omega_0 = 0$  et  $\omega/\omega_0 = 2$  est présentée Figure 5.24 (c). On constate que le signal de la composante de fréquence nulle est fortement affectée par le bruit. Cela dit, la composante à  $\omega/\omega_0 = 2$  est indépendante du bruit de fond. La Figure 5.24 (d) montre l'évolution de la phase résolue spectralement extraite de la composante à  $\omega/\omega_0 = 2$ , qui n'est pas affectée par la résonance et est donc plutôt plate sur la largeur du pic satellite. La même procédure est ensuite appliquée au cas des pics satellites SB62 (voir Figure 5.25) et SB64.

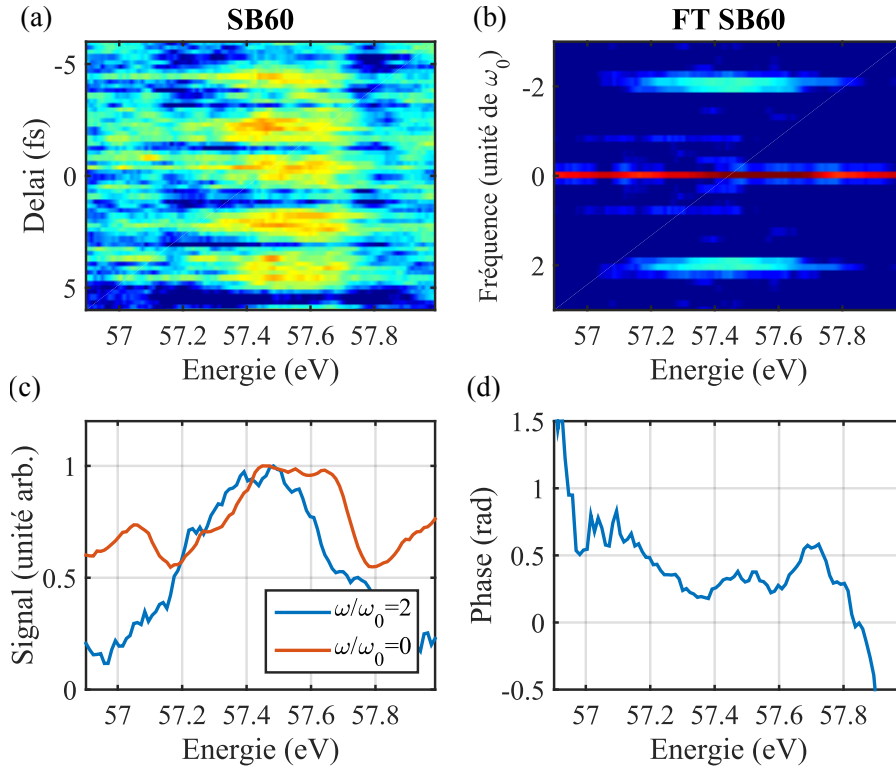


FIGURE 5.24 – (a) Trace RABBIT obtenue à l’aide d’un champ générateur à 1295nm, zoomée autour du pic satellite SB60. (b) Transformée de Fourier de la Trace RABBIT autour du pic satellite SB60. (c) Amplitude et (d) phase du pic à  $2\omega_0$  de la transformée de Fourier du pic satellite SB60.

L'évolution du signal intégré en délai (figure 5.26) et de la phase (figure 5.27) des pics satellites SB62 et SB64 est présentée ci-dessous. Le signal des pics satellites présente deux structures, la première, plus fine et d'amplitude plus élevée, correspond à la résonance, tandis que l'autre partie du signal correspond à la partie non résonante de l'excitation large bande (rappelons que la largeur de 400 meV des harmoniques excède largement celle de la résonance). Le fait d'intégrer en délai la trace RABBIT permet de s'affranchir du terme oscillant de l'équation 5.18. Il reste alors :

$$S_{int\grave{e}gre,q\pm 1}(E) = |A_{R\pm 1}(E)|^2 + |A_{NR\mp 1}(E)|^2. \quad (5.19)$$

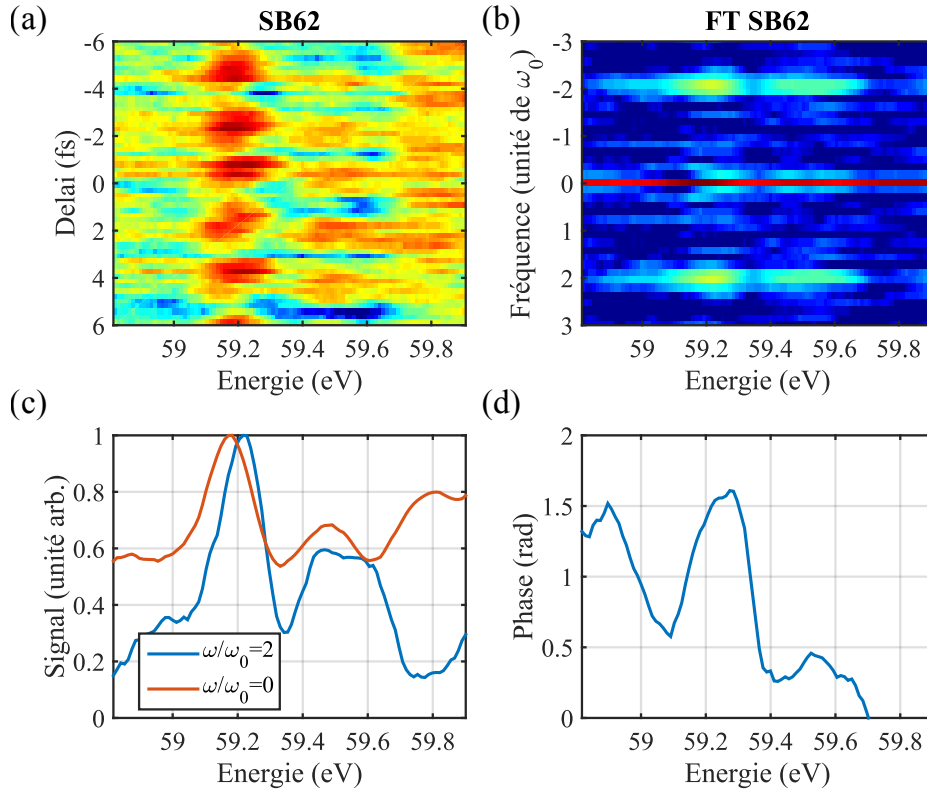


FIGURE 5.25 – (a) Trace RABBIT obtenue à l’aide d’un champ générateur à 1295nm, zoomée autour du pic satellite SB62. (b) Transformée de Fourier de la Trace RABBIT autour du pic satellite SB62. (c) Amplitude et (d) phase du pic à  $2\omega_0$  de la transformée de Fourier du pic satellite SB62.

Le signal intégré en délai des pics satellites correspond alors à la somme des intensités des chemins résonant et non résonant. Notons que cette expression correspond également à l’amplitude de la composante de fréquence nulle de la transformée de Fourier de la trace RABBIT.

La phase du pic satellite SB62 montre une variation de l’ordre de 1.2 rad (minimum à maximum) avec un saut brutal à 59.3eV. Ce même constat est observable pour le pic satellite SB64, mais également de signe opposé. Les résultats diffèrent de ceux attendus et présentés Figure 5.15 (b). Cette différence est due à l’influence de la fonction d’appareil et donc, de la résolution du spectromètre à temps de vol, qui provoque non seulement un étalement de l’amplitude spectrale, mais aussi de sa phase. En prenant cet effet en compte, l’accord avec le modèle théorique est excellent pour les deux pics satellites, on retrouve le même comportement. Une description similaire à celle effectuée pour le signal des pics satellites peut être faite avec la phase. la forte variation de phase initiale (côté "rouge" des pics) est associée à la partie résonante du pic satellite, tandis que la second partie (côté "bleu" des pics), où la variation est moins importante, correspond à la phase de la partie non

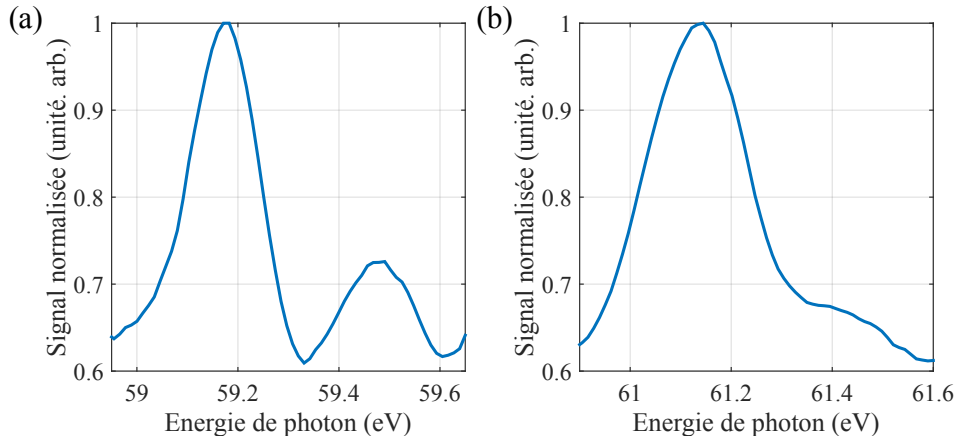


FIGURE 5.26 – Signal intégré en délai et résolu spectralement des pics satellites SB62 (a) et SB64 (b), obtenu par GHOE à 1295nm.

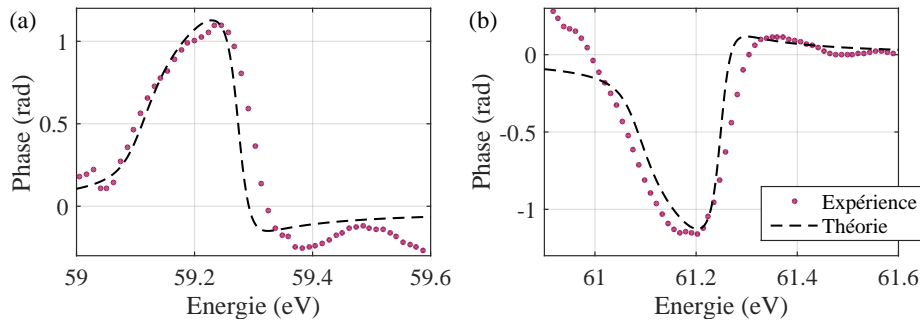


FIGURE 5.27 – Phase résolue spectralement des pics satellites SB62 (a) et SB64 (b), obtenue par GHOE à 1295nm. Une comparaison avec le modèle théorique est présentée (courbe noire en tirets), pour les deux pics satellites.

résonante du signal.

Pour s'assurer que les résultats obtenus correspondent bien à  $\varphi_{trR\pm 1}(E)$ , il est intéressant d'étudier l'évolution de la phase à l'intérieur des pics satellites non résonants. C'est ce que l'on présente Figure 5.28 pour les pics satellites voisins des pics résonants, SB60 et SB66, également obtenue par GHOE à 1295nm. On constate que la phase des pics hors résonance est quasi-plate avec des fluctuations de l'ordre de 0.3rad.

On peut également s'intéresser à la façon dont évolue la phase à deux photons résolue spectralement près de la résonance en fonction de la longueur d'onde de génération, présentée figure 5.29. Quand l'harmonique H63 est loin de la résonance ( $\lambda < 1290nm$  ou  $\lambda > 1305nm$ ), la phase est relativement plate sur l'intégralité de la bande spectrale de l'harmonique. Dès que la résonance est atteinte, cela induit des modulations de phases rapides, tout d'abord sur le bord de la bande spectrale, puis au milieu. On peut constater la fiabilité et la robustesse de la technique de mesure

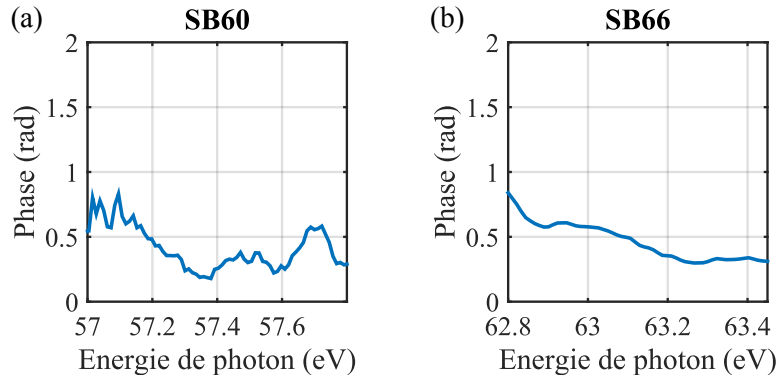


FIGURE 5.28 – Phase extraite, résolue spectralement pour les pics satellites non résonants SB60 et SB66, obtenue par GHOE à 1295nm.

de phase : la phase à une énergie donnée est déterminée uniquement par sa position par rapport à la résonance, et non par rapport à l'excitation.

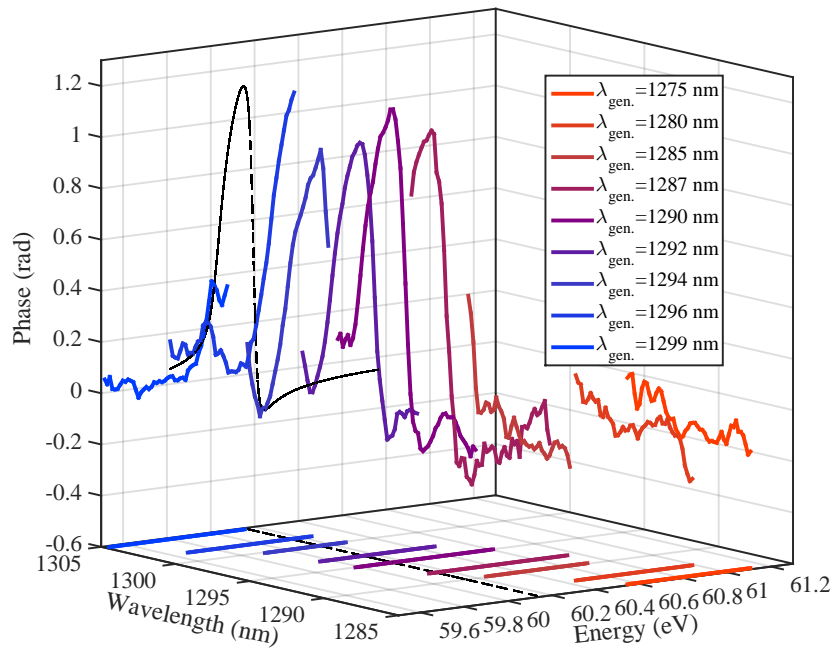


FIGURE 5.29 – Phases résolues spectralement du pic satellite SB62 ramenées à l'énergie de l'harmonique 63, obtenues par GHOE sur la gamme de longueur d'onde [1275 – 1299] nm. Une comparaison avec la théorie est présentée (courbe noire en tirets dans le fond). Une projection en bas de la Figure permet de mieux observer les largeurs spectrales ainsi que la position du pic satellite pour les différentes longueurs d'onde de génération  $\lambda_{gen}$  par rapport à la position de la résonance (ligne en tirets noir).

Une comparaison entre les deux techniques d'extraction de la phase est présentée figure 5.30. On constate non seulement une diminution de l'amplitude de la variation de phase d'un facteur  $\approx 2.8$ , mais également un élargissement deux fois plus important. Ceci est une conséquence de l'intégration du signal du pic satellite sur toute la largeur spectrale, dominée par les  $400\text{meV}$  de  $H63$ , bien plus large que la résonance ( $\Gamma = 37\text{meV}$ ). La phase du pic satellite intégré n'est pas juste une phase moyenne au sens arithmétique du terme, mais plutôt une valeur moyenne pondérée par la distribution d'intensité du pic satellite. La phase au maximum de la résonance joue alors un rôle dominant dans la détermination de la variation de phase, indépendamment de la forme de la phase résolue spectralement.

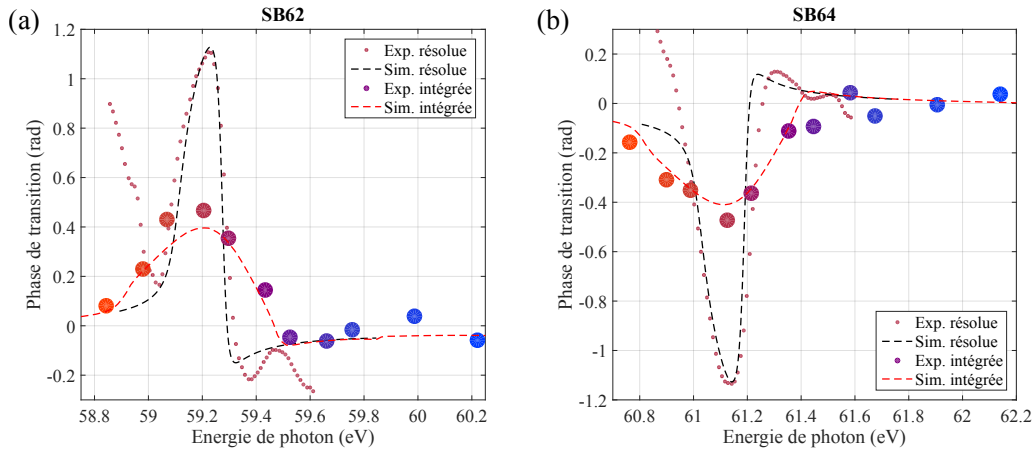


FIGURE 5.30 – Comparaison de l'évolution de la phase des pics satellites (a)  $SB62$  et (b)  $SB64$  pour les deux méthodes utilisées. Dans chaque cas, les courbes simulées et expérimentales sont présentées.

Pour s'en convaincre, considérons un premier cas, où la phase intégrée est supposée équivalente à la moyenne arithmétique de la phase résolue spectralement sur l'intervalle considéré. Son expression s'écrit simplement comme :

$$\bar{\phi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \phi_{i,resolved} \quad (5.20)$$

avec  $N$  le nombre de points sur l'intervalle. Le second cas consiste plutôt à supposer la phase intégrée spectralement comme la moyenne pondérée sur la distribution d'intensité  $I(E)$  :

$$\langle \phi \rangle = \frac{\int dE I(E) \phi_{resolved}(E)}{\int dE I(E)} \quad (5.21)$$

Nous avons donc calculé les valeurs de  $\bar{\phi}$  et  $\langle \phi \rangle$  pour les différentes longueurs d'onde de génération et avons résumé cela Figure 5.31, où ces résultats sont comparés avec les valeurs extraites par intégration spectrale des pics satellites et avec la courbe obtenue via le modèle théorique.

Les deux moyennes montrent une différence significative, de l'ordre d'un facteur 2 pour les points proches du maximum de la résonance. La phase moyennée par la distribution d'intensité permet alors d'obtenir un bien meilleur accord avec la phase extraite par intégration spectrale des pics satellites.

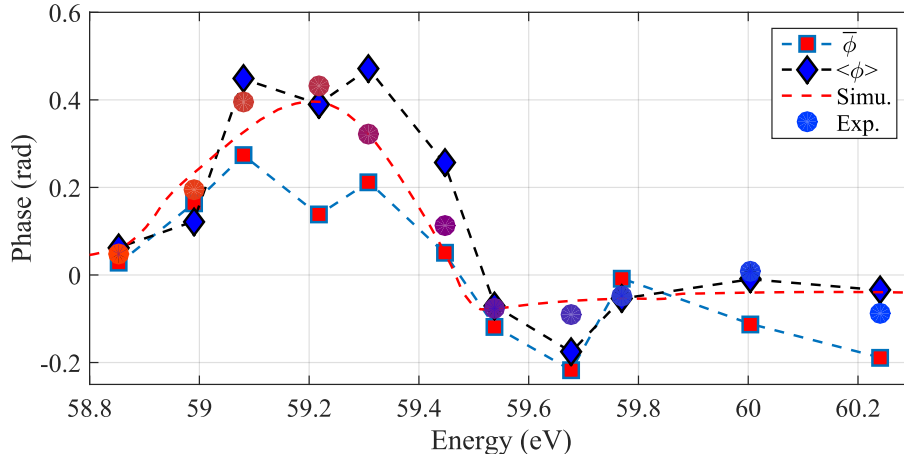


FIGURE 5.31 – Comparaison de la phase extraite par intégration spectrale des pics satellites avec la moyenne arithmétique  $\bar{\phi}$  (■) et la moyenne pondérée par la distribution d'intensité du pic satellite  $\langle \phi \rangle$  (◆).

En conclusion, revenons sur les points importants des deux techniques. Les caractéristiques de la technique RABBIT "classique" pour l'étude de résonances étroites sont : **i)** une détermination précise de l'atto-chirp est nécessaire pour extraire précisément les valeurs de  $\Phi_{tr}$  : cela nécessite la mesure de la phase de plusieurs pics satellites de part et d'autre de la résonance. De plus, cette détermination est nécessaire pour chaque longueur d'onde de génération, puisque les changements des conditions de génération (longueur d'onde, éclairage) modifient l'atto-chirp. **ii)** La phase extraite correspond en fait à une valeur moyenne dominée par la valeur du maximum de la résonance. **iii)** Dans le cas de variations rapides de la phase au sein de la largeur du pic satellite, le contraste des oscillations du pic satellite intégré est fortement réduit et peut empêcher la détermination de la phase, comme cela a déjà été observée dans le cadre de la spectroscopie harmonique (Haessler et al. [78]). **iv)** Cette technique est indépendante de la résolution du spectromètre. Il est cela dit possible de contourner les arguments **ii)** et **iii)** en utilisant une largeur d'harmonique résonante plus étroite que la largeur de la résonance.

D'un autre côté, la technique d'extraction de la phase résolue spectralement du pic satellite résonant **i)** est indépendante dans une large mesure du rayonnement d'excitation (longueur d'onde, largeur spectrale, chirp atto,...) ; **ii)** nécessite un seul et unique spectrogramme (trace) couvrant uniquement le pic satellite résonant ; **iii)** dépend de la résolution spectrale déterminée par le spectromètre.



### 5.3.3 Reconstruction du paquet d'ondes électronique

Dans cette section, on s'intéresse au paquet d'ondes électronique  $A_{R-1}$  créé par la transition résonante à deux photons. On présentera sa reconstruction dans le domaine spectral dans un premier temps, puis, dans un second temps, dans le domaine temporel. L'interprétation en termes de paquets d'ondes de l'amplitude et de la phase de l'élément de transition résonant à deux photons mesurés par RABBIT est le fruit de nombreuses discussions avec le groupe de Richard Taïeb, du LCPMR.

#### Reconstruction dans le domaine spectral

La mesure de l'amplitude et de la phase résolues spectralement des pics satellites 62 et 64 permet de reconstruire le paquet d'ondes électronique. Concentrons-nous uniquement sur le pic satellite  $SB62$ . La phase du pic satellite donne accès à :

$$\varphi_{tot,62}(E) = \varphi_{63}(E) - \varphi_{61}(E) + \varphi_{63-1}^{tr}(E) - \varphi_{61+1}^{tr}(E). \quad (5.22)$$

Comme nous l'avons déjà indiqué, la différence de phase  $\varphi_{61}(E) - \varphi_{63}(E)$  varie lentement au sein des pics satellites et est ici négligeable.  $\varphi_{61+1}^{tr}$  varie également peu, à cause de la structure plate du continuum, en contraste avec le terme  $\varphi_{63-1}^{tr}(E)$ . La variation de phase mesurée est donc directement celle de  $\varphi_{63-1}^{tr}(E)$ . Pour reconstruire le paquet d'ondes, nous avons également besoin de  $|A_{63-1}(E)|$ .  $S_{q\pm 1}(\tau, E)$  (Eq. 5.18) ne permet pas un accès direct à cette quantité. Elle donne accès à la somme des intensités des termes résonant et non résonant via le terme  $|A_{63-1}(E)|^2 + |A_{61+1}(E)|^2$  et au produit des amplitudes  $2|A_{63-1}(E)||A_{61+1}(E)|$ . Ce dernier est en fait l'amplitude de la composante oscillante à  $2\omega_{IR}$  de la trace (au facteur 2 près). Pour accéder à  $|A_{63-1}|$ , il faut alors obtenir le terme  $|A_{61+1}(E)|$ , correspondant à l'amplitude de la transition non résonante impliquant  $H61$ .

Ce terme est très similaire à  $|A_{61-1}|$  qui apparaît sur le pic satellite non résonant  $SB60$ , car on se trouve très au-dessus du seuil d'ionisation (approximation "soft photon"). Pour remonter à  $|A_{61-1}(E)|$ , on utilise alors ce pic satellite. Pour ça, on suppose que le profil des harmoniques est gaussien et de même intensité pour les différentes harmoniques non résonantes participant à la création de ce pic. Il s'agit ici des harmoniques  $H59$  et  $H61$ . Pour le pic satellite  $SB60$ , on suppose  $|A_{H59+1}(E)| = |A_{H61-1}(E)|$ , pour la même raison que ci-dessus. L'évolution du signal du pic satellite  $S_{SB60}(\tau, E)$  s'écrit alors comme (par simplicité, on omet tous les termes de phase) :

$$\begin{aligned} S_{SB60}(\tau, E) &= |A_{H59+1}(\tau, E) + A_{H61-1}(\tau, E)|^2 \\ &= |A_{H59+1}(E)|^2 + |A_{H61-1}(E)|^2 + 2|A_{H59+1}(E)||A_{H61-1}(E)| \cos(2\omega_0\tau) \\ &= 2|A_{H61-1}(E)|^2 (1 + \cos(2\omega_0\tau)), \end{aligned} \quad (5.23)$$

Pour obtenir l'amplitude  $|A_{H61-1}(E)|$ , on décide d'utiliser l'amplitude de la composante à  $2\omega_0$ . Cette dernière, ainsi que celle du pic satellite *SB62* sont rappelées en Fig. 5.32 (a), ainsi que les phases correspondantes (ces données sont identiques à celles présentées en Figures 5.24 et 5.25)

En utilisant l'hypothèse que  $|A_{H61-1}(E - 2\omega_{IR})| = |A_{H61+1}(E)|$ , on obtient l'expression de l'amplitude résonante  $|A_{63-1}(E)|$  :

$$|A_{63-1}(E)| = \frac{|A_{61+1}(E)||A_{63-1}(E)|}{\sqrt{|A_{H61-1}(E - 2\omega_{IR})|^2}} \quad (5.24)$$

Finalement, le paquet d'ondes à deux photons résonant s'exprime comme :

$$A_{63-1}(E) = |A_{63-1}(E)|e^{-i(\varphi_{tot,62}(E) - \varphi_{tot,60}(E))}, \quad (5.25)$$

avec  $\varphi_{tot,62}(E)$  (resp.  $\varphi_{tot,60}(E)$ ) la phase du pic satellite *SB62* (resp. *SB60*). C'est donc  $\varphi_{tot,62}(E) - \varphi_{tot,60}(E)$  qui nous donne le seul terme variant rapidement  $\Phi_{63-1}^{tr}$ . Cette différence permet d'aller un terme plus loin dans la dérivée de la phase harmonique de l'impulsion excitatrice, puisqu'on effectue une différence de différence de phase. Ce terme de second ordre présente probablement une variation spectrale très faible puisqu'on génère avec des impulsions lasers Gaussiennes, dont la partie centrale est proche d'une parabole. Le terme  $\varphi_{tot,60}(E)$  varie peu sur la gamme spectrale considérée, mais nous le prenons tout de même en compte. L'amplitude  $|A_{63-1}(E)|$  ainsi que la différence de phase  $\varphi_{63-1}(E) - \varphi_{61+1}(E)$  sont présentées Figure 5.32.

Nous avons alors accès au paquet d'ondes électronique à deux photons dans le domaine spectral. Nous pouvons désormais nous intéresser à sa reconstruction dans le domaine temporel. Notons que nous ne nous sommes intéressés qu'aux amplitudes des composantes à  $2\omega_0$  des pics satellites considérés. Il est également possible d'extraire l'information sur le POE en utilisant l'amplitude de la composante de fréquence nulle. À partir des expressions de l'amplitude de composante de fréquence nulle pour les deux pics satellites *SB60* et *SB62* et en considérant les mêmes approximations, on peut également extraire l'amplitude du POE  $|A_{63-1}(E)|$ , donnée par :

$$\begin{aligned} |A_{63-1}(E)| &= \sqrt{|SB62(E)|^2 - |SB60(E - 2\omega_{IR})|^2 / 2} \\ &= \sqrt{|A_{63-1}(E)|^2 + |A_{61+1}(E)|^2 - |A_{61-1}(E - 2\omega_{IR})|^2} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Cependant, son utilisation nécessite de connaître parfaitement le niveau de bruit, ce qui n'était pas notre cas. Nous préférons alors la première méthode présentée, qu'on utilisera pour la suite.

### Reconstruction dans le domaine temporel

Les résultats expérimentaux obtenus dans le domaine spectral permettent la reconstruction du POE à deux photons dans le domaine temporel. On présente le POE résonant précédemment reconstruit, ainsi qu'un POE non résonant, Figure

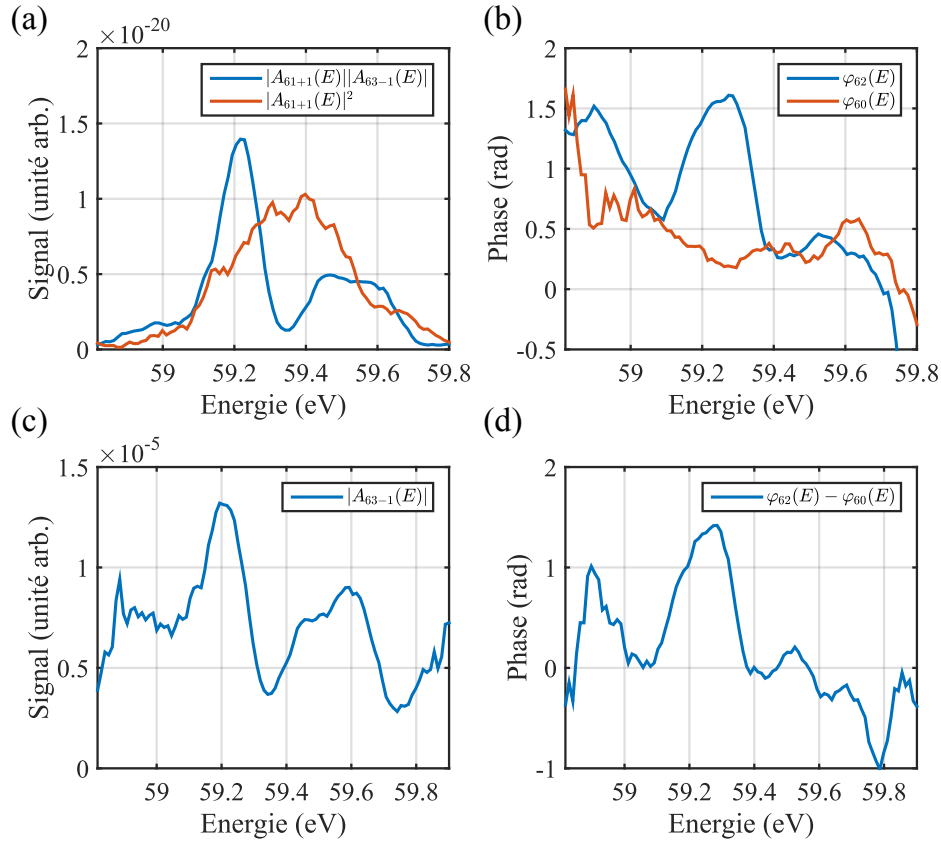


FIGURE 5.32 – (a) Amplitudes correspondant à  $|A_{61+1}(E)||A_{63-1}(E)|$  et  $|A_{61+1}(E)|^2$ . (b) Phases correspondant à  $\varphi_{62}(E)$  et  $\varphi_{60}(E)$ . (c) Amplitude  $|A_{63-1}(E)|$  après division par l’amplitude  $|A_{63-1}(E)|$ . (d) Différence de phase  $\varphi_{62}(E) - \varphi_{60}(E)$ .

5.33. Dans le domaine spectral, le POE non résonant correspond bien à une gaussienne, présentant un comportement bien différent du POE résonant. Dans le domaine temporel, on constate que le POE non résonant est gaussien, ne présentant pas de décroissance exponentielle. Le POE résonant (rouge) est composé d’un pic principal à l’origine et d’une décroissance exponentielle pour les temps  $\geq 5fs$ . Les modulations de la décroissance sont associées uniquement à la fenêtre spectrale (ici une hypergaussienne) utilisée avant d’effectuer la transformée de Fourier.

Comparons désormais le POE résonant obtenu expérimentalement avec celui reconstruit à partir de l’extraction de l’amplitude et de la phase spectrale de la trace RABBIT théorique convoluée (Fig. 5.20 (b)). Les résultats sont présentés Figure 5.34. On observe un excellent accord entre les deux courbes, montrant que l’on est capable de reproduire numériquement ce que l’on mesure.

Comparons maintenant les POE reconstruits avec le POE reconstruit à partir de la trace RABBIT non convoluée (voir Fig. 5.20 (a)). Les résultats sont également présentés Figure 5.34. On constate que dans le cas convolué, la décroissance exponentielle est plus rapide que dans le cas non convolué. Cela est dû à l’élargissement

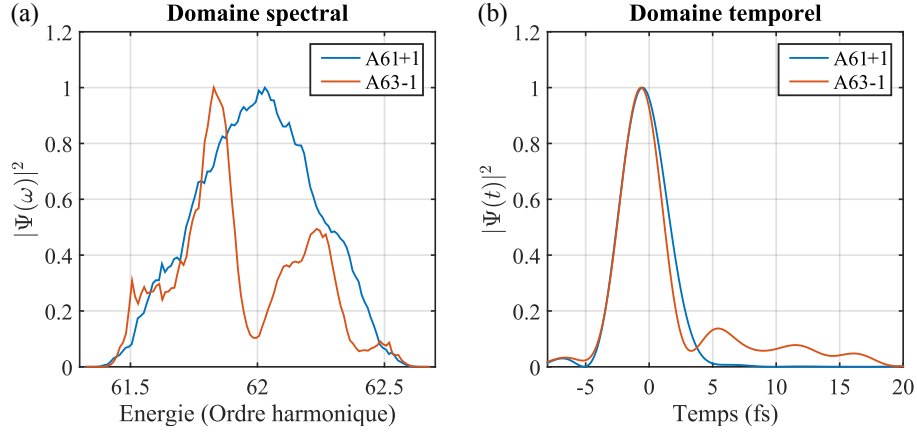


FIGURE 5.33 – Comparaison des POE résonant et non résonant reconstruits expérimentalement, dans (a) le domaine spectral et (b) le domaine temporel.

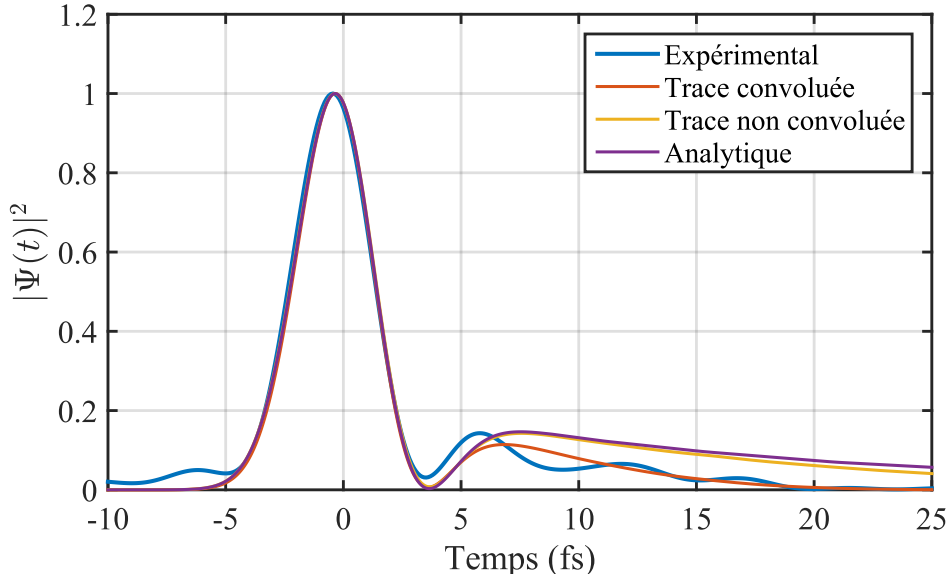


FIGURE 5.34 – POE reconstruits dans le domaine temporel. Bleu : POE expérimental. Rouge : POE obtenu à partir de la trace RABBIT numérique convoluée. Jaune : POE obtenu à partir de la trace RABBIT numérique non convoluée. Violet : POE obtenu à partir de l'expression analytique donnée Eq. 5.27.

spectral induit par la convolution, qui correspond donc à un rétrécissement dans le domaine temporel. Mais toute la première partie du profil temporel jusqu'à  $t \approx 5$  fs n'est pas affectée par la convolution et est donc bien reproduite dans nos mesures.

Nous considérons maintenant la question de savoir si le POE que nous reconstruisons à partir des mesures RABBIT correspond vraiment au POE créé effectivement lors de l'excitation à 2 photons. L'expression du POE résonant à deux photons, calculée par Jiménez Galán et al. [100] et valable dans le cas d'impulsions relativement longues, telles que celles utilisées au cours de nos expériences

( $\approx 70fsFWHM$ ), est donnée par :

$$\Psi(t) \propto e^{-\sigma_{APT}^2(-t+\tau_\gamma^\pm)^2} \left[ -i\pi(q_{eff}^\pm - i)\frac{\Gamma}{2}w(z) + \sqrt{2\pi}\sigma_{APT} \right], \quad (5.27)$$

où  $\sigma_{APT}$  est la largeur spectrale de l'APT à  $1/e^2$ ,  $q_{eff}$  et  $\Gamma$  sont les paramètres de la résonance définis dans la section 5.2.2.  $\tau_\gamma^\pm$  fait référence au délai de Wigner (Wigner [256]). La fonction  $w(z)$  fait référence à la fonction spéciale de Faddeeva, définie comme  $i\pi^{-1} \int ds \exp(-s^2)/(z-s)$ . L'argument  $z$  de la fonction de Faddeeva est :

$$z = \frac{\Delta^\pm + i[\Gamma/2 - \sigma_{APT}^2(t - \tau_\gamma^\pm)]}{\sqrt{2}\sigma_{APT}} \quad (5.28)$$

avec  $\Delta^\pm = E_0 \mp \omega_{IR} - E_a$ . Cette expression se décompose en deux parties : une première partie consiste en l'excitation du système, décrite par le terme  $\propto \sqrt{2\pi}\sigma_{APT}e^{-\sigma_{APT}^2(-t+\tau_\gamma^\pm)^2}$ , tandis que la seconde partie correspond à la décroissance exponentielle de l'état excité.

Nous présentons, Figure 5.34, la comparaison entre l'expression du POE résonant analytique et le POE résonant extrait de la trace RABBIT non convoluée par la fonction d'appareil du spectromètre, montrant une fois de plus un excellent accord. Le POE extrait des traces RABBIT correspond alors bien au POE résonant à deux photons créé dans l'expérience.

Intéressons nous désormais à la forme du POE. Il est formé d'un pic principal à  $t = 0fs$ , d'un minimum local autour de  $t = 4fs$  et d'une décroissance exponentielle pour  $t \geq 5fs$ . Pour mieux comprendre ces modulations d'intensité, nous avons isolé les parties résonante et non résonante du POE dans le domaine spectral, pour les étudier dans le domaine temporel, après transformée de Fourier. Ces résultats sont présentés Figure 5.35 (a). Pour fitter la partie résonante, un profil de Fano a été utilisé, tandis qu'un profil gaussien a été utilisé pour la partie non résonante. La phase des différents POE est celle du POE total.

Dans le domaine temporel, le POE total, sa partie résonante, non résonante ainsi que la somme incohérente des deux sont présentés Figure 5.35 (b). La partie résonante du POE (rouge) présente une asymétrie entre la partie montante et la partie descendante du POE. La queue du POE résonant coïncide bien avec le POE total (bleu). Le POE non résonant (jaune) reste Gaussien et est décalé en temps de  $\approx 3fs$  par rapport au POE résonant. Ce décalage est associé à la forte différence de délai de groupe (dérivée de la phase spectrale) entre les parties résonante et non résonante du POE. La différence entre le POE total et la somme incohérente des deux parties du POE démontre clairement que l'origine des fortes modulations d'intensité à  $t = 0fs$  et  $t = 4fs$  est associée aux interférences qui ont lieu entre les parties résonante et non résonante du POE. Une forte variation de la phase temporelle de  $\pi$  apparaît à  $t = 4fs$ , confirmant l'interférence destructive.

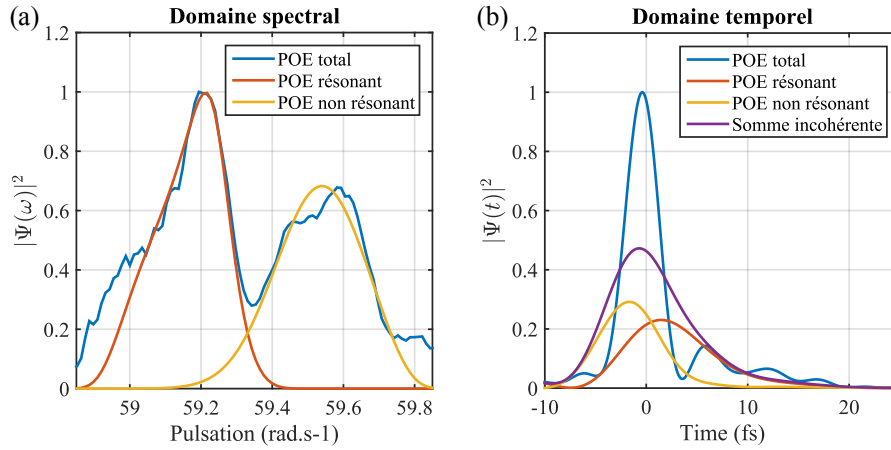


FIGURE 5.35 – Évolution des différents POE (a) dans le domaine spectral et (b) dans le domaine temporel. Pour chaque Figure, on présente l'évolution du POE total, de la partie résonante du POE et de la partie non résonante du POE. Dans la Figure (b), on ajoute une courbe supplémentaire correspondant à la somme incohérente des POE résonant et non résonant.

Nos études montrent donc que dans le cas de l'interaction perturbative à deux photons XUV+IR (éclairage de l'ordre de quelques  $10^{11} \text{ W.cm}^{-2}$ ), il est possible de reconstruire le POE résonant à 2 photons dans le domaine temporel, notamment aux temps courts où interviennent des interférences entre les différentes composantes du POE.

Revenons un instant à l'étude des résonances d'autoionisation à un photon. L'amplitude de diffusion dans le domaine spectral est donnée par le produit du dipole de transition résonnante (Equation 5.5) par l'amplitude d'excitation (Gaussienne harmonique). La transformation de Fourier du terme résonant dans le domaine temporel donne l'expression formelle suivante (Zhao and Lin [264]) :

$$F(t) = (i\delta(t-0) + \frac{\Gamma}{2}(q-i)e^{-iE_r t - \Gamma t/2}) \otimes e^{-\sigma_{APT}^2 t^2} \quad (5.29)$$

avec  $\Gamma$ ,  $q$  et  $E_r$  les paramètres définis dans la section 5.2. Il s'agit d'une convolution, pour prendre en compte les effets d'impulsions finies. La convolution est représentée par le symbole  $\otimes$ . L'équation 5.29 est similaire à celle présentée 5.27. Le premier terme de la somme de l'équation 5.29 décrit la décroissance de la résonance discrète, tandis que le second terme de la somme décrit la photoémission directe.

Ce comportement est typique des processus dynamiques de type résonance et peut s'appliquer à d'autres cas, tels que l'effet Auger (Zhao and Lin [264]). Différentes études théoriques ont été faites afin d'étudier la dynamique de ce type de résonance. Dans leur article, Zhao and Lin [264] ont appliqué la théorie SFA au cas

des résonances d'autoionisation et ont développé une méthode permettant d'obtenir la durée de vie de ces résonances directement à partir des mesures faites dans le domaine temporel.

Les travaux théoriques de Wickenhauser et al. [255] ont montré que le développement de sources XUV sub-fs pourraient permettre de suivre l'évolution de la formation du POE résonant, et ainsi de mesurer en temps réel la construction du profil de Fano.

Outre la ressemblance formelle entre leurs expressions analytiques, peut-on faire une comparaison quantitative entre le POE à deux photons créé avec celui à un photon ? Dans le cas de la résonance étudiée, nous avons vu que la valeur de  $\gamma_{a2}$  est très faible et vaut  $-0.0155$ . De plus, la durée d'impulsions IR choisie ( $\approx 70$  fs) limite fortement les effets d'impulsions finies. On peut alors considérer, en première approximation, que le POE à deux photons créé dans nos conditions correspond au POE à un photon. Nous présentons, Figure 5.36, la comparaison entre le POE à deux photons obtenu analytiquement à partir de l'équation 5.27 et le POE à un photon obtenu à partir de l'équation 5.29. Un excellent accord est observable entre les deux courbes, qui montrent que la faible valeur de  $\gamma_{a2}$  n'influe pas sur le comportement autour de la résonance. On peut alors considérer que le POE à deux photons reconstruit est une image du POE à un photon.

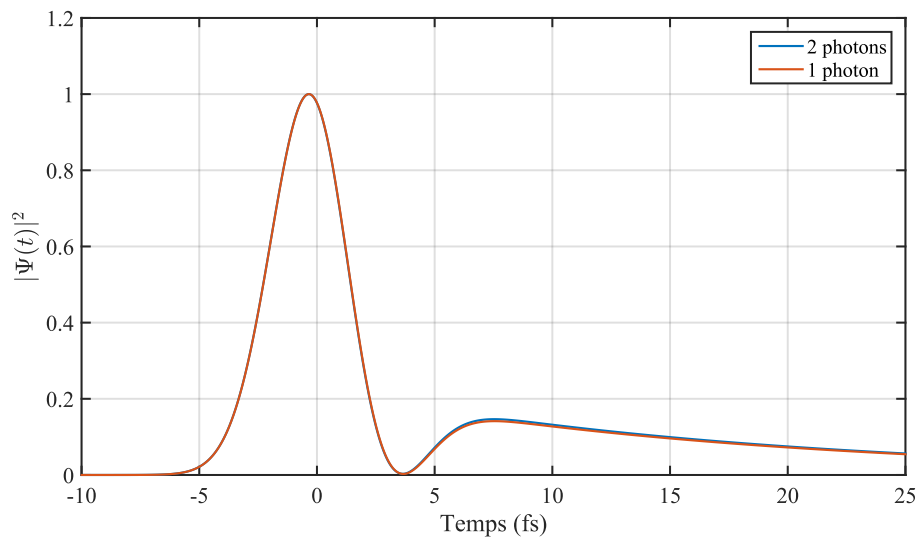


FIGURE 5.36 – POE à deux photons analytique (bleu) et POE à un photon analytique (rouge).

Pour conclure, nous avons vu qu'il est possible d'effectuer la reconstruction complète du POE résonant à deux photons, à partir de la mesure de son amplitude et phase, résolue spectralement. Il est alors possible de passer du domaine spectral au domaine temporel facilement, via une transformée de Fourier. Nous avons bien montré que dans le domaine temporel, le POE résonant créé correspondait bien à la

somme d'un terme source d'excitation, puis d'une décroissance exponentielle. De plus, nous pouvons mesurer l'interférence destructive de ce POE résonant avec le POE non résonant produit par l'excitation harmonique large bande. Enfin, du fait du faible couplage dipolaire entre l'état résonant et le continuum final ( $\gamma_{a2}$  faible) et de nos conditions expérimentales (spectre d'habillage étroit), le POE à 2 photons est une image assez fidèle du POE résonant à 1 photon. Notons pour finir que les POE reconstruits par notre méthode sont tels qu'ils "naissent" dans le continuum, avant diffusion dans le potentiel atomique. En effet, la phase de diffusion (de l'état final) n'apparaît pas dans notre étude, car elle disparaît intrinséquement en utilisant la technique interférométrique RABBIT.

## 5.4 Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'état de l'art sur les progrès récents effectués dans le domaine de l'étude des dynamiques électroniques autour de résonances. Pour mieux appuyer ces travaux, nous avons détaillé la physique associée aux états autoionisants et plus précisément, aux profils de Fano, dans le cas de l'interaction avec un photon *XUV*, puis deux photons *XUV* + *IR*, dans le cas d'impulsions de durée infinie.

Nous avons ensuite présenté le dispositif expérimental, qui offre la possibilité d'effectuer une mesure RABBIT tout en accordant la longueur d'onde d'excitation à l'aide d'un OPA. De plus, les caractéristiques de notre dispositif (résolution de 190 meV du MBES, largeur spectrale harmonique de 400 meV, largeur spectrale mid-IR d'habillage de 26 meV) ont permis de résoudre spectralement l'intégralité de la résonance. Nous avons alors comparé les deux techniques, où nous avons montré que l'information extraite par la technique RABBIT résolue spectralement est beaucoup plus précise que la technique RABBIT standard. La seule limitation de cette mesure résolue spectralement est que l'information extraite dépend de la résolution de l'appareil.

Enfin, la mesure en amplitude et en phase du pic satellite résonant permet la reconstruction du paquet d'ondes électronique à deux photons dans le domaine spectral. À partir de ces informations, il est finalement possible de reconstruire le paquet d'ondes électronique dans le domaine temporel, permettant de suivre la dynamique temporelle du POE, et en particulier les interférences entre les contributions des parties résonante et non résonante du POE. De plus, grâce à la faible valeur de  $\gamma_{a2}$  et au spectre étroit de l'habillage, le POE à deux photons est très similaire au POE à un photon. Il s'agit ainsi, à notre connaissance, de la première reconstruction perturbative (donc sans modification de la résonance) d'un POE résonant avec une résolution attoseconde.

Maintenant que nous avons développé les outils permettant de caractériser complètement la dynamique d'un état résonant dans le cas de l'interaction à deux photons, nous envisageons de contrôler les paquets d'ondes créés, en modifiant



l'éclairement d'habillage, ou encore la longueur d'onde de génération. Une possibilité, plus difficile à installer, serait de modifier la durée des impulsions, apportant un degré de contrôle supplémentaire.

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

---

Cette thèse a été l'occasion d'approfondir les deux aspects de la spectroscopie harmonique : la caractérisation de l'émission harmonique permettant l'extraction d'informations sur la structure du milieu de génération d'une part et l'utilisation de l'émission harmonique pour étudier des dynamiques électroniques à l'échelle attoseconde/femtoseconde. Plus particulièrement, nous nous sommes concentrés en premier lieu sur des études polarimétriques de l'émission harmonique, puis sur l'étude des dynamiques électroniques relatives aux résonances d'autoionisation, en prenant ici l'exemple de la résonance  $2s2p$  de l'hélium. Pour cela, des efforts considérables ont été effectués pour le développement d'un dispositif versatile, permettant d'effectuer les différentes mesures, développements présentés dans la deuxième moitié du chapitre 1.

**Mesure de l'état de polarisation** La caractérisation de l'état de polarisation de la lumière XUV produite par différents dispositifs a été présentée dans les chapitres 2 à 4. Dans le chapitre 2, nous avons présenté tous les outils nécessaires pour mesurer de façon la plus précise l'état de polarisation du champ harmonique. Nous nous sommes principalement concentrés sur le dispositif de polarimétrie optique sans déphaseur, dispositif usuellement utilisé dans la communauté (Ferré et al. [61], Levesque et al. [132], Mairesse et al. [149], Zhou et al. [267]). Ce schéma expérimental de caractérisation de l'état de polarisation a cependant des limites que nous avons développé, notamment l'impossibilité de décrire complètement l'état de polarisation. En effet, il n'est pas possible d'extraire l'information sur l'ellipticité vraie, son signe et le degré de dépolarisation de la lumière XUV avec ce dispositif. Cependant, le groupe de Danielle Doweck de l'ISMO à Orsay avec qui nous avons collaboré a développé une nouvelle technique de caractérisation de l'état de polarisation, appelée polarimétrie moléculaire. Cette technique repose sur la mesure des distributions angulaires des ions dans le référentiel du laboratoire et des électrons dans le référentiel moléculaire, obtenues par mesure en coïncidence via un COLTRIMS.

Le dispositif de polarimétrie optique a été utilisé au cours du chapitre 3 pour permettre le développement d'une méthode originale de modulation de l'ellipticité du faisceau fondamental de génération. Cette méthode est basée sur la superpo-

sition de deux champs IR polarisés orthogonalement. En modifiant le déphasage entre ces deux sources, on module l'ellipticité. Une fois validée pour le fondamental et pour l'XUV, cette méthode a été appliquée à la mesure de phase de la composante majeure de l'ellipse de polarisation des harmoniques produites par GHOE dans l'argon et  $SF_6$ , en fonction de l'ellipticité du fondamental. La mesure de phase se fait par la technique d'interférométrie à deux sources où une source est polarisée linéairement et où l'autre source est polarisée elliptiquement. Au cours de cette étude, nous avons montré que la phase de la composante majeure de l'ellipse évoluait quadratiquement pour les ordres faibles, mais qu'un changement radical de comportement à partir de l'harmonique 15 ne permettaient pas une comparaison directe avec la théorie.

L'origine de cette différence est encore inconnue à ce jour. De nouvelles expériences pourraient être faites en améliorant différents points, notamment la résolution et le contraste des franges d'interférence afin d'augmenter la précision sur l'extraction des phases. La méthode de modulation rapide de l'ellipticité du fondamental est cependant complètement opérationnelle et pourra être utilisée prochainement pour des expériences de PECD résolu en temps de la molécule. En effet, la mesure du dichroïsme circulaire de photoélectrons consiste en la mesure de la différence de signal de photoélectrons obtenus par photoionisation à partir d'une source polarisée elliptiquement gauche et droite. Le PECD étant très faible, cette différence est très petite et nécessite un très bon rapport signal sur bruit. Il est donc crucial de pouvoir basculer très rapidement la polarisation d'un signe à l'autre afin d'être dans des conditions les plus similaires possibles et de faire ressortir le PECD par la différence. La molécule de fenchone, dont le PECD a été étudié récemment avec la source harmonique (FerréA. et al. [62]), serait un premier cas à considérer pour étendre ces recherches à des études résolues en temps.

Au cours du chapitre 4, nous avons alors utilisé conjointement les deux méthodes de polarimétrie sur différents systèmes de GHOE :

- Génération à l'aide d'un champ IR polarisé linéairement dans un gaz de molécules  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$ . Les travaux précédents montraient qu'une ellipticité apparente de 40% était accessible pour l'harmonique 21.
- Génération à l'aide d'un champ IR polarisé elliptiquement dans un gaz de  $SF_6$ . La résonance de forme située à  $23\text{eV}$  est à l'origine d'une augmentation locale importante de l'ellipticité apparente XUV, avec une valeur de  $\approx 70\%$  pour  $H15$ .
- Génération à l'aide d'un mélange à deux couleurs  $\omega + 2\omega$  en polarisations circulaires de sens opposés dans un gaz d'argon donnant des ellipticités apparentes proches de 100

Ces trois configurations ont été choisies car les harmoniques produites présentent toutes une forte ellipticité apparente. Cependant, l'ellipticité vraie n'avait pas été mesurée car une polarimétrie optique incomplète était utilisée. L'un des résultats les plus importants obtenus au cours de ces trois années de thèse a été de

montrer, via la technique de polarimétrie moléculaire, que les harmoniques produites par ces dispositifs ont en fait une ellipticité moins importante que prévu. En effet, un taux de dépolarisation non négligeable, de l'ordre de 10 – 15% a été mesuré pour les harmoniques 15 à 19 de  $N_2$ . L'origine de la dépolarisation dans  $N_2$  a été expliquée via des simulations basées sur la QRS. Ces simulations prennent en compte une distribution d'alignement inhomogène spatialement et donc, des molécules plus ou moins bien alignées sur la section du faisceau d'alignement. Les harmoniques produites à partir de cette distribution ont alors des propriétés de polarisation qui varient spatialement. Les techniques de polarimétrie développées ici mesurent un signal intégré. Cette moyenne spatio-temporelle propre à la mesure entraine et une diminution du degré de polarisation.

Dans le cas de  $SF_6$ , une dépolarisation de 20% a été obtenue pour les harmoniques résonantes 15 et 17, tandis qu'une dépolarisation quasi-nulle ( $< 5\%$ ) a été mesurée pour l'harmonique 19 non résonante. Dans ce cas, la dépolarisation pourrait être associée aux fortes variations spectrales de la polarisation de l'émission autour de la résonance.

Enfin, dans le cas du mélange à deux couleurs, nous avons montré qu'une ellipticité de 90% était obtenue pour l'harmonique 16, avec un taux de dépolarisation de l'ordre de 10%. Cependant, une forte dissymétrie est observée entre les harmoniques 16 et 17. Cette dernière a une ellipticité moins importante ( $\approx 30\%$ ) et un taux de dépolarisation beaucoup plus importante, estimé à 30%. La dissymétrie des ellipticités a été expliquée dans la littérature soit par des arguments de symétrie de l'état fondamental (p pour l'argon) soit par des différences d'accord de phase. Notre hypothèse pour la dépolarisation est qu'elle est liée à une variation tir-à-tir de la phase relative des champs générateurs à 800 – 400nm.

En conclusion, la polarimétrie moléculaire nous a donné accès pour la première fois à une caractérisation complète de l'état de polarisation de l'émission harmonique : degré de polarisation, ellipticité, mais aussi signe de l'hélicité, confirmant notamment l'alternance des signes avec l'ordre harmonique dans le cas 2 couleurs. Les résultats engrangés contiennent énormément d'informations physiques sur le processus de GHOE qui vont nécessiter des études théoriques approfondies.

La principale limitation de ces expériences est associée au taux de répétition du laser utilisé (1kHz). En effet, nous avons vu au cours du chapitre 4 que la statistique accumulée était insuffisante pour extraire les paramètres de Stokes avec une précision élevée. Nous avons alors dû combiner les différents résultats obtenus par polarimétrie optique et polarimétrie moléculaire, en vérifiant bien la compatibilité des résultats, pour en extraire la meilleure valeur possible. Une bien meilleure statistique pourra être obtenue sur la nouvelle interface ATTOLAB (<http://attolab.fr/>), où une source laser à 10kHz est en cours d'installation. Par ailleurs, de nouvelles sources harmoniques à 100kHz à partir de lasers fibrés commencent à être développées. Les progrès rapides de la technologie laser dans ce domaine ouvriront de nouvelles perspectives à nos études, à la fois en terme de statistique et

en terme d'exploration de l'espace des paramètres.

Par des études plus approfondies, on pourra ainsi confirmer les hypothèses numériques de l'origine de la dépolarisation dans  $N_2$ , en développant un système de stabilisation de pointé, afin de s'assurer de la qualité du recouvrement spatial entre les deux faisceaux. Dans  $SF_6$ , des mesures en faisant varier la largeur spectrale/la fréquence centrale des harmoniques permettraient d'analyser l'influence de la résonance sur l'ellipticité et la dépolarisation. Dans le cas 2 couleurs, des mesures en stabilisant la phase relative éclaireraient l'origine de la dépolarisation. Notons que le développement de la polarimétrie optique résolue spectro-spatialement pourrait également apporter des informations importantes sur l'origine de la dépolarisation, et sur les inhomogénéités spectrales mesurées, par exemple sur  $H9$  de l'argon ou  $H15$  de  $SF_6$ . Dans tous les cas étudiés, la caractérisation précise de l'état de polarisation et de sa dépendance en fonction des conditions de génération permettra d'optimiser les caractéristiques de la source XUV (maximisation de l'ellipticité, minimisation de la dépolarisation) afin de permettre un grand nombre d'applications en mesure de PECD, CDAD ou XMCD.

**Étude de la dynamique électronique de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  de l'hélium** Une autre contribution importante de ce travail de thèse a été l'étude de la dynamique électronique de la résonance d'autoionisation  $2s2p$  de l'hélium. Pour cela, nous avons utilisé la technique RABBIT pour mesurer l'amplitude et la phase de la transition résonante à deux photons XUV+IR. Nous avons montré, grâce à la bonne résolution de notre spectromètre à temps de vol, qu'il était possible de résoudre spectralement l'évolution de la phase à l'intérieur du pic satellite. Grâce à un modèle analytique développé par l'équipe de Fernando Martin à Madrid, basé sur la théorie perturbative à deux photons, nous avons pu simuler les phases expérimentales avec une excellente précision et ainsi interpréter leur origine. Cette phase, outre les paramètres de Fano associés à la résonance, est influencée par les termes de couplage dipolaire entre les deux configurations électroniques ( $\gamma_{a2}$ ) ainsi que par la durée des impulsions XUV et IR. Par ailleurs, la convolution par la réponse de notre spectromètre à électrons élargit le profil de phase et en diminue l'amplitude.

Cette mesure du profil résonant à deux photons a permis la reconstruction dans le domaine spectral, puis dans le domaine temporel, du paquet d'ondes électronique à 2 photons (en collaboration avec l'équipe de Richard Taieb au LCPMR). Dans le domaine spectral, ce paquet d'ondes est composé d'un pic résonant dominant et d'un pic non résonant. Dans le domaine temporel, le pic résonant correspond à un profil asymétrique, convolution d'une Gaussienne et d'une décroissance exponentielle associée à la désexcitation de la résonance. Le pic non résonant donne un paquet Gaussien dont l'interférence avec le paquet résonant module fortement le profil total. Nous avons montré que, grâce à nos conditions expérimentales, ce paquet à deux photons est une bonne image du paquet résonant à un photon. Ceci représente la première reconstruction de la dynamique temporelle d'une résonance

non perturbée par le champ laser, avec une résolution attoseconde.

La production de trains d'impulsions attosecondes accordable via la technique de GHOE, ainsi que la technique RABBIT résolue spectralement forment donc un ensemble d'outils de choix pour l'étude complète de systèmes atomiques, moléculaires ou solides, dont les interactions/les dynamiques se déroulent sur des échelles de temps attosecondes/femtosecondes. Il sera ainsi possible d'étudier différentes transitions résonantes, dans une variété de systèmes : dans les gaz rares, nos travaux seront étendus par Lou Barreau, qui a déjà fait l'étude de la résonance  $3s3p^64s$  de l'argon. Des collaborations avec le groupe d'Anne L'Huillier à Lund sont prévues.

Il sera intéressant en particulier de résoudre la structure fine, et de mesurer la valeur des paramètres  $\gamma_{a2}$  de couplage dipolaire entre les états résonants et le continuum final, qui ne sont pas accessibles par la théorie à l'heure actuelle. Dans les molécules, l'étude des résonances vibroniques s'annonce passionnante : le cas test sera évidemment la molécule d'azote, précédemment étudiée par Haessler et al. [76] à fréquence fixe. On pourrait par exemple l'utiliser pour confirmer ou infirmer les résultats numériques de Caillat et al. [25]. L'étude pourra être même plus poussée car notre méthode donne accès non seulement aux délais de groupe mais aussi directement à toute la dynamique du paquet d'onde ! Un autre type d'applications serait, en spectroscopie harmonique, l'étude de l'influence des résonances sur la GHOE. Dans ce cas, on pourra produire l'émission XUV résonante à partir d'un gaz comme l'argon ou l'hélium, puis le détecter à l'aide d'un gaz neutre (*i.e* à la section efficace plate) dans la gamme spectrale de la résonance étudiée.

Une autre étude intéressante consisterait en la résolution angulaire des délais de photoionisation. Le dispositif actuel utilisant un MBES ne permet la détermination que d'un délai de photoionisation intégré spatialement. En utilisant un spectromètre de type VMI (Velocity Map Imager) ou COLTRIMS, on accéderait aux dimensions spatiales du paquet d'ondes résonant, permettant une reconstruction 4D (temps + espace) de ce dernier. Cette imagerie complète d'un paquet d'onde ultrabref est une sorte de Graal pour la physique attoseconde. L'avenir dira s'il sera effectivement trouvé !...



## UNITÉS ATOMIQUES

Les unités atomiques permettent de simplifier les formules analytiques et rendent les calculs numériques plus faciles à programmer. En unité atomique, les quatre constantes fondamentales que sont la *masse de l'électron au repos*,  $m_e$ , la *charge électrique élémentaire*,  $e$ , la *constante de Planck réduite*,  $\hbar$ , et la *constante de Coulomb*,  $1/4\pi\epsilon_0$ , sont normalisées :

$$m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1.$$

Ce qui signifie qu'une unité atomique (u. a.) des quantités suivantes correspond en unités du système international (SI) à :

Moment Angulaire, Action	$\hbar$	=	$1.054\,571\,68 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Masse	$m_e$	=	$9.109\,383 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge	$e$	=	$1.602\,176\,53 \times 10^{-19} \text{ C}$
Distance	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	=	$5.291\,772\,06 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.53 \text{ Å}$
Vitesse	$v_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$	=	$2.187\,691\,26 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$
Moment	$m_e v_B$	=	$1.992\,851\,66 \times 10^{-24} \text{ kg m s}^{-1}$
Temps	$\tau_0 = \frac{a_0}{v_B}$	=	$2.418\,884\,30 \times 10^{-17} \text{ s} = 24.2 \text{ as}$
Fréquence	$\tau_0^{-1}$	=	$4.134\,137\,38 \times 10^{16} \text{ Hz}$
Energie	$E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	=	$4.359\,744\,2 \times 10^{-18} \text{ J} = 27.2 \text{ eV}$
Champ électrique	$\mathcal{E}_0 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^2}$	=	$5.142\,206\,51 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$
Intensité	$\frac{1}{2}\epsilon_0 c \mathcal{E}_0^2$	=	$3.509\,445\,2 \times 10^{16} \text{ W cm}^{-2}$





# MATRICES DE MUELLER ET LOI DE MALUS

On présente dans cette annexe différents exemples de matrices de Mueller. On présentera notamment celle nécessaire à la détermination des équations 2.15 et 2.18.

## B.1 Matrices de Mueller de quelques composants optiques

Polariseur horizontal	Polariseur vertical
$M_{pol.x} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$M_{pol.y} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
Polariseur horizontal tourné de $\theta$	
$M_{pol.}(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	
Lame d'onde (axe rapide vertical)	Lame quart d'onde ( $\phi = \pi/2$ , axe rapide vertical)
$M_{WP} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \phi & -\sin \phi \\ 0 & 0 & \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}$	$M_{QWP} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
Lame demi-onde ( $\phi = \pi$ )	Lame demi-onde tournant la polarisation incidente d'un angle $2\theta$
$M_{HWP} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	$M_{HWP}(\theta) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 4\theta & \sin 4\theta & 0 \\ 0 & \sin 4\theta & -\cos 4\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$

Miroir polarisant et déphasant				
$M_{\text{miroir}}(\delta) = \frac{1}{2}$	$R_s + R_p$	$R_p - R_s$	0	0
	$R_p - R_s$	$R_s + R_p$	0	0
	0	0	$2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta$	$-2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta$
	0	0	$2\sqrt{R_s R_p} \sin \delta$	$2\sqrt{R_s R_p} \cos \delta$

## B.2 Application des matrices de Mueller

Ici, on montre que l'utilisation du formalisme des matrices de Mueller permet de retrouver les expressions des lois de Malus présentées chapitre 2.

Dans le cas de l'équation 2.15, le dispositif utilisé est constitué d'une lame d'onde et d'un analyseur/polariseur. On obtient le système suivant :

$$M_{\text{tot}} = M_{\text{pol.}}(\theta) \times M_{\text{WP}}, \quad (\text{B.1})$$

dont les expressions ont été données précédemment. Considérons l'état de polarisation le plus général en entrée du système, défini par le vecteur de Stokes  $\vec{S}_{\text{in}} = [S_0; S_1; S_2; S_3]$ , le vecteur de Stokes en sortie du système  $M_{\text{tot}}$  est alors :

$$\vec{S}_{\text{out}} = M_{\text{tot}} \vec{S}_{\text{in}}. \quad (\text{B.2})$$

Dans ce cas, le vecteur  $\vec{S}_{\text{out}}$  vaut :

$$\vec{S}_{\text{out}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} S_0 + S_1 \cos 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos \phi - S_3 \sin 2\theta \sin \phi \\ S_0 \cos 2\theta + S_1 \cos^2 2\theta + \cos 2\theta \sin 2\theta (S_2 \cos \phi - S_3 \sin \phi) \\ S_0 \sin 2\theta + S_1 \cos 2\theta \sin 2\theta + \sin^2 2\theta (S_2 \cos \phi - S_3 \sin \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

L'intensité lumineuse transmise directement mesurée par le détecteur correspondant à  $S_{0,\text{out}}$ , on retrouve bien l'expression 2.15.

Maintenant, considérons le dispositif que nous avons utilisé, décrit par :

$$M_{\text{tot}} = M_{\text{miroir}}(\delta) \times M_{\text{HWP}}(\theta_{\lambda/2}). \quad (\text{B.4})$$

L'intensité totale transmise s'écrit alors comme :

$$S_{0,\text{out}} = \frac{(R_s + R_p)S_0}{2} + \frac{(R_p - R_s)}{2} (S_1 \cos 4\theta_{\lambda/2} + S_2 \sin 4\theta_{\lambda/2}). \quad (\text{B.5})$$

En utilisant la relation trigonométrique  $a \cos(\theta) + b \sin(\theta) = \sqrt{a^2 + b^2} \cos(\theta + \Delta)$ , avec  $\Delta = -\arctan(b/a)$ , on obtient :

$$S_{0,\text{out}} = \frac{(R_s + R_p)S_0}{2} + \frac{(R_p - R_s)\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{2} \cos(4\theta_{\lambda/2} - \arctan \frac{S_2}{S_1}). \quad (\text{B.6})$$

Cette expression peut se réécrire sous une forme simplifiée, similaire à celle présentée 2.18, au signe près, comme expliqué plus bas :

$$S_{0,out} = A + B \cos(4\theta_{\lambda/2} - 2\psi) = A + B \cos(2\theta_{field} - 2\psi) \quad (B.7)$$

avec  $A = \frac{(R_s + R_p)S_0}{2}$ ,  $B = \frac{(R_p - R_s)\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{2}$ ,  $\psi = \frac{1}{2} \arctan \frac{S_2}{S_1}$  et  $\theta_{field} = 2\theta_{\lambda/2}$  l'angle dont on a fait tourner l'axe majeur de l'ellipse de polarisation par passage dans la  $\lambda/2$ . D'après l'équation 2.22, le terme  $S_0$  correspond à  $I_{maj} + I_{min}$ , tandis que  $\sqrt{S_1^2 + S_2^2}$  correspond à  $I_{maj} - I_{min}$ .

Généralement, les dispositifs de polarimétrie où la loi de Malus s'applique sont dans la configuration suivante : Champ initial à caractériser, lame demi-onde et analyseur fixe, correspondant à l'expression obtenue B.7. Cependant, dans notre cas, nous cherchons à caractériser l'émission harmonique XUV, produite **après** la lame demi-onde qui tourne la polarisation du laser de génération. On se retrouve alors avec la configuration suivante (dénotée ci-dessous config.1) : lame demi-onde, milieu non-linéaire responsable d'une déviation de la polarisation du champ à caractériser et analyseur fixe. Cela va changer le signe de la rotation à appliquer à la lame demi-onde pour passer par le maximum de signal harmonique transmis par l'analyseur par rapport à la configuration "classique" (dénotée config. 2) : milieu non-linéaire, lame demi-onde et analyseur fixe.

On peut s'en convaincre en utilisant le formalisme des matrices de Jones, qui comme nous l'avons vu précédemment, est proche du formalisme de Mueller, excepté le fait qu'il ne prend pas en compte les effets de dépolarisation. Considérons un champ initialement polarisé verticalement, le vecteur de Jones associé est  $V_{in} = [0; 1]$ . On suppose ici que la GHOE va modifier la direction de polarisation du champ harmonique d'un angle  $\psi$ , rotation traduite par la matrices de Jones  $J_{GHOE}$ . Les matrices de Jones décrivant une lame demi-onde tournée de  $\theta$   $J_{HWP}$  et un analyseur vertical  $J_{An.Vert}$  sont données ci-dessous :

$$J_{GHOE} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi \\ -\sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix} \quad J_{HWP} = \begin{pmatrix} -\cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix} \quad J_{An.Vert.} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (B.8)$$

Maintenant, calculons le vecteur de Jones en sortie de la config. 2 :  $V_{out} = J_{An.Vert} \times J_{HWP} \times J_{GHOE} \times V_{in}$ . Dans ce cas, on a  $V_{out} = [0; \cos 2(\theta - \psi)]$ . Prenons désormais la config. 1, définie tel que :  $V_{out} = J_{An.Vert} \times J_{GHOE} \times J_{HWP} \times V_{in}$ . On trouvera alors  $V_{out} = [0; \cos 2(\theta + \psi)]$ .

Finalement, on obtient bien l'expression présentée équation 2.18, soit :

$$S_{0,out} = A + B \cos(2\theta_{field} + 2\psi) \quad (B.9)$$

**Notons que ce constat n'a pas été fait dans la plupart des travaux de polarimétrie XUV basés sur un dispositif similaire au notre (Levesque et al. [132], Mairesse et al. [148], Zhou et al. [267]).** Cependant, cette inversion de signe était compensée par le changement d'orientation de la polarisation incidente par passage dans la lame demi-onde, qui n'était lui non plus pris en compte.



---

## ALIGNEMENT MOLÉCULAIRE

---

Dans le cadre de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, le contrôle de la direction de molécules est un nouveau paramètre permettant d'étudier la structure et la dynamique moléculaire. De part leur hyperpolarisabilité, les molécules linéaires soumises à un champ électrique intense peuvent être alignées (voire orientées) via la création d'un couple de rappel qui tend à ramener l'axe moléculaire sur la direction du champ électrique. Au cours de cette thèse, seul l'alignement de molécules a été étudié, on peut cependant trouver des informations sur l'orientation de molécules dans les références suivantes (Friedrich and Herschbach [65], Sakai et al. [192], Ghafur et al. [66], Kraus et al. [116]).

Pour l'alignement, deux techniques existent : l'alignement adiabatique et l'alignement non-adiabatique, également appelé alignement en champ libre. L'alignement adiabatique résulte de l'interaction avec une impulsion très longue temporellement, dont la durée est supérieure à la période rotationnelle de la molécule (de l'ordre de la dizaine de picosecondes pour les molécules diatomiques). La molécule est alignée suivant la direction de polarisation du champ. Une fois l'impulsion passée, l'alignement disparaît. Dans le cadre de la génération d'harmoniques d'ordre élevé, il semblerait que le champ d'alignement contribue et perturbe le processus de génération (Velotta et al. [242]).

Ici, nous développerons la théorie associée à l'alignement non-adiabatique (Seideman [208], Rosca-Pruna and Vrakking [188]). Au cours de cette thèse, la molécule de  $N_2$  a été alignée via cette technique dans le chapitre 4.

L'alignement en champ libre consiste en l'interaction entre un champ laser impulsionnel court et les molécules à aligner. Le champ laser va induire un paquet d'onde rotationnel, qui évolue librement une fois l'impulsion passée. Le paquet d'onde se retrouve en phase régulièrement (généralement après une demi-période rotationnelle ou une période complète) et permet d'obtenir une distribution de molécules alignées suivant la direction de polarisation du champ exciteur. Ce schéma est parfaitement adapté à la génération d'harmoniques d'ordre élevé, au vu des durées d'impulsions nécessaires au processus.

## C.1 Hamiltonien d'interaction

Lorsqu'une impulsion laser  $\vec{E}(t) = \vec{A}(t) \cos(\omega_0 t)$  (avec  $\vec{A}(t)$  une enveloppe lentement variable) interagit avec des molécules, ces dernières vont se polariser et créer un dipôle induit  $\vec{p} = \vec{\alpha} \vec{E}$ . Le tenseur de polarisabilité  $\vec{\alpha}$  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  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ . Ce dipôle induit va alors interagir avec le champ électrique qui l'a créé, donnant le Hamiltonien suivant :

$$U(\theta, t) = -\frac{1}{2} \vec{p}(t) \vec{E}(t) = -\frac{1}{2} [\alpha_{\perp} + \Delta\alpha \cos^2 \theta] A^2(t) \cos^2(\omega_0 t) \quad (C.1)$$

$\theta$  est l'angle entre la direction de polarisation du champ laser et l'axe principal de la molécule. Le premier terme est indépendant de l'angle d'alignement des molécules, il n'introduira aucun couple de rotation et ne participera pas à l'alignement moléculaire. Il ne sera plus pris en compte dans la suite des calculs par souci de simplicité. Une simplification supplémentaire peut être faite. En effet, la période du champ laser étant très petite devant la période rotationnelle de la molécule, on prendra plutôt la forme moyennée du potentiel à l'échelle du cycle optique :

$$\tilde{U}(\theta, t) = -\frac{1}{4} \Delta\alpha \cos^2 \theta A^2(t) = -U_0(t) \cos^2 \theta \quad (C.2)$$

Avec  $U_0(t) = \frac{1}{4} \Delta\alpha A^2(t)$ . 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 polarisabilité de la molécule sur l'axe de polarisation de l'impulsion d'alignement. Dans le cas de molécules diatomiques,  $\Delta\alpha > 0$ , indiquant que la polarisabilité maximale est suivant l'axe internucléaire.

## C.2 Résolution quantique

Du point de vue de la mécanique quantique, l'impulsion crée un paquet d'onde rotationnel cohérent dans les molécules, qui se trouvent initialement dans un ensemble incohérent d'états rotationnels. On considèrera les molécules comme des rotateurs rigides, on peut alors exprimer le paquet d'onde rotationnel dans la base des harmoniques sphériques  $Y_{J,M}(\theta, \phi) = |J, M\rangle$ ,  $J$  étant le moment cinétique total et  $M$  sa projection sur l'axe de polarisation du laser, prenant des valeurs entières comprises entre  $-J$  et  $J$ . Le paquet d'onde prend alors la forme suivante :

$$\Psi(\theta, \phi, t) = \sum_{J,M} c_{JM}(t) |J, M\rangle e^{-i \frac{E_J t}{\hbar}} \quad (C.3)$$

Avec  $E_J = B_0 J(J+1)$  l'énergie de l'état rotationnel  $J$  et  $B_0$  est la constante rotationnelle, homogène à une fréquence. Les coefficients  $c_{JM}(t)$  correspondent aux poids des états  $|J, M\rangle$ . L'Hamiltonien d'un rotateur rigide en champ libre est donné par  $B_0 \vec{J}^2$ . L'Hamiltonien total s'écrit alors  $H(t) = H_0 + H_L = B_0 \vec{J}^2 - U_0(t) \cos^2 \theta$ . En appliquant la TDSE, on peut remonter aux valeurs des amplitudes  $c_{JM}(t)$  :

Molecule	$B_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	$g_{\text{pair}}$	$g_{\text{impair}}$
N <sub>2</sub>	1.9896	1.0	2	1
CO <sub>2</sub>	0.3902	2.0	1	0
H <sub>2</sub>	59.322	0.2	1	3
D <sub>2</sub>	29.90	0.2	2	1

TABLE C.1 – Propriétés rotationnelles de différentes molécules.

$$i \frac{d}{dt} \Psi(\theta, \phi, t) = [B_0 \vec{J}^2 - U_0(t) \cos^2 \theta] \Psi(\theta, \phi, t) \quad (\text{C.4})$$

L'équation différentielle pour obtenir les amplitudes devient alors :

$$i \dot{c}_{JM} = -U_0(t) \sum_{J', M'} c_{J'M'}(t) \langle J, M | \cos^2(\theta) | J', M' \rangle e^{-i(E_{J'} - E_J)t} \quad (\text{C.5})$$

D'après les règles de sélection, la plupart des éléments de matrices de transitions entre deux états rotationnels sont nuls, exceptées pour les cas où  $\Delta J = 0, \pm 2$  et  $\Delta M = 0$ . L'équation C.5 se simplifie alors grandement et seuls deux termes restent.

Le paquet d'ondes cohérent  $|\Psi_{J_0 M_0}(\theta, \phi, t)\rangle$  créé correspond à une molécule dans un état initial  $J_0, M_0$  donné. Le jet moléculaire crée un ensemble de molécules ayant une distribution en énergie caractérisée par la température rotationnelle  $T_{\text{rot}}$ . Il faut donc effectuer une moyenne incohérente de cet ensemble pour obtenir le degré d'alignement final. La distribution en température est donnée par :

$$P_J = \frac{1}{Z} g_J (2J + 1) e^{-\frac{E_J}{k_B T_{\text{rot}}}} \quad (\text{C.6})$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $g_J$  le facteur contrôlant le poids relatif entre les états  $J$  pairs et impairs, du aux effets de spin nucléaire. Le nombre d'états  $J$  impliqués augmente avec  $T_{\text{rot}}$ , augmentant alors le nombre de termes de la somme incohérente et donc diminuant l'efficacité d'alignement, c'est à dire le taux de molécules alignées suivant la direction de polarisation du champ. La Figure C.1 permet de voir l'évolution de la distribution de Boltzmann pour la molécule de N<sub>2</sub> pour différentes températures rotationnelles. Pour information, on trouvera les valeurs typiques de  $B_0$ ,  $\Delta\alpha$  et  $g_J$  pour différentes molécules dans le tableau C.1.

### C.3 Observable de l'alignement et récurrence

#### C.3.1 Théorie

Différentes observables peuvent être définies pour caractériser le degré d'alignement moléculaire dans le milieu. Généralement, on utilise la valeur théorique de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ , qui est une valeur moyenne à la fois au sens quantique du terme ( $\langle \Psi | \cos^2 \theta | \Psi \rangle$ ) mais aussi au sens statistique, à cause de la distribution de Boltzmann. On a alors :



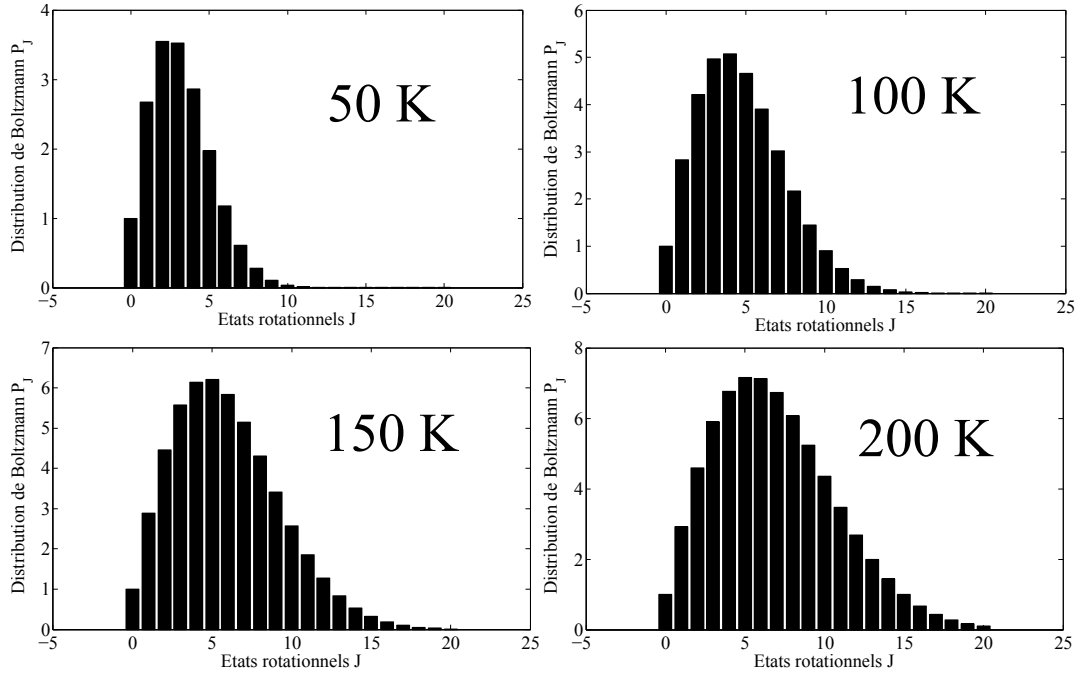


FIGURE C.1 – Fonction de distribution des différents états  $J$  de la molécule de  $N_2$  pour différentes températures rotationnelles allant de  $T_{rot} = 50K$  à  $T_{rot} = 200K$ . Ici, on a supposé un nombre maximum d'états  $J_{max} = 20$ .

$$\langle \cos^2 \theta \rangle (t) = \frac{1}{Z} \frac{\sum_{J_0, M_0} g_{J_0} e^{-\frac{E_{J_0}}{k_B T_{rot}}} \langle \Psi_{J_0, M_0} | \cos^2 \theta | \Psi_{J_0, M_0} \rangle}{\sum_J P_J} \quad (C.7)$$

Pour une répartition isotrope des molécules  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ , alors que  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$  (resp.  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$ ) pour un ensemble de molécules complètement alignées (resp. antialignées, soit contenues dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation du laser). Un exemple de l'évolution de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  de  $N_2$  est présenté Figure C.2. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un code Matlab développé par Sebastien Weber, disponible sur son site personnel Weber [252]. Dans ce cas, une impulsion d'alignement de  $100fs$ ,  $200\mu J$ ,  $I = 5.2 \times 10^{13} W/cm^2$  a été utilisée, avec une température rotationnelle  $T_{rot} = 100K$ . À  $t = 0ps$ , les molécules se trouvent dans une distribution isotrope et  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ . Juste après le passage de l'impulsion, le degré d'alignement augmente et  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.58$ . Le paquet d'onde évolue librement ensuite et à  $t = 4.2ps$  les molécules se trouvent fortement alignées ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.65$ ) suivant la direction de polarisation du laser, pour se retrouver dans une configuration d'anti-alignement juste après ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.2$  à  $t = 4.4ps$ ). Cette durée de  $4.2ps$  correspond à la demi-période rotationnelle de la molécule de  $N_2$ . On trouve un comportement similaire au temps correspondant à la période rotationnelle, sauf qu'ici, les molécules se retrouvent d'abord dans une configuration d'anti-alignement pour ensuite passer à une configuration d'alignement.

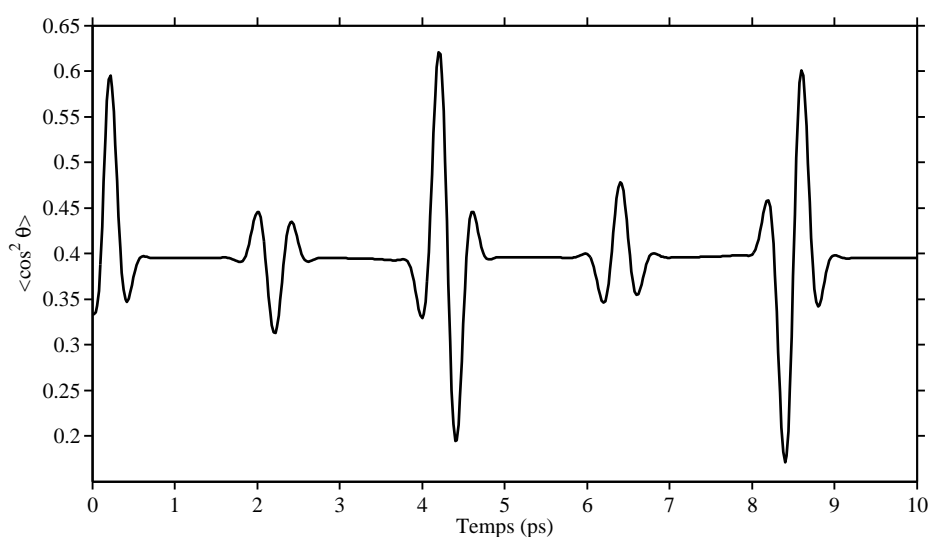


FIGURE C.2 – Evolution de l’observable  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  au cours du temps.

### C.3.2 Observable expérimentale : le signal harmonique

Expérimentalement, l’observable utilisée est le signal harmonique produit par GHOE. On présente Figure C.3, l’évolution du signal harmonique en fonction du délai pompe-sonde entre l’impulsion d’alignement et l’impulsion de génération (de polarisations linéaires parallèles), pour le cas de la GHOE dans la molécule de  $N_2$  et  $CO_2$ , pour quelques ordres harmoniques. Sur la Figure C.3 (a), on retrouve bien la structure présentée Figure C.2 dans le cas de  $N_2$ . Cependant, une inversion de signe de la récurrence pour  $H_{11}$  est observée. Son origine est associée à la résonance d’autoionisation appartenant à la série d’états de Rydberg convergeant vers l’état de l’ion  $B^2\Sigma_u^+(3d\sigma_g)^1\Sigma_u^+$  (Dehmer et al. [42]). Cette résonance a été étudiée par photoionisation de  $N_2$  à la fois expérimentalement (Haessler et al. [76]) et théoriquement (Caillat et al. [25]), mais également dans le cas de la GHOE (Soifer et al. [214]).

Pour  $CO_2$  (Figure C.3 (b)), la récurrence rotationnelle est de  $42.4\text{ps}$ , on se limite alors au premier quart, qui présente le contraste le plus important. Dans ce cas, la position du  $1/4$  de récurrence rotationnelle se situe à un délai de  $10.6\text{ps}$ .

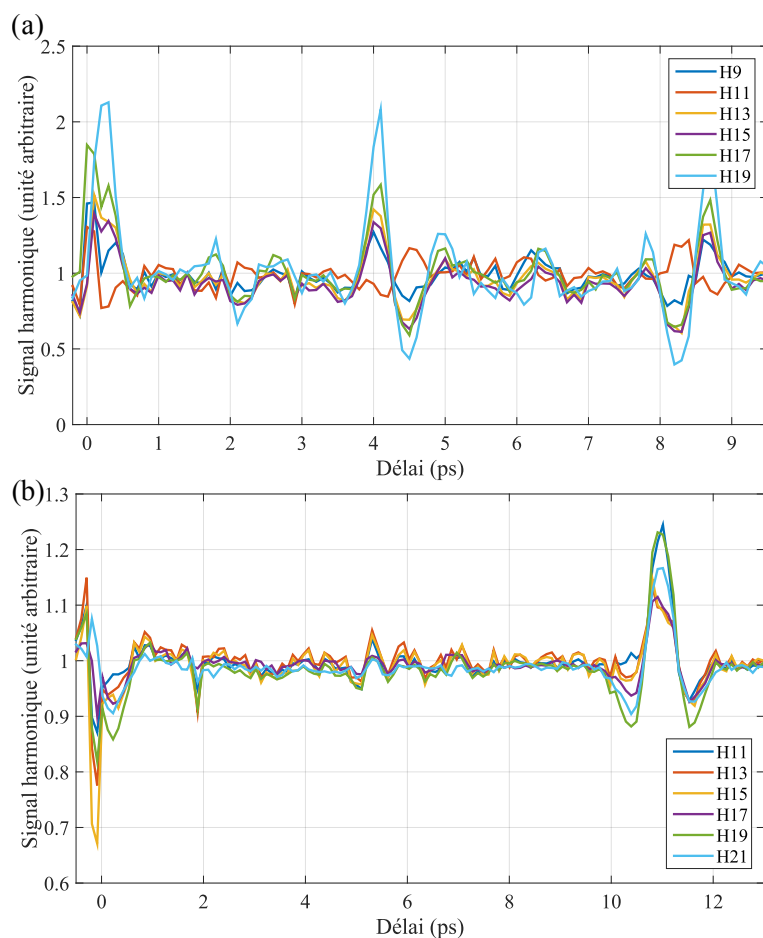


FIGURE C.3 – Evolution du signal harmonique au cours du temps pour (a)  $N_2$  et (b)  $CO_2$ .

La GHOE est fortement sensible aux propriétés structurales et dynamiques des molécules utilisées. L'étude du signal harmonique et donc, la spectroscopie harmonique de molécules alignées a notamment été le sujet de la thèse de Nan Lin (Lin [138]), avec lequel j'ai travaillé pendant ma première année de thèse. Une des études consistait à étudier l'évolution du signal harmonique en fonction de la direction d'alignement des molécules. Dans le cas de la molécule de  $CO_2$ , on se place à la position du 1/4 de récurrence rotationnelle, soit  $\tau = 10.6ps$ . Dans cette configuration, on obtient une distribution de molécules majoritairement alignées suivant la direction de polarisation du faisceau d'alignement. En modifiant la direction de polarisation du faisceau d'alignement, on modifie alors la direction d'alignement des molécules, tandis que la direction du faisceau de génération reste fixe, suivant la verticale. On est alors capable de sonder l'évolution du signal harmonique en fonction de la direction d'alignement des molécules utilisées au cours de la GHOE. La Figure C.4 présente l'évolution du signal harmonique produit dans un gaz de molécules de  $CO_2$ , pour les ordres harmoniques 11 à 19, en fonction de la direction d'alignement moléculaire, lorsque les deux champs sont décalés en temps de  $\tau = 10.6ps$ ,

avec un champ de génération polarisé verticalement. On montre notamment que le signal harmonique est minimum lorsque les molécules sont alignées suivant la direction de polarisation du champ de génération ( $\theta = 0^\circ$  ou  $180^\circ$ ) et maximum quand les molécules sont alignées perpendiculairement au champ ( $\theta = 90^\circ$ ).

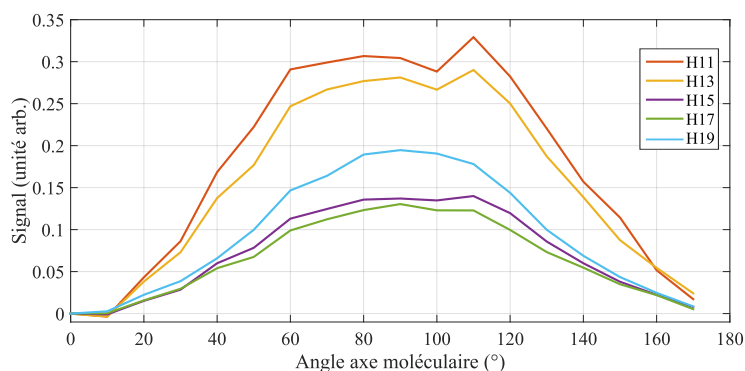


FIGURE C.4 – Evolution du signal harmonique obtenu par GHOE dans un gaz de molécules alignées de  $\text{CO}_2$ , en fonction de la direction de l'axe moléculaire par rapport à la direction de polarisation du champ de génération, pour les ordres harmoniques 11 à 19. Un éclaircissement de génération de  $1.2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  est utilisé.

Cette dépendance est associée à la fois à la structure des orbitales participant au processus de GHOE mais également à la contribution relative de ces différentes orbitales. La structure  $\Pi_g$  de la HOMO de  $\text{CO}_2$  supprime l'ionisation en champ fort quand la molécule est alignée parallèlement à la polarisation du laser de génération, à cause d'un plan nodal (Murray et al. [165], Tong et al. [231]). Pour les mêmes raisons, l'ionisation est supprimée pour la HOMO-1 de symétrie  $\Pi_u$ . Ceci permet à la HOMO-2, qui a une symétrie  $\sigma$ , et donc une ionisation préférentielle à  $0^\circ$ , de contribuer significativement à l'émission malgré la dépendance exponentielle de l'ionisation en champ fort avec le potentiel d'ionisation ( $\Delta I_{p, \text{HOMO-HOMO-2}} = 4.3 \text{ eV}$ ). Ceci conduit à une interférence qui peut être destructive entre les contributions des orbitales HOMO et HOMO-2 à  $0^\circ$  (Smirnova et al. [212], ainsi qu'un article en cours de rédaction sur les travaux que Nan Lin et moi avons réalisés).

Quand les molécules sont alignées perpendiculairement à la direction de polarisation du laser de génération ( $\theta = 90^\circ$ ), une faible contribution de la HOMO est attendue, alors que la HOMO-1 va contribuer de manière considérable, amenant à un maximum du signal harmonique, comme on peut l'observer sur la Figure C.4.



## TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES RÉSULTATS DU CHAPITRE 4

---

Dans cette annexe, on présente les tableaux résumant les résultats obtenus lors de la mesure de l'état de polarisation de l'émission harmonique, pour les cas de la GHOE dans un gaz de molécules de  $N_2$  alignées à  $+60^\circ$  à partir d'un champ polarisé linéairement et dans celui de la GHOE dans un gaz de molécules de  $SF_6$  à partir d'un champ polarisé elliptiquement.

### **D.1 Génération dans $N_2$ alignée à $+60^\circ$**

Ici, on présente sous forme de tableaux les résultats de polarimétrie optique, polarimétrie moléculaire ainsi que ceux obtenus par combinaison de la **PM** et **PO**.

	Polarimétrie Optique		
HH	15	17	19
$\tilde{S}_1$	$-0.84 \pm 0.01$	$-0.87 \pm 0.02$	$-0.79 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$-0.06 \pm 0.03$	$-0.02 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.04$
$\tilde{S}_3^{app.}$	$0.53 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.03$	$0.61 \pm 0.04$
$\psi(deg.)$	$2.1 \pm 0.9$	$0.8 \pm 0.9$	$-2.6 \pm 1.3$
$\epsilon_{app.}$	$0.29 \pm 0.2$	$0.27 \pm 0.2$	$0.34 \pm 0.3$

	Polarimétrie Moléculaire		
HH	15	17	19
$\tilde{S}_1$	$-0.73 \pm 0.20$	$-0.55 \pm 0.15$	$-0.67 \pm 0.14$
$\tilde{S}_2$	$-0.28 \pm 0.12$	$-0.14 \pm 0.08$	$-0.17 \pm 0.09$
$\tilde{S}_3$	$-0.27 \pm 0.15$	$-0.15 \pm 0.07$	$-0.35 \pm 0.10$
$\psi(deg.)$	$10.4 \pm 3.5$	$7.4 \pm 2.6$	$7.0 \pm 2.6$
$\epsilon_{app.}$	$0.35 \pm 0.35$	$0.52 \pm 0.12$	$0.43 \pm 0.16$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.17 \pm 0.05$	$-0.13 \pm 0.05$	$-0.24 \pm 0.04$
$D$	$0.17 \pm 0.17$	$0.41 \pm 0.09$	$0.23 \pm 0.11$

	Combinaison PO/PM		
HH	15	17	19
$\tilde{S}_1$	$-0.84 \pm 0.01$	$-0.87 \pm 0.02$	$-0.79 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$-0.06 \pm 0.03$	$-0.02 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.04$
$\tilde{S}_3$	$-0.21 \pm 0.09$	$-0.13 \pm 0.04$	$-0.31 \pm 0.06$
$\psi(deg.)$	$2.1 \pm 0.9$	$0.8 \pm 0.9$	$-2.6 \pm 1.3$
$\epsilon_{app.}$	$0.29 \pm 0.2$	$0.27 \pm 0.2$	$0.34 \pm 0.3$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.12 \pm 0.07$	$-0.07 \pm 0.03$	$-0.19 \pm 0.05$
$D$	$0.13 \pm 0.03$	$0.12 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$

TABLE D.1 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité vraie, ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  et dépolarisation pour les harmoniques 15 à 19 générées par un champ IR polarisé linéairement et mesurés par **PO**, par **PM** et par combinaison des deux techniques.

## D.2 Génération dans $SF_6$ à partir d'un champ IR polarisé elliptiquement

### D.2.1 Polarimétrie Optique

	$\epsilon_{IR} = +0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.44 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.01$	$-0.51 \pm 0.01$	$-0.64 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$-0.18 \pm 0.01$	$-0.53 \pm 0.02$	$-0.73 \pm 0.02$	$-0.73 \pm 0.04$
$\tilde{S}_3^{app.}$	$0.88 \pm 0.02$	$0.82 \pm 0.01$	$0.45 \pm 0.04$	$0.27 \pm 0.08$
$\psi(deg)$	$11.3 \pm 0.2$	$34.0 \pm 0.6$	$27.6 \pm 0.4$	$24.4 \pm 0.5$
$\epsilon_{app.}$	$0.59 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.01$	$0.24 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.05$

	$\epsilon_{IR} = -0.1$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.71 \pm 0.02$	$-0.56 \pm 0.01$	$-0.74 \pm 0.02$	$-0.80 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$0.27 \pm 0.03$	$0.62 \pm 0.02$	$0.65 \pm 0.02$	$0.57 \pm 0.03$
$\tilde{S}_3^{app.}$	$0.65 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.03$	$0.17 \pm 0.04$
$\psi(deg)$	$-10.3 \pm 0.2$	$-24.0 \pm 0.6$	$-20.5 \pm 0.4$	$-17.8 \pm 0.5$
$\epsilon_{app.}$	$0.37 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.02$	$0.09 \pm 0.03$

	$\epsilon_{IR} = -0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.39 \pm 0.02$	$-0.06 \pm 0.03$	$-0.36 \pm 0.02$	$-0.51 \pm 0.04$
$\tilde{S}_2$	$0.19 \pm 0.03$	$0.52 \pm 0.02$	$0.81 \pm 0.03$	$0.77 \pm 0.04$
$\tilde{S}_3^{app.}$	$0.90 \pm 0.03$	$0.85 \pm 0.02$	$0.47 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.05$
$\psi(deg.)$	$-13.5 \pm 1.5$	$-41.6 \pm 1.4$	$-32.9 \pm 1.1$	$-28.4 \pm 1.3$
$\epsilon_{app.}$	$0.63 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.02$	$0.19 \pm 0.04$

TABLE D.2 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$  et ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$  pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu) et mesurés par PO.



## D.2.2 Polarimétrie moléculaire

	$\epsilon_{IR} = +0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.11 \pm 0.20$	$0.02 \pm 0.21$	$-0.24 \pm 0.21$	$-0.26 \pm 0.20$
$\tilde{S}_2$	$-0.03 \pm 0.11$	$-0.29 \pm 0.16$	$-0.76 \pm 0.14$	$-0.80 \pm 0.14$
$\tilde{S}_3$	$0.64 \pm 0.17$	$0.64 \pm 0.12$	$0.43 \pm 0.12$	$0.31 \pm 0.15$
$\psi(deg.)$	$8.9 \pm 18.5$	$47.1 \pm 11.2$	$36.2 \pm 4.1$	$35.9 \pm 4.0$
$\epsilon_{app.}$	$0.89 \pm 0.11$	$0.75 \pm 0.08$	$0.34 \pm 0.10$	$0.29 \pm 0.08$
$\epsilon_{vrai}$	$0.84 \pm 0.18$	$0.65 \pm 0.09$	$0.26 \pm 0.03$	$0.18 \pm 0.03$
$D$	$0.35 \pm 0.13$	$0.3 \pm 0.10$	$0.1 \pm 0.15$	$0.1 \pm 0.16$

	$\epsilon_{IR} = -0.1$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.51 \pm 0.13$	$-0.60 \pm 0.13$	$-0.87 \pm 0.09$	$-0.96 \pm 0.12$
$\tilde{S}_2$	$-0.01 \pm 0.07$	$0.22 \pm 0.09$	$0.33 \pm 0.06$	$-0.24 \pm 0.09$
$\tilde{S}_3$	$-0.50 \pm 0.11$	$-0.37 \pm 0.07$	$-0.25 \pm 0.07$	$-0.16 \pm 0.07$
$\psi(deg.)$	$0.1 \pm 3.0$	$-9.9 \pm 2.8$	$-10.4 \pm 1.3$	$-7 \pm 1.9$
$\epsilon_{app.}$	$0.56 \pm 0.11$	$0.47 \pm 0.13$	$0.19 \pm 0.20$	$0.08 \pm 0.12$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.41 \pm 0.06$	$-0.27 \pm 0.04$	$-0.13 \pm 0.01$	$-0.08 \pm 0.01$
$D$	$0.28 \pm 0.10$	$0.26 \pm 0.10$	$0.04 \pm 0.09$	$-0.01 \pm 0.12$

	$\epsilon_{IR} = -0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.36 \pm 0.20$	$-0.33 \pm 0.15$	$-0.36 \pm 0.16$	$-0.35 \pm 0.14$
$\tilde{S}_2$	$0.08 \pm 0.22$	$0.30 \pm 0.17$	$0.70 \pm 0.16$	$0.51 \pm 0.14$
$\tilde{S}_3$	$-0.72 \pm 0.15$	$-0.63 \pm 0.10$	$-0.33 \pm 0.12$	$-0.34 \pm 0.11$
$\psi(deg.)$	$-6.4 \pm 7.3$	$-21.0 \pm 5.2$	$-31.4 \pm 2.9$	$-27.6 \pm 3.4$
$\epsilon_{app.}$	$0.68 \pm 0.13$	$0.62 \pm 0.11$	$0.35 \pm 0.20$	$0.48 \pm 0.15$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.61 \pm 0.09$	$-0.52 \pm 0.06$	$-0.21 \pm 0.02$	$-0.26 \pm 0.04$
$D$	$0.19 \pm 0.15$	$0.23 \pm 0.10$	$0.14 \pm 0.12$	$0.29 \pm 0.11$

TABLE D.3 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité apparente  $\epsilon_{app}$ , ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  et taux de dépolarisation pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu) et mesurés par **PM**.

### D.2.3 Combinaison des résultats de polarimétrie moléculaire avec ceux de polarimétrie optique

	$\epsilon_{IR} = +0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.44 \pm 0.02$	$-0.21 \pm 0.02$	$-0.51 \pm 0.03$	$-0.61 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$-0.18 \pm 0.03$	$-0.53 \pm 0.3$	$-0.73 \pm 0.04$	$-0.73 \pm 0.03$
$\tilde{S}_3$	$0.64 \pm 0.05$	$0.59 \pm 0.03$	$0.42 \pm 0.03$	$0.22 \pm 0.04$
$\psi(deg.)$	$11.1 \pm 1.5$	$34.2 \pm 0.9$	$27.5 \pm 1.0$	$24.4 \pm 1.0$
$\epsilon_{app.}$	$0.59 \pm 0.04$	$0.52 \pm 0.02$	$0.24 \pm 0.01$	$0.12 \pm 0.02$
$\epsilon_{vrai}$	$0.50 \pm 0.06$	$0.42 \pm 0.03$	$0.22 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.02$
$D$	$0.20 \pm 0.04$	$0.18 \pm 0.04$	$0.02 \pm 0.04$	$0.01 \pm 0.04$

	$\epsilon_{IR} = -0.1$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.71 \pm 0.02$	$-0.56 \pm 0.02$	$-0.74 \pm 0.03$	$-0.80 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$0.27 \pm 0.03$	$0.62 \pm 0.03$	$0.64 \pm 0.04$	$0.57 \pm 0.03$
$\tilde{S}_3$	$-0.42 \pm 0.3$	$-0.26 \pm 0.02$	$-0.13 \pm 0.02$	$-0.05 \pm 0.02$
$\psi(deg.)$	$-10.4 \pm 0.9$	$-24.0 \pm 0.7$	$-20.4 \pm 1.0$	$-17.7 \pm 0.9$
$\epsilon_{app.}$	$0.37 \pm 0.2$	$0.30 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.26 \pm 0.03$	$-0.15 \pm 0.02$	$-0.07 \pm 0.01$	$-0.02 \pm 0.01$
$D$	$0.14 \pm 0.03$	$0.13 \pm 0.03$	$0.02 \pm 0.04$	$0.02 \pm 0.1$

	$\epsilon_{IR} = -0.2$			
HH	15	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.39 \pm 0.02$	$-0.06 \pm 0.02$	$-0.36 \pm 0.03$	$-0.50 \pm 0.03$
$\tilde{S}_2$	$0.20 \pm 0.3$	$0.52 \pm 0.3$	$0.81 \pm 0.04$	$0.77 \pm 0.03$
$\tilde{S}_3$	$-0.65 \pm 0.04$	$-0.51 \pm 0.02$	$-0.25 \pm 0.03$	$-0.25 \pm 0.03$
$\psi(deg.)$	$-13.6 \pm 1.5$	$-41.7 \pm 0.9$	$-33.0 \pm 0.9$	$-28.5 \pm 0.9$
$\epsilon_{app.}$	$0.63 \pm 0.04$	$0.56 \pm 0.03$	$0.24 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.01$
$\epsilon_{vrai}$	$-0.53 \pm 0.05$	$-0.41 \pm 0.04$	$-0.14 \pm 0.02$	$-0.13 \pm 0.02$
$D$	$0.22 \pm 0.04$	$0.27 \pm 0.03$	$0.08 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.04$

TABLE D.4 – Paramètres de Stokes, direction de l'ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  et apparente  $\epsilon_{app.}$  et taux de dépolarisation pour les harmoniques 15 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = -20\%$  (jaune),  $\epsilon_{IR} = -10\%$  (rouge) et  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu), obtenus par combinaison des mesures effectuées par PO et PM.

### D.2.4 Combinaison des mesures de polarimétrie moléculaire

	$\epsilon_{IR} = +0.2$		
HH	17	19	21
$\tilde{S}_1$	$-0.07 \pm 0.07$	$-0.25 \pm 0.09$	$-0.40 \pm 0.08$
$\tilde{S}_2$	$-0.41 \pm 0.4$	$-0.86 \pm 0.04$	$-0.84 \pm 0.03$
$\tilde{S}_3$	$0.64 \pm 0.10$	$0.42 \pm 0.07$	$0.32 \pm 0.09$
$\psi(deg.)$	$40.1 \pm 2.5$	$37.0 \pm 1.5$	$32.3 \pm 1.2$
$\epsilon_{app.}$	$0.64 \pm 0.06$	$0.24 \pm 0.26$	$0.19 \pm 0.10$
$\epsilon_{vrai}$	$0.54 \pm 0.02$	$0.22 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.02$
$D$	$0.23 \pm 0.07$	$0.02 \pm 0.07$	$0.02 \pm 0.07$

TABLE D.5 – Paramètres de Stokes, direction de l’ellipse de polarisation  $\psi$ , ellipticité vraie  $\epsilon_{vrai}$  apparente  $\epsilon_{app.}$  et taux de dépolarisation pour les harmoniques 17 à 21 générées par un champ IR polarisé elliptiquement, avec  $\epsilon_{IR} = +20\%$  (bleu), obtenus par combinaison des résultats obtenus de **PM** dans *NO* et dans *He*.

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Agostini P and DiMauro LF. *The physics of attosecond light pulses*. Rep. Prog. Phys **67**, 813 (2004).
- [2] Allaria E, Appio R, Badano L, Barletta WA, Bassanese S, Biedron SG, Borga A, Busetto E, Castronovo D, Cinquegrana P, Cleva S, Cocco D, Cornacchia M, Craievich P, Cudin I, D’Auria G, Dal Forno M, Danailov MB, De Monte R, De Ninno G, Delgiusto P, Demidovich A, Di Mitri S, Diviacco B, Fabris A, Fawley W, Ferianis M, Ferrari E, Ferry S, Froehlich L, Furlan P, Gaio G, Gelmetti F, Giannessi L, Giannini M, Gobessi R, Ivanov R, Karantzoulis E, Lonza M, Lutman A, Mahieu B, Milloch M, Milton SV, Musardo M, Nikolov I, Noe S, Parmigiani F, Penco G, Petronio M, Pivetta L, Predonzani M, Rossi F, Rumiz L, Salom A, Scafuri C, Serpico C, Sigalotti P, Spampinati S, Spezzani C, Svandrlik M, Svetina C, Tazzari S, Trovo M, Umer R, Vascotto A, Veronese M, Visintini R, Zaccaria M, Zangrando D, and Zangrando M. *Highly coherent and stable pulses from the fermi seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet*. **6**, 699–704 (2012).
- [3] Allaria E, Diviacco B, Callegari C, Finetti P, Mahieu B, Viefhaus J, Zangrando M, De Ninno G, Lambert G, Ferrari E, Buck J, Ilchen M, Vodungbo B, Mahne N, Svetina C, Spezzani C, Di Mitri S, Penco G, Trovó M, Fawley WM, Rebernik PR, Gauthier D, Grazioli C, Coreno M, Ressel B, Kivimäki A, Mazza T, Glaser L, Scholz F, Seltsmann J, Gessler P, Grünert J, De Fanis A, Meyer M, Knie A, Moeller SP, Raimondi L, Capotondi F, Pedersoli E, Plekan O, Danailov MB, Demidovich A, Nikolov I, Abrami A, Gautier J, Lüning J, Zeitoun P, and Giannessi L. *Control of the polarization of a vacuum-ultraviolet, high-gain, free-electron laser*. Phys. Rev. X **4**, 041040 (2014).
- [4] Antoine P, L’Huillier A, Lewenstein M, Salières P, and Carré B. *Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field*. Phys. Rev. A **53**, 1725 (1996).
- [5] Antoine P, Carré B, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Polarization of high-order harmonics*. Phys. Rev. A **55**, 1314–1324 (1997).
- [6] Arago F. *Mémoire sur une modification remarquable qu’éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes et sur quelques autres nouveaux phénomènes d’optique*. Paris - Firmin Didot (1812).
- [7] Atkins P and Friedman R. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press (2005).
- [8] Augst S, Strickland D, Meyerhofer DD, Chin SL, and Eberly JH. *Tunneling Ionization of Nobel Gases in a High-Intensity Laser Field*. Phys. Rev. Lett. **63**, 2212 (1989).
- [9] Azzam RMA and Kan’an AM. *Extreme ultraviolet polarizing optics using bare and aluminum-coated silicon carbide*. Appl. Opt. **34**, 6438–6442 (1995).
- [10] Baggesen JC and Madsen LB. *On the dipole, velocity and acceleration forms in high-order harmonic generation from a single atom or molecule*. J. Phys. B **44**, 115601 (2011).
- [11] Balcou P and L’Huillier A. *Phase-matching effects in strong field harmonic generation*. Phys. Rev. A **47**, 1447–1459 (1993).
- [12] Balcou P, Salieres P, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A **55**, 3204–3210 (1997).
- [13] Bandrauk AD, Chelkowski S, Diestler DJ, Manz J, and Yuan KJ. *Quantum simulation of high-order harmonic spectra of the hydrogen atom*. Phys. Rev. A **79** :023403 (2009).

- [14] Barnett SM, Cameron RP, and Yao AM. *Duplex symmetry and its relation to the conservation of optical helicity*. Phys. Rev. A **86**, 013845 (2012).
- [15] Barron LD. *Molecular light scattering and optical activity*. Cambridge University Press (2004).
- [16] Becker W, Long S, and McIver JK. *Modeling harmonic generation by a zero-range potential*. Phys. Rev. A **50**, 1540 (1994).
- [17] Becker W, Chichkov BN, and Wellegehausen B. *Schemes for the generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color mixing*. Phys. Rev. A **60**, 1721–1722 (1999).
- [18] Bellini M, Lyngå C, Tozzi A, Gaarde M, Hänsch T, L’Huillier A, and Wahlström CG. *Temporal coherence of ultrashort high-order harmonic pulses*. Phys. Rev. Lett. **81**, 297 (1998).
- [19] Berrah N, Langer B, Bozek J, Gorczyca TW, Hemmers O, Lindle DW, and Toader O. *Angular-distribution parameters and  $r$ -matrix calculations of  $ar$  resonances*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **29**, 5351 (1996).
- [20] Biot J. *Phénomènes de polarisation successive, observés dans des fluides homogènes*. Bull. Soc. Philomath **190**, 1815 (1815).
- [21] Born M and Wolf E. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 7 edition (1999).
- [22] Boyd RW. *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, 3rd edition (2008). ISBN 0123694701, 9780123694706.
- [23] Brabec T and Krausz F. *Intense few-cycle laser fields : Frontiers of nonlinear optics*. Rev. Mod. Phys. **72**, 545–591 (2000).
- [24] Budil KS, Salières P, L’Huillier A, Ditmire T, and Perry MD. *Influence of ellipticity on harmonic generation*. Phys. Rev. A **48**, R3437 (1993).
- [25] Caillat J, Maquet A, Haessler S, Fabre B, Ruchon T, Salières P, Mairesse Y, and Taïeb R. *Attosecond resolved electron release in two-color near-threshold photoionization of  $n=2$* . Phys. Rev. Lett. **106**, 093002 (2011).
- [26] Calegari F, Ayuso D, Trabattoni A, Belshaw L, De Camillis S, Anumula S, Frassetto F, Poletto L, Palacios A, Decleva P, Greenwood JB, Martín F, and Nisoli M. *Ultrafast electron dynamics in phenylalanine initiated by attosecond pulses*. Science **346**, 336–339 (2014).
- [27] Camper A. *Spectroscopie de phase multi-dimensionnelle de l’émission attoseconde moléculaire*. PhD thesis, Université Paris Sud, (2015).
- [28] Camper A, Ruchon T, Gauthier D, Gobert O, Salières P, Carré B, and Auguste T. *High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element*. Phys. Rev. A **89**, 043843 (2014).
- [29] Cavalieri AL, Muller N, Uphues T, Yakovlev VS, Baltuska A, Horvath B, Schmidt B, Blumel L, Holzwarth R, Hendel S, Drescher M, Kleineberg U, Echenique PM, Kienberger R, Krausz F, and Heinzmann U. *Attosecond spectroscopy in condensed matter*. Nature **449**, 1029–1032 (2007).
- [30] Chan WF, Cooper G, and Brion CE. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution : Experimental methods and measurements for helium*. Phys. Rev. A **44**, 186–204 (1991).
- [31] Chan WF, Cooper G, Guo X, Burton GR, and Brion CE. *Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III The photoabsorption of argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. A **46**, 149 (1992).
- [32] Chang Z, Rundquist A, Wang H, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Generation of Coherent Soft X Rays at 2.7 nm Using High Harmonics*. Phys. Rev. Lett. **79**, 2967 (1997).
- [33] Chappert A. *Etienne Louis Malus*. Histoire des sciences : Etudes. Vrin (1977). ISBN 9782711601226.
- [34] Chen S, Lin C, and Gao H. *Design of broadband transmission quarter-wave plates for polarization control of isolated attosecond pulses*. Journal of Optics **17**, 075601 (2015).

- [35] Chipman RA. *Chapter 22 Polarimetry*. McGraw-Hill Education (2014).
- [36] Chirilă CC and Lein M. *Assessing different forms of the strong-field approximation for harmonic generation in molecules*. Journal of Modern Optics **54**, 1039–1045 (2007).
- [37] Chu WC and Lin CD. *Photoabsorption of attosecond xuv light pulses by two strongly laser-coupled autoionizing states*. Phys. Rev. A **85**, 013409 (2012).
- [38] Collett E. *Field guide to polarization*, volume 15. SPIE Press (2005).
- [39] Constant E, Garzella D, Breger P, Mével E, Dorrer C, Blanc CL, Salin F, and Agostini P. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Phys. Rev. Lett. **82**, 1668 (1999).
- [40] Corkum PB. *Plasma perspective on strong-field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).
- [41] Dehmer JL. *Evidence of effective potential barriers in the x-ray absorption spectra of molecules*. The Journal of Chemical Physics **56**, 4496–4504.
- [42] Dehmer PM, Miller PJ, and Chupka WA. *Photoionization of  $N_2 X^1\Sigma_g^+, v''=0$  and 1 near threshold. Preionization of the Worley-Jenkins Rydberg series<sup>a</sup>*. The Journal of Chemical Physics **80**, 1030–1038 (1984).
- [43] DeMaria AJ, Stetser DA, and Heynau H. *Self mode-locking of lasers with saturable absorbers*. Applied Physics Letters **8**, 174 (1966).
- [44] Diveki Z. *GENERATION AND APPLICATION OF ATTOSECOND PULSES*. PhD thesis, Université Paris-Sud, (2011).
- [45] Diveki Z, Camper A, Haessler S, Auguste T, Ruchon T, Carré B, Salières P, Guichard R, Caillat J, Maquet A, and Taïeb R. *Spectrally resolved multi-channel contributions to the harmonic emission in  $n_2$* . New J Phys **14**, 023062 (2012).
- [46] Diveki Z, Guichard R, Caillat J, Camper A, Haessler S, Auguste T, Ruchon T, Carré B, Maquet A, Taïeb R, and Salières P. *Molecular orbital tomography from multi-channel harmonic emission in  $n_2$* . Chemical Physics **414**, 121 – 129 (2013).
- [47] Dohring T, Schonhense G, and Heinzmann U. *A circular polarizer for the region of windowless vuv radiation*. Measurement Science and Technology **3**, 91 (1992).
- [48] Domke M, Schulz K, Remmers G, Kaindl G, and Wintgen D. *High-resolution study of  $1p0$  double-excitation states in helium*. Phys. Rev. A **53**, 1424–1438 (1996).
- [49] Doumy G, Wheeler J, Roedig C, Chirla R, Agostini P, and DiMauro LF. *Attosecond synchronization of high-order harmonics from midinfrared drivers*. Phys. Rev. Lett. **102** :093002 (2009).
- [50] Dowek D, Lebech M, Houver JC, and Lucchese RR. *Circular dichroism in molecular frame photoemission*. Molecular Physics **105**, 1757–1768 (2007).
- [51] Drescher M, Hentschel M, Kienberger R, Uiberacker M, Yakovlev V, Scrinzi A, Westerwalbesloh T, Kleineberg U, Heinzmann U, and Krausz F. *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*. Nature **419**, 803 (2002).
- [52] Dubs RL, Dixit SN, and McKoy V. *Circular dichroism in photoelectron angular distributions from oriented linear molecules*. Phys. Rev. Lett. **54**, 1249–1251 (1985).
- [53] Dudovich N, Smirnova O, Levesque J, Mairesse Y, Ivanov MY, Villeneuve DM, and Corkum PB. *Measuring and controlling the birth of attosecond XUV pulses*. Nat. Phys. **2**, 781–786 (2006).
- [54] Durfee CG, Rundquist AR, Backus S, Herne C, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Phase matching of high-order harmonics in hollow waveguides*. Phys. Rev. Lett. **83**, 2187 (1999).
- [55] Eckle P, Pfeiffer AN, Cirelli C, Staudte A, Dörner R, Muller HG, Büttiker M, and Keller U. *Attosecond ionization and tunneling delay time measurements in helium*. Science **322**, 1525–1529 (2008).

- [56] Eichmann H, Egbert A, Nolte S, Momma C, Wellegehausen B, Becker W, Long S, , and McIver JK. *Polarization-dependent high-order two-color mixing*. Phys. Rev. A **51**, R3414 (1995).
- [57] Fano U. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Phys. Rev. **124**, 1866–1878 (1961).
- [58] Fano U and Cooper JW. *Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths*. Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968).
- [59] Ferré A. *Etude des dynamiques moléculaires sondées par générations d’harmoniques d’ordres élevés*. PhD thesis, Université de Bordeaux, (2014).
- [60] Ferray M, L’Huillier A, Li XF, Mainfray G, and Manus C. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. J. Phys. B **21**, L31 (1988).
- [61] Ferré A, Boguslavskiy A, Dagan M, Blanchet V, Bruner B, Burgy F, Camper A, Descamps D, Fabre B, Fedorov N, et al. *Multi-channel electronic and vibrational dynamics in polyatomic resonant high-order harmonic generation*. Nature Communications **6** (2015).
- [62] Ferré A., C. H, M. D, F. B, A. C, D. D, B. F, A. GG, R. G, L. M, E. M, L. N, S. P, B. P, D. S, S. W, T. R, V. B, and Y. M. *A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments*. Nat Photon **9**, 93–98 (2015). Letter.
- [63] Fleischer A, Kfir O, Diskin T, Sidorenko P, and Cohen O. *Spin angular momentum and tunable polarization in high-harmonic generation*. Nat Photon **8**, 543–549 (2014). Article.
- [64] Fork RL, Cruz CHB, Becker PC, and Shank CV. *Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation*. Opt. Lett. **12**, 483 (1987).
- [65] Friedrich B and Herschbach DR. *Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states*. Nature **353**, 412–414 (1991).
- [66] Ghafur O, Rouzee A, Gijbartsen A, Siu WK, Stolte S, and Vrakking MJJ. *Impulsive orientation and alignment of quantum-state-selected NO molecules*. Nat Phys **5**, 289–293 (2009).
- [67] Gilbertson S, Chini M, Feng X, Khan S, Wu Y, and Chang Z. *Monitoring and controlling the electron dynamics in helium with isolated attosecond pulses*. Phys. Rev. Lett. **105**, 263003 (2010).
- [68] Gisselbrecht M, Huetz A, Lavollée M, Reddish T, and Secombe D. *Optimization of momentum imaging systems using electric and magnetic fields*. Review of scientific instruments **76**, 013105 (2005).
- [69] Gordon A and Kärtner F. *Quantitative Modeling of Single Atom High Harmonic Generation*. Physical Review Letters **95**, 223901 (2005).
- [70] Goulielmakis E, Loh ZH, Wirth A, Santra R, Rohringer N, Yakovlev VS, Zherebtsov S, Pfeifer T, Azzeer AM, Kling MF, et al. *Real-time observation of valence electron motion*. Nature **466**, 739–743 (2010).
- [71] Guénot D, Klünder K, Arnold CL, Kroon D, Dahlström JM, Miranda M, Fordell T, Gisselbrecht M, Johnsson P, Mauritsson J, Lindroth E, Maquet A, Taïeb R, L’Huillier A, and Kheifets AS. *Photoemission-time-delay measurements and calculations close to the 3s-ionization-cross-section minimum in Ar*. Phys. Rev. A **85**, 053424 (2012).
- [72] Guénot D, Kroon D, Balogh E, Larsen EW, Kotur M, Miranda M, Fordell T, Johnsson P, Mauritsson J, Gisselbrecht M, Varju K, Arnold CL, Carette T, Kheifets AS, Lindroth E, L’Huillier A, and Dahlström JM. *Measurements of relative photoemission time delays in noble gas atoms*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 245602 (2014).
- [73] Gullikson E. Cxro website, (2010). URL <http://henke.lbl.gov/opticalconstants/getdb2.html>.
- [74] Guyétand O, Gisselbrecht M, Huetz A, Agostini P, Taïeb R, Maquet A, Carré B, Breger P, Gobert O, Garzella D, Hergott JF, Tcherbakoff O, Merdji H, Bougeard M, Rottke H, Böttcher M, Ansari Z, and Antoine P. *Evolution of angular distributions in two-colour, few-photon ionization of helium*. J. Phys. B **41**, 051002 (6pp) (2008).

- [75] Haessler S, Boutu W, Stankiewicz M, Frasinski L, Weber S, Caillat J, TTaïeb R, Maquet A, Breger P, Monchicourt P, et al. *Attosecond chirp-encoded dynamics of light nuclei*. J. Phys. B **42**, 134002 (2009).
- [76] Haessler S, Fabre B, Higuët J, Caillat J, Ruchon T, Breger P, Carré B, Constant E, Maquet A, Mevel E, Salières P, Taïeb R, and Mairesse Y. *Phase-resolved attosecond near-threshold photoionization of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **80**, 011404 (2009).
- [77] Haessler S, Caillat J, Boutu W, Giovanetti-Teixeira C, Ruchon T, Auguste T, Diveki Z, Breger P, Maquet A, Carré B, Taïeb R, and Salières P. *Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets*. Nat. Phys. **6**, 200–206 (2010).
- [78] Haessler S, Strelkov V, Bom LBE, Khokhlova M, Gobert O, Hergott JF, Lepetit F, Perdrix M, Ozaki T, and Salières P. *Phase distortions of attosecond pulses produced by resonance-enhanced high harmonic generation*. New J. Phys. **15**, 013051 (2013).
- [79] Han YC and Madsen LB. *Comparison between length and velocity gauges in quantum simulations of high-order harmonic generation*. Physical Review A **81**, 63430 (2010).
- [80] Hecht E. *Optics*. Addison-Wesley (1997). ISBN 9780805385663.
- [81] Hegedüs R, Åkesson S, Wehner R, and Horváth G. *Could vikings have navigated under foggy and cloudy conditions by skylight polarization ? on the atmospheric optical prerequisites of polarimetric viking navigation under foggy and cloudy skies*. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences **463**, 1081–1095 (2007).
- [82] Hellwarth RW. *Control of Fluorescent Pulsations*. In Singer JR, editor, *Advances in Quantum Electronics*, page 334, (1961).
- [83] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, Reider GA, Milosevic N, Brabec T, Corkum P, HeinzmannßU, Drescher M, and Krausz F. *Attosecond metrology*. Nature **414**, 509 (2001).
- [84] Hergott JF, Kovacev M, Merdji H, Hubert C, Mairesse Y, Jean E, Breger P, Agostini P, Carre B, and Salières P. *Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range*. Phys. Rev. A **66**, 021801 (2002).
- [85] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure : Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Pub Co (1989). ISBN 978-0894642685.
- [86] Higuët J. *Etudes strcturelles et dynamiques de systèmes atomique sou moléculaires par génération d’harmoniques d’ordre élevé*. PhD thesis, Université de Bordeaux, (2010).
- [87] Holland D, MacDonald M, Baltzer P, Karlsson L, Lundqvist M, Wannberg B, and Von Nies-sen W. *An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of sulphur hexafluoride*. Chemical Physics **192**, 333–353 (1995).
- [88] Holland DMP, Shaw DA, Hopkirk A, MacDonald MA, and McSweeney SM. *A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of sulphur hexafluoride from the ionization threshold to 420 a*. J. Phys. B **25**, 4823 (1992).
- [89] Holler M, Schapper F, Gallmann L, and Keller U. *Attosecond electron wave-packet interference observed by transient absorption*. Phys. Rev. Lett. **106**, 123601 (2011).
- [90] Horváth G, Barta A, Pomozi I, Suhai B, Hegedüs R, Åkesson S, Meyer-Rochow B, and Weh-ner R. *On the trail of vikings with polarized skylight : experimental study of the atmospheric optical prerequisites allowing polarimetric navigation by viking seafarers*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences **366**, 772–782 (2011).
- [91] Huard S. *Polarisation de la lumière*. Masson (1994). ISBN 9782225843006.
- [92] Huygens C and Blay M. *Traité de la lumière*. Idem (Paris). Dunod (2015). ISBN 9782100716807.
- [93] Čutić N, Lindau F, Thorin S, Werin S, Bahrtdt J, Eberhardt W, Holldack K, Erny C, L’Huillier A, and Mansten E. *Vacuum ultraviolet circularly polarized coherent femtosecond pulses from laser seeded relativistic electrons*. Phys. Rev. ST Accel. Beams **14**, 030706 (2011).



- [94] Itatani J, Quéré F, Yudin GL, Ivanov MY, Krausz F, and Corkum PB. *Attosecond Streak Camera*. Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002).
- [95] Itatani J, Levesque J, Zeidler D, Niikura H, Pépin H, Kieffer JC, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature **432**, 867 (2004).
- [96] Janssen MHM and Powis I. *Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism*. Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 856–871 (2014).
- [97] Jiang Y. *Double excited helium : from strong correlation to chaos*. PhD thesis, Freien Universität Berlin, (2006).
- [98] Jiménez-Galán A, Argenti L, and Martín F. *Modulation of attosecond beating in resonant two-photon ionization*. Phys. Rev. Lett. **113**, 263001 (2014).
- [99] Jiménez Galán Á, Argenti L, and Martín F. *Modulation of attosecond beating by resonant two-photon transition*. ArXiv e-prints (2015).
- [100] Jiménez Galán Á, Martín F, and Argenti L. *Two-photon finite-pulse model for resonant transitions in attosecond experiments*. ArXiv e-prints (2015).
- [101] Jin C, Bertrand JB, Lucchese R, Wörner H, Corkum PB, Villeneuve D, Le AT, and Lin C. *Intensity dependence of multiple orbital contributions and shape resonance in high-order harmonic generation of aligned  $n_{-2}$  molecules*. Phys. Rev. A **85**, 013405 (2012).
- [102] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems*. J. Opt. Soc. Am. **31**, 493–495 (1941).
- [103] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems*. J. Opt. Soc. Am. **31**, 488–493 (1941).
- [104] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems*. J. Opt. Soc. Am. **31**, 500–503 (1941).
- [105] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems. iv*. J. Opt. Soc. Am. **32**, 486–493 (1942).
- [106] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems v. a more general formulation, and description of another calculus*. J. Opt. Soc. Am. **37**, 107 (1947).
- [107] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems vi. experimental determination of the matrix*. J. Opt. Soc. Am. **37**, 110 (1947).
- [108] Jones RC. *A new calculus for the treatment of optical systems. vii. properties of the n-matrices*. J. Opt. Soc. Am. **38**, 671–683 (1948).
- [109] Jones RC. *New calculus for the treatment of optical systems. viii. electromagnetic theory*. J. Opt. Soc. Am. **46**, 126–131 (1956).
- [110] Kazamias S, Douillet D, F.Weihe, Valentin C, Rousse A, Sebban S, Grillon G, Augé F, Hulin D, and Balcou P. *Global Optimization of High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett. **90**, 193901 (2003).
- [111] Keldysh LV. *Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*. Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965).
- [112] Kfir O, Grychtol P, Turgut E, Knut R, Zusin D, Popmintchev D, Popmintchev T, Nembach H, Shaw JM, Fleischer A, Kapteyn H, Murnane M, and Cohen O. *Generation of bright phase-matched circularly-polarized extreme ultraviolet high harmonics*. Nat Photon **9**, 99–105 (2015). Article.
- [113] Klünder K, Dahlström JM, Gisselbrecht M, Fordell T, Swoboda M, Guénot D, Johnsson P, Caillat J, Mauritsson J, Maquet A, Taïeb R, and L’Huillier A. *Probing single-photon ionization on the attosecond time scale*. Phys. Rev. Lett. **106** :143002 (2011).
- [114] Kotur M, Guenot D, Jimenez-Galan A, Kroon D, Larsen EW, Louisy M, Bengtsson S, Miranda M, Mauritsson J, Arnold CL, Canton SE, Gisselbrecht M, Carette T, Dahlstrom JM, Lindroth E, Maquet A, Argenti L, Martin F, and L’Huillier A. *Phase measurement of a Fano window resonance using tunable attosecond pulses*. ArXiv e-prints (2015).
- [115] Kraus PM, Zhang SB, Gijbertsen A, Lucchese RR, Rohringer N, and Wörner HJ. *High-harmonic probing of electronic coherence in dynamically aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **111**, 243005 (2013).

- [116] Kraus PM, Baykusheva D, and Wörner HJ. *Two-pulse orientation dynamics and high-harmonic spectroscopy of strongly-oriented molecules*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 124030 (2014).
- [117] Krause JL, Schafer KJ, and Kulander KC. *High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime*. Phys. Rev. Lett. **68**, 3535 (1992).
- [118] Krishnamachari VV, Andresen ER, Keiding SR, and Potma EO. *An active interferometer-stabilization scheme with linear phase control*. Opt. Express **14**, 5210–5215 (2006).
- [119] Kruit P and Read FH. *Magnetic field paralleliser for  $2\pi$  electron-spectrometer and electron-image magnifier*. J. Phys. E **16**, 313 (1983).
- [120] Kulander KC and Shore BW. *Calculations of Multiple-Harmonic Conversion of 1064-nm Radiation in Xe*. Phys. Rev. Lett. **62**, 524 (1989).
- [121] Kulander KC, Schafer KJ, and Krause JL. *Dynamics of Short-Pulse Excitation, Ionization and Harmonic Conversion*. In *Super-Intense Laser-Atom Physics*. Plenum Press, New York, (1993).
- [122] Lafosse A, Lebech M, Brenot JC, Guyon PM, Jagutzki O, Spielberger L, Vervloet M, Houver JC, and Dowek D. *Vector correlations in dissociative photoionization of diatomic molecules in the vuv range : Strong anisotropies in electron emission from spatially oriented no molecules*. Phys. Rev. Lett. **84**, 5987–5990 (2000).
- [123] Lafosse A, Brenot JC, Guyon PM, Houver JC, Golovin AV, Lebech M, Dowek D, Lin P, and Lucchese RR. *Vector correlations in dissociative photoionization of o2 in the 20–28 ev range. ii. polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distribution*. The Journal of Chemical Physics **117**, 8368–8384 (2002).
- [124] Lambert G, Vodungbo B, Gautier J, Mahieu B, Malka V, Sebban S, Zeitoun P, Luning J, Perron J, Andreev A, et al. *Towards enabling femtosecond helicity-dependent spectroscopy with high-harmonic sources*. Nature communications **6** (2015).
- [125] Le AT, Lucchese R, Tonzani S, Morishita T, and Lin C. *Quantitative rescattering theory for high-order harmonic generation from molecules*. Phys. Rev. A **80**, 013401 (2009).
- [126] Le AT, Lucchese RR, and Lin CD. *Polarization and ellipticity of high-order harmonics from aligned molecules generated by linearly polarized intense laser pulses*. Phys. Rev. A **82**, 023814 (2010).
- [127] Lebech M, Houver JC, and Dowek D. *Ion–electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses*. Review of Scientific Instruments **73**, 1866–1874 (2002).
- [128] Lebech M, Houver JC, Lafosse A, Dowek D, Alcaraz C, Nahon L, and Lucchese RR. *Complete description of linear molecule photoionization achieved by vector correlations using the light of a single circular polarization*. The Journal of Chemical Physics **118**, 9653–9663 (2003).
- [129] Lee GH, Kim IJ, Park SB, Kim TK, and Nam CH. *Measurement of the polarization of high-order harmonics from aligned n2 molecules by spatial interferometry*. Opt. Lett. **33**, 2083–2085 (2008).
- [130] Lein M, Hay N, Velotta R, Marangos J, and Knight P. *Interference effects in high-order harmonic generation with molecules*. Phys. Rev. A **66**, 023805 (2002).
- [131] Lein M, Nalda RD, Heesel E, Hay N, Springate E, Velotta R, Castillejo M, Knight PL, and Marangos JP. *Signatures of molecular structure in the strong-field response of aligned molecules*. Journal of Modern Optics **52**, 465–478 (2005).
- [132] Levesque J, Mairesse Y, Dudovich N, Pepin H, Kieffer JC, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **99** :243001 (2007).
- [133] Lewenstein M, Balcou P, Ivanov M, L’Huillier A, and Corkum PB. *Theory of high-order harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A **49**, 2117 (1994).
- [134] L’Huillier A and Balcou P. *High-order harmonic generation in rare gases with an intense short-pulse laser*. Phys. Rev. Lett. **70**, 774 (1993).

- [135] L'Huillier A, SCHAFFER KJ, and KULANDER KC. *HIGH-ORDER HARMONIC-GENERATION IN XENON AT 1064-NM THE ROLE OF PHASE MATCHING*. Phys. Rev. Lett. **66**, 2200–2203 (1991).
- [136] Li W, Zhou X, Lock R, Patchkovskii S, Stolow A, Kapteyn HC, and Murnane MM. *Time-resolved dynamics in  $n_2O_4$  probed using high harmonic generation*. Science **322**, 1207–1211 (2008).
- [137] Liang Y, Ammosov MV, and Chin SL. *High-order harmonic generation in argon by elliptically polarized picosecond dye laser pulses*. J. Phys. B **27**, 1269 (1994).
- [138] Lin N. *Application of attosecond pulses to high harmonic spectroscopy of molecules*. PhD thesis, Université Paris-Sud, (2014).
- [139] Loh ZH, Khalil M, Correa RE, Santra R, Buth C, and Leone SR. *Quantum state-resolved probing of strong-field-ionized xenon atoms using femtosecond high-order harmonic transient absorption spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **98**, 143601 (2007).
- [140] Long S, Becker W, and McIver JK. *Model calculations of polarization-dependent two-color high-harmonic generation*. Phys. Rev. A **52**, 2262–2278 (1995).
- [141] Lucchese RR, Raseev G, and McKoy V. *Studies of differential and total photoionization cross sections of molecular nitrogen*. Phys. Rev. A **25**, 2572–2587 (1982).
- [142] Lucchese RR, Lafosse A, Brenot JC, Guyon PM, Houver JC, Lebech M, Raseev G, and Dowek D. *Polar and azimuthal dependence of the molecular frame photoelectron angular distributions of spatially oriented linear molecules*. Phys. Rev. A **65**, 020702 (2002).
- [143] Lyngå C, L'Huillier A, and Wahlström C. *High-order harmonic generation in molecular gases*. J. Phys. B **29**, 3293 (1996).
- [144] Madden RP and Codling K. *New autoionizing atomic energy levels in he, ne, and ar*. Phys. Rev. Lett. **10**, 516–518 (1963).
- [145] Maiman TH. *Stimulated optical radiation in Ruby*. Nature **187**, 493 (1960).
- [146] Mairesse Y and Quéré F. *Frequency-resolved optical gating for complete reconstruction of attosecond bursts*. Phys. Rev. A **71**, 011401(R) (2005).
- [147] Mairesse Y, de Bohan A, Frasninski LJ, Merdji H, Dinu LC, Monchicourt P, Breger P, Kovačev M, Taïeb R, Carré B, Muller HG, Agostini P, and Salières P. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science **302**, 1540 (2003).
- [148] Mairesse Y, Haessler S, Fabre B, Higuët J, Boutu W, Breger P, Constant E, Descamps D, Mével E, Petit S, and Salières P. *Polarization-resolved pump-probe spectroscopy with high harmonics*. New J Phys **10**, 025028 (11pp) (2008).
- [149] Mairesse Y, Higuët J, Dudovich N, Shafir D, Fabre B, Mével E, Constant E, Patchkovskii S, Walters Z, Ivanov MY, and Smirnova O. *High harmonic spectroscopy of multichannel dynamics in strong-field ionization*. Phys. Rev. Lett. **104**, 213601 (2010).
- [150] Malus E. *Sur une propriété de la lumière réfléchi*. Mém. Phys. Chim. Soc. d'Arcueil **2**, 143–158 (1809).
- [151] Manschwetus B, Lin N, Rothhardt J, Guichard R, Auguste T, Camper A, Breger P, Caillat J, Géléoc M, Ruchon T, Taïeb R, Carré B, and Salières P. *Self-probing spectroscopy of the  $sf_6$  molecule : A study of the spectral amplitude and phase of the high harmonic emission*. The Journal of Physical Chemistry A **119**, 6111–6122 (2015). PMID : 25812633.
- [152] Mauritsson J, Johnsson P, López-Martens R, Varjú K, Kornelis W, Biegert J, Keller U, Gaarde MB, Schafer KJ, and L'Huillier A. *Measurement and control of the frequency chirp rate of high-order harmonic pulses*. Phys. Rev. A **70**, R021801 (2004).
- [153] Mauritsson J, Johnsson P, Mansten E, Swoboda M, Ruchon T, L'Huillier A, and Schafer KJ. *Coherent electron scattering captured by an attosecond quantum stroboscope*. Phys. Rev. Lett. **100** : 073003 (2008).

- [154] Mauritsson J, Remetter T, Swoboda M, Klünder K, L'Huillier A, Schafer KJ, Ghafur O, Kelkensberg F, Siu W, Johnsson P, Vrakking MJJ, Znakovskaya I, Uphues T, Zherebtsov S, Kling MF, Lépine F, Benedetti E, Ferrari F, Sansone G, and Nisoli M. *Attosecond electron spectroscopy using a novel interferometric pump-probe technique*. Phys. Rev. Lett. **105**, 053001 (2010).
- [155] McClung FJ and Hellwarth RW. *Giant optical pulsations from ruby*. Appl. Opt. **1**, 103–105 (1962).
- [156] McConnell O, Bach A, Balibar C, Byrne N, Cai Y, Carter G, Chlenov M, Di L, Fan K, Goljer I, He Y, Herold D, Kagan M, Kerns E, Koehn F, Kraml C, Marathias V, Marquez B, McDonald L, Nogle L, Petucci C, Schlingmann G, Tawa G, Tischler M, Williamson RT, Sutherland A, Watts W, Young M, Zhang MY, Zhang Y, Zhou D, and Ho D. *Enantiomeric separation and determination of absolute stereochemistry of asymmetric molecules in drug discovery—building chiral technology toolboxes*. Chirality **19**, 658–682 (2007).
- [157] McPherson A, Gibson G, Jara H, Johann U, Luk TS, McIntyre IA, Boyer K, and Rhodes CK. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. J. Opt. Soc. Am. B **4**, 595 (1987).
- [158] Medišauskas L, Wragg J, van der Hart H, and Ivanov MY. *Generating isolated elliptically polarized attosecond pulses using bichromatic counterrotating circularly polarized laser fields*. Phys. Rev. Lett. **115**, 153001 (2015).
- [159] Milošević DB, Becker W, and Kopold R. *Generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color coplanar field mixing*. Phys. Rev. A **61**, 063403 (2000).
- [160] Milošević DB. *Generation of elliptically polarized attosecond pulse trains*. Opt. Lett. **40**, 2381–2384 (2015).
- [161] Morishita T, Watanabe S, and Lin CD. *Attosecond light pulses for probing two-electron dynamics of helium in the time domain*. Phys. Rev. Lett. **98**, 083003 (2007).
- [162] Mueller H. *The fundation of optics*. J. Opt. Soc. Am. **38**, 661 (1948).
- [163] Mukhopadhyay P, Zuber G, Wipf P, and Beratan D. *Contribution of a solute's chiral solvent imprint to optical rotation*. Angewandte Chemie International Edition **46**, 6450–6452 (2007).
- [164] Muller HG. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Appl. Phys. B **74**, 17 (2002).
- [165] Murray R, Spanner M, Patchkovskii S, and Ivanov MY. *Tunnel ionization of molecules and orbital imaging*. Phys. Rev. Lett. **106**, 173001 (2011).
- [166] Nahon L and Alcaraz C. *Su5 : a calibrated variable-polarization synchrotron radiation beam line in the vacuum-ultraviolet range*. Applied optics **43**, 1024–1037 (2004).
- [167] Nahon L, de Oliveira N, Garcia GA, Gil JF, Pilette B, Marcouillé O, Lagarde B, and Polack F. *DESIRS : a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL*. Journal of Synchrotron Radiation **19**, 508–520 (2012).
- [168] Oppermann M, Weber SJ, and Marangos JP. *Characterising and optimising impulsive molecular alignment in mixed gas samples*. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9785–9791 (2012).
- [169] Ott C, Kaldun A, Raith P, Meyer K, Laux M, Evers J, Keitel CH, Greene CH, and Pfeifer T. *Lorentz meets fano in spectral line shapes : A universal phase and its laser control*. Science **340**, 716–720 (2013).
- [170] Ott C, Kaldun A, Argenti L, Raith P, Meyer K, Laux M, Zhang Y, Blattermann A, Hagstotz S, Ding T, Heck R, Madronero J, Martin F, and Pfeifer T. *Reconstruction and control of a time-dependent two-electron wave packet*. Nature **516**, 374–378 (2014). Letter.
- [171] Palatchi C, Dahlström JM, Kheifets AS, Ivanov IA, Canaday DM, Agostini P, and DiMauro LF. *Atomic delay in helium, neon, argon and krypton*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 245003 (2014).
- [172] Pasteur L. *Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire*. Annales de chimie et de physique **24**, 442–459 (1848).

- [173] Patchkovskii S, Zhao Z, Brabec T, and Villeneuve DM. *High harmonic generation and molecular orbital tomography in multielectron systems : Beyond the single active electron approximation*. Phys. Rev. Lett. **97**, 123003–123004 (2006).
- [174] Patchkovskii S, Zhao Z, Brabec T, and Villeneuve DM. *High harmonic generation and molecular orbital tomography in multielectron systems*. J. Chem. Phys. **126**, 114306 (2007).
- [175] Paul PM, Toma ES, Breger P, Mullot G, Augé F, Balcou P, Muller HG, and Agostini P. *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science **292**, 1689 (2001).
- [176] Peatross J and Meyerhofer DD. *Intensity-dependent atomic-phase effects in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A **52**, 3976–3987 (1995).
- [177] Perelomov A and Popov V. *Ionization of atoms in an alternating electric field*. Sov. Phys. JETP **23**, 924–934 (1966).
- [178] Poincaré H, Lamotte M, and Hurmuzescu D. *Théorie mathématique de la lumière*. Cours de la Faculté des Sciences de Paris. Cours de physique mathématique. Gauthier-Villars (1892).
- [179] Popmintchev T, Chen MC, Bahabad A, Gerrity M, Sidorenko P, Cohen O, Christov I, Murnane M, and Kapteyn H. *Phase matching of high harmonic generation in the soft and hard X-ray regions of the spectrum*. Proc. Natl Acad. Sci. USA **106**, 10516–10521 (2009).
- [180] Popmintchev T, Chen MC, Arpin P, Murnane MM, and Kapteyn HC. *The attosecond nonlinear optics of bright coherent X-ray generation*. Nature Photonics **4**, 822–832 (2010).
- [181] Popmintchev T, Chen MC, Popmintchev D, Arpin P, Brown S, Ališauskas S, Andriukaitis G, Balčiūnas T, Mücke OD, Pugzlys A, et al. *Bright coherent ultrahigh harmonics in the kev x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*. Science **336**, 1287–1291 (2012).
- [182] Powis I. *Photoelectron circular dichroism in chiral molecules*. Number vol. 138 in Advances in Chemical Physics. Wiley (2008). ISBN 9780470259467.
- [183] Priori E, Cerullo G, Nisoli M, and Stagira S. *Nonadiabatic three-dimensional model of high-order harmonic generation in the few-optical-cycle regime*. Physical Review A **61**, 1–8 (2000).
- [184] Qiu Y, Xu A, Liu J, and Yan J. *Propagation of partially polarized, partially coherent beams*. Journal of Optics A : Pure and Applied Optics **10**, 075004 (2008).
- [185] Ramskou T. *Solstenen : Primitiv Navigation i Norden før Kompassett*. Kobenhavn (1969).
- [186] Remetter T, Johnsson P, Mauritsson J, Varjú K, Ni Y, Lépine F, Gustafsson E, Kling M, Khan J, López-Martens R, Schafer KJ, Vrakking MJJ, and L’Huillier A. *Attosecond Electron Wave Packet Interferometry*. Nat. Phys. **2**, 323 (2006).
- [187] Ropars G, Gorre G, Le Floch A, Enoch J, and Lakshminarayanan V. *A depolarizer as a possible precise sunstone for viking navigation by polarized skylight*. Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences (2011).
- [188] Rosca-Pruna F and Vrakking MJJ. *Experimental observation of revival structures in picosecond laser-induced alignment of  $i_2$* . Phys. Rev. Lett. **87**, 153902 (2001).
- [189] Rost JM, Schulz K, Domke M, and Kaindl G. *Resonance parameters of photo doubly excited helium*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **30**, 4663 (1997).
- [190] Ruchon T, Hauri CP, Varjú K, Mansten E, Swoboda M, López-Martens R, and L’Huillier A. *Macroscopic effects in attosecond pulse generation*. New J Phys **10**, 025027 (2008).
- [191] Rundquist A, III CD, Chang Z, Herne C, Backus S, Murnane M, and Kapteyn HC. *Phase matched generation of coherent soft X-rays*. Science **280**, 1412 (1998).
- [192] Sakai H, Minemoto S, Nanjo H, Tanji H, and Suzuki T. *Controlling the orientation of polar molecules with combined electrostatic and pulsed, nonresonant laser fields*. Phys. Rev. Lett. **90**, 083001 (2003).
- [193] Salières P, L’Huillier A, and Lewenstein M. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3776 (1995).

- [194] Salières P, Déroff LL, Auguste T, Monot P, d'Oliveira P, Campo D, Hergott JF, Merdji H, and Carré B. *Frequency domain interferometry in the XUV with high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett. **83**, 5483 (1999).
- [195] Salières P, Carré B, Déroff LL, Grasbon F, Paulus GG, Walther H, Kopold R, Becker W, Milošević DB, Sanpera A, and Lewenstein M. *Feynman's Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions*. Science **292**, 902 (2001).
- [196] Salieres P, Maquet A, Haessler S, Caillat J, and Taieb R. *Imaging orbitals with attosecond and angstrom resolutions : toward attochemistry ?* REP PROG PHYS **75**, 062401 (2012).
- [197] Sansone G, Vozzi C, Stagira S, and Nisoli M. *Nonadiabatic quantum path analysis of high-order harmonic generation : Role of the carrier-envelope phase on short and long paths*. Phys. Rev. A **70**, 013411 (2004).
- [198] Sansone G, Benedetti E, Calegari F, Vozzi C, Avaldi L, Flammini R, Poletto L, Villoresi P, Altucci C, Velotta R, Stagira S, Silvestri SD, and Nisoli M. *Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses*. Science **314**, 443–446 (2006).
- [199] Sansone G, Kelkensberg F, Perez-Torres JF, Morales F, Kling MF, Siu W, Ghafur O, Johnsson P, Swoboda M, Benedetti E, Ferrari F, Lepine F, Sanz-Vicario JL, Zherebtsov S, Znakovskaya I, L'Huillier A, Ivanov MY, Nisoli M, Martin F, and Vrakking MJJ. *Electron localization following attosecond molecular photoionization*. Nature **465**, 763–766 (2010).
- [200] Santra R and Gordon A. *Three-step model for high-harmonic generation in many-electron systems*. Phys. Rev. Lett. **96**, 073906 (2006).
- [201] Schafer KJ and Kulander KC. *High Harmonic Generation from Ultrafast Pump Lasers*. Phys. Rev. Lett. **78**, 638 (1997).
- [202] Schafer KJ, Yang B, DiMauro LF, and Kulander KC. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys. Rev. Lett. **70**, 1599 (1993).
- [203] Schawlow AL and Townes CH. *Infrared and optical masers*. Phys. Rev. **112**, 1940–1949 (1958).
- [204] Schiffrin A, Paasch-Colberg T, Karpowicz N, Apalkov V, Gerster D, Muhlbrandt S, Korbman M, Reichert J, Schultze M, Holzner S, Barth JV, Kienberger R, Ernstorfer R, Yakovlev VS, Stockman MI, and Krausz F. *Optical-field-induced current in dielectrics*. Nature **493**, 70–74 (2013).
- [205] Schönhense G. *Circular dichroism and spin polarization in photoemission from adsorbates and non-magnetic solids*. Physica Scripta **1990**, 255 (1990).
- [206] Schultze M, Fiess M, Karpowicz N, Gagnon J, Korbman M, Hofstetter M, Neppl S, Cavalieri AL, Komninos Y, Mercouris T, Nicolaides CA, Pazourek R, Nagele S, Feist J, Burgdorfer J, Azzeer AM, Ernstorfer R, Kienberger R, Kleineberg U, Goulielmakis E, Krausz F, and Yakovlev VS. *Delay in photoemission*. Science **328**, 1658–1662 (2010).
- [207] Schulz K, Kaindl G, Domke M, Bozek JD, Heimann PA, Schlachter AS, and Rost JM. *Observation of new rydberg series and resonances in doubly excited helium at ultrahigh resolution*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3086–3089 (1996).
- [208] Seideman T. *Revival structure of aligned rotational wave packets*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4971–4974 (1999).
- [209] Shan B and Chang Z. *Dramatic extension of the high-order harmonic cutoff by using a long-wavelength driving field*. Phys. Rev. A **65**, 011804 (2001).
- [210] Shank CV and Ippen EP. *Subpicosecond kilowatt pulses from a mode locked cw dye laser*. Applied Physics Letters **24**, 373 (1974).
- [211] Shiner AD, Trallero-Herrero C, Kajumba N, Bandulet HC, Comtois D, Legare F, Giguere M, Kieffer JC, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Wavelength scaling of high harmonic generation efficiency*. Phys. Rev. Lett. **103** :073902 (2009).
- [212] Smirnova O, Mairesse Y, Patchkovskii S, Dudovich N, Villeneuve D, Corkum P, and Ivanov MY. *High harmonic interferometry of multi-electron dynamics in molecules*. Nature **460**, 972–977 (2009).

- [213] Smith DY and Palik ED. *Handbook of optical constants of solids*, volume 1. Academic Press, Orlando (1985).
- [214] Soifer H, Botheron P, Shafir D, Diner A, Raz O, Bruner B, Mairesse Y, Pons B, and Dudovich N. *Near-threshold high-order harmonic spectroscopy with aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **105**, 143904 (2010).
- [215] Sola IJ, Mével E, Elouga L, Constant E, Strelkov V, Poletto L, Villoresi P, Benedetti E, Caumes JP, Stagira S, Vozzi C, Sansone G, and Nisoli M. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. Nat. Phys. **2**, 319 (2006).
- [216] Sorensen SL, Åberg T, Tulkki J, Rachlew-Källne E, Sundström G, and Kirm M. *Argon 3 s autoionization resonances*. Phys. Rev. A **50**, 1218–1230 (1994).
- [217] Stokes SG. *On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources*. Trans. Camb. Philos. Soc. **9**, 399 (1852).
- [218] Strelkov V, Zaïr A, Tcherbakoff O, López-Martens R, Cormier E, Mével E, and Constant E. *Generation of attosecond pulses with ellipticity-modulated fundamental*. Appl. Phys. B **78**, 879 (2004).
- [219] Strelkov V, Khokhlova M, Gonoskov A, Gonoskov I, and Ryabikin MY. *High-order harmonic generation by atoms in an elliptically polarized laser field : Harmonic polarization properties and laser threshold ellipticity*. Physical Review A **86**, 013404 (2012).
- [220] Strelkov VV. *Theory of high-order harmonic generation and attosecond pulse emission by a low-frequency elliptically polarized laser field*. Phys. Rev. A **74**, 013405 (2006).
- [221] Strelkov VV, Gonoskov AA, Gonoskov IA, and Ryabikin MY. *Origin for ellipticity of high-order harmonics generated in atomic gases and the sublaser-cycle evolution of harmonic polarization*. Phys. Rev. Lett. **107**, 043902 (2011).
- [222] Strickland D and Mourou G. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Opt. Commun. **56**, 219 (1985).
- [223] Swoboda M, Dahlström J, Ruchon T, Johnsson P, Mauritsson J, L’huillier A, and Schafer K. *Intensity dependence of laser-assisted attosecond photoionization spectra*. Laser Physics (2009).
- [224] Swoboda M, Fordell T, Klünder K, Dahlström JM, Miranda M, Buth C, Schafer KJ, Mauritsson J, L’Huillier A, and Gisselbrecht M. *Phase measurement of resonant two-photon ionization in Helium*. Phys. Rev. Lett. **104**, 103003 (2010).
- [225] Takahashi E, Nabekawa Y, Otsuka T, Obara M, and Midorikawa K. *Generation of highly coherent submicrojoule soft x rays by high-order harmonics*. Phys. Rev. A **66**, 021802 (2002).
- [226] Tate J, Auguste T, Muller HG, Salières P, Agostini P, and DiMauro LF. *Scaling of wave-packet dynamics in an intense midinfrared field*. Phys. Rev. Lett. **98**, 013901 (2007).
- [227] Tehlar A, Kraus PM, and Worner HJ. *Probing electronic dynamics during photochemical reactions*. CHIMIA International Journal for Chemistry **67**, 207–212 (2013).
- [228] Thirslund S. *Viking Navigation : Sun-compass Guided Norsemen First to America*. S. Thirslund (2001). ISBN 9788798407928.
- [229] Toma ES and Muller HG. *Calculation of matrix elements for mixed extreme-ultraviolet-infrared two-photon above-threshold ionization of argon*. J. Phys. B **35**, 3435 (2002).
- [230] Tong XM and Lin CD. *Double photoexcitation of he atoms by attosecond xuv pulses in the presence of intense few-cycle infrared lasers*. Phys. Rev. A **71**, 033406 (2005).
- [231] Tong XM, Zhao ZX, and Lin CD. *Theory of molecular tunneling ionization*. Phys. Rev. A **66**, 033402 (2002).
- [232] Trallero-Herrero C, Schmidt B, Shiner A, Lassonde P, Bisson , Kieffer JC, Corkum P, Villeneuve D, and Légaré F. *High harmonic generation in ethylene with infrared pulses*. Chemical Physics **366**, 33 – 36 (2009). Attosecond Molecular Dynamics.

- [233] Trebino R. *Frequency-Resolved Optical Gating : The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Springer US (2012). ISBN 9781461511816.
- [234] Trebino R and Kane DJ. *Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses : frequency-resolved optical gating*. J. Opt. Soc. Am. A **10**, 1101 (1993).
- [235] Tzallas P, Charalambidis D, Papadogiannis NA, Witte K, and Tsakiris GD. *Direct observation of attosecond light bunching*. Nature **426**, 267 (2003).
- [236] Uiberacker M, Uphues T, Schultze M, Verhoef AJ, Yakovlev V, Kling MF, Rauschenberger J, Kabachnik NM, Schroder H, Lezius M, Kompa KL, Muller HG, Vrakking MJJ, Hendel S, Kleinberg U, Heinzmann U, Drescher M, and Krausz F. *Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms*. Nature **446**, 627–632 (2007).
- [237] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt LPH, and Schmidt-Böcking H. *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy : reaction-microscopes*. Reports on Progress in Physics **66**, 1463 (2003).
- [238] Valencia S, Gaupp A, Gudat W, Mertins HC, Oppeneer PM, Abramsohn D, and Schneider CM. *Faraday rotation spectra at shallow core levels : 3 p edges of fe, co, and ni*. New Journal of Physics **8**, 254 (2006).
- [239] Varjú K, Johnsson P, López-Martens R, Remetter T, Gustafsson E, Mauritsson J, Gaarde MB, Schafer KJ, Erny C, Sola I, Zaïr A, Constant E, Cormier E, Mével E, and L’Huillier A. *Experimental Studies of Attosecond Pulse Trains*. Laser Physics **15**, 888–898 (2005).
- [240] Varju K, Mairesse Y, Carre B, Gaarde M, Johnsson P, Kazamias S, Lopez-Martens R, Mauritsson J, Schafer K, Balcou P, L’Huillier A, and Salieres P. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. J Mod Optic **52**, 379–394 (2005).
- [241] Varju K, Mairesse Y, Carre B, Gaarde MB, Johnsson P, Kazamias S, Lopez-Martens R, Mauritsson J, Schafer KJ, Balcou P, L’huillier A, and Salieres P. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. J. Mod. Opt. **52**, 379–394(16) (2005).
- [242] Velotta R, Hay N, Mason MB, Castillejo M, and Marangos JP. *High-order harmonic generation in aligned molecules*. Phys. Rev. Lett. **87**, 183901 (2001).
- [243] Vénier V, Taïeb R, and Maquet A. *Phase dependence of (N+1)-color (N>1) ir-uv photoionization of atoms with higher harmonics*. Phys. Rev. A **54**, 721 (1996).
- [244] Veyrinas K. *Photoemission dans le référentiel moléculaire : une sonde de la dynamique électronique et nucléaire et de l’état de polarisation du rayonnement ionisant*. PhD thesis, Université Paris-Sud, (2015).
- [245] Veyrinas K, Elkharrat C, Marggi Poullain S, Saquet N, Doweck D, Lucchese RR, Garcia GA, and Nahon L. *Complete determination of the state of elliptically polarized light by electron-ion vector correlations*. Phys. Rev. A **88**, 063411 (2013).
- [246] Vodungbo B, Sardinha AB, Gautier J, Lambert G, Valentin C, Lozano M, Iaquaniello G, Delmotte F, Sebban S, Lüning J, and Zeitoun P. *Polarization control of high order harmonics in the euv photon energy range*. Opt. Express **19**, 4346–4356 (2011).
- [247] Voipio T, Setälä T, and Friberg AT. *Partial polarization theory of pulsed optical beams*. J. Opt. Soc. Am. A **30**, 71–81 (2013).
- [248] Vozzi C, Nisoli M, Caumes J, Sansone G, Stagira S, De Silvestri S, Vecchiocattivi M, Bassi D, Pascolini M, Poletto L, et al. *Cluster effects in high-order harmonics generated by ultrashort light pulses*. Appl. Phys. Lett. **86**, 111121–111121 (2005).
- [249] Vozzi C, Negro M, Calegari F, Sansone G, Nisoli M, de Silvestri S, and Stagira S. *Generalized molecular orbital tomography*. Nat. Phys. **7**, 823–827 (2011).
- [250] Wagner NL, Wüest A, Christov IP, Popmintchev T, Zhou X, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation*. Proceedings of the National Academy of Sciences **103**, 13279–13285 (2006).



- [251] Wang H, Chini M, Chen S, Zhang CH, He F, Cheng Y, Wu Y, Thumm U, and Chang Z. *Attosecond time-resolved autoionization of argon*. Phys. Rev. Lett. **105**, 143002 (2010).
- [252] Weber S. Molecular alignment, (2015). URL <http://www.sebastienweber.fr/programs/alignment-of-molecules>.
- [253] Weber SJ, Manschwetus B, Billon M, Böttcher M, Bougeard M, Breger P, Géléoc M, Gruson V, Huetz A, Lin N, Picard YJ, Ruchon T, Salières P, and Carré B. *Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and xuv/near-ir pump probe experiments requiring long acquisition times*. Review of Scientific Instruments **86** :033108 (2015).
- [254] Westerveld W, Becker K, Zetner P, Corr J, and McConkey J. *Production and measurement of circular polarization in the vuv*. App. Opt. **24**, 2256–2262 (1985).
- [255] Wickenhauser M, Burgdörfer J, Krausz F, and Drescher M. *Time Resolved Fano Resonances*. Phys. Rev. Lett. **94**, 023002 (2005).
- [256] Wigner EP. *Lower limit for the energy derivative of the scattering phase shift*. Phys. Rev. **98**, 145–147 (1955).
- [257] Windt DL, Cash WC, Scott M, Arendt P, Newnam B, Fisher RF, and Swartzlander AB. *Optical constants for thin films of ti, zr, nb, mo, ru, rh, pd, ag, hf, ta, w, re, ir, os, pt, and au from 24 Å to 1216 Å*. Appl. Opt. **27**, 246–278 (1988).
- [258] Wolf E. *Unified theory of coherence and polarization of random electromagnetic beams*. Physics Letters A **312**, 263 – 267 (2003).
- [259] Worner H, Bertrand J, Kartashov D, Corkum P, and Villeneuve D. *Following a chemical reaction using high-harmonic spectroscop*. Nature **466**, 604–607 (2010).
- [260] Worner HJ, Bertrand JB, Hockett P, Corkum PB, and Villeneuve DM. *Controlling the interference of multiple molecular orbitals in high-harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **104**, 233904 (2010).
- [261] Zerne R, Altucci C, Bellini M, Gaarde MB, Hansch TW, LHuillier A, Lynga C, and Wahlstrom CG. *Phase-locked high-order harmonic sources*. Phys. Rev. Lett. **79**, 1006–1009 (1997).
- [262] Zewail A. *Femtochemistry : Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*. J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [263] Zhao J and Lein M. *Determination of Ionization and Tunneling Times in High-Order Harmonic Generation*. Physical Review Letters **111**, 043901 (2013).
- [264] Zhao ZX and Lin CD. *Theory of laser-assisted autoionization by attosecond light pulses*. Phys. Rev. A **71**, 060702 (2005).
- [265] Zhou J, Peatross J, Murnane MM, Kapteyn HC, and Christov IP. *Enhanced High-Harmonic Generation Using 25 fs Laser Pulses*. Phys. Rev. Lett. **76**, 752 (1996).
- [266] Zhou X, Lock R, Li W, Wagner N, Murnane MM, and Kapteyn HC. *Molecular recollision interferometry in high harmonic generation*. Phys. Rev. Lett. **100**, 073902 (2008).
- [267] Zhou X, Lock R, Wagner N, Li W, Kapteyn HC, and Murnane MM. *Elliptically polarized high-order harmonic emission from molecules in linearly polarized laser fields*. Phys. Rev. Lett. **102**, 073902 (2009).

---



## **Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV-IR pump probe experiments requiring long acquisition times**

S. J. Weber, B. Manschwetus, M. Billon, M. Böttcher, M. Bougeard, P. Breger, M. Géléoc, V. Gruson, A. Huetz, Y. J. Picard, T. Ruchon, P. Salières, B. Carré.

*Review of Scientific Instruments* **14**, **86**, 033108 (2015),  
DOI :10.1063/1.4914464.



# Flexible attosecond beamline for high harmonic spectroscopy and XUV-IR pump probe experiments requiring long acquisition times

S. J. Weber,<sup>1,2,a)</sup> B. Manschwetus,<sup>1,2</sup> M. Billon,<sup>1</sup> M. Böttcher,<sup>3</sup> M. Bougeard,<sup>1</sup> P. Breger,<sup>1</sup> M. Géléoc,<sup>1</sup> V. Gruson,<sup>1</sup> A. Huetz,<sup>3</sup> N. Lin,<sup>1</sup> Y. J. Picard,<sup>3</sup> T. Ruchon,<sup>1</sup> P. Salières,<sup>1</sup> and B. Carré<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> *Commissariat l'Energie Atomique, Laser, Interactions and Dynamics Laboratory (LIDyL), DSM/IRAMIS, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France.*

<sup>2)</sup> *These authors contributed equally to this work*

<sup>3)</sup> *ISMO, UMR 8214, Université Paris-Sud, Batiment 350, Orsay, France*

(Dated: 23 February 2015)

We describe the versatile features of the attosecond beamline recently installed at CEA-Saclay on the PLFA kHz laser. It combines a fine and very complete set of diagnostics enabling high harmonic spectroscopy (HHS), through the advanced characterization of the amplitude, phase and polarization of the harmonic emission. It also allows a variety of photo-ionization (PI) experiments using magnetic bottle and COLTRIMS electron spectrometers that may be used simultaneously thanks to a two-foci configuration. Using both passive and active stabilization, special care was paid to the long term stability of the system to allow, using both experimental approaches, time resolved studies with attosecond precision, typically over several hours of acquisition times. As an illustration, applications to multi-orbital HHS and electron-ion coincidence time resolved spectroscopy are presented.

## I. INTRODUCTION

With the development of the techniques which led, in 2001, to the temporal characterization of high harmonic emission in gases<sup>1,2</sup>, the “femtosecond barrier”, which was at time limiting the temporally resolved investigations to a few femtoseconds, was suddenly broken. Since then, the progress of these so-called *attosecond sources*<sup>3</sup> ( $1\text{ as}=10^{-18}\text{ s}$ ) has clearly identified high harmonic generation (HHG) based attosecond sources as the most practical road towards attosecond time resolution. To this aim, three main roadmaps have been proposed: high harmonic spectroscopy (HHS), multiphoton photo-ionization (PI) spectroscopy and transient absorption spectroscopy (TAS). HHS consists in performing HHG in the medium under study. Attosecond dynamics occurring in this generating medium is read out of the emitted harmonics. Multiphoton PI may be split into multicolor (XUV/near-IR) and single color (XUV/XUV) PI. Multicolor PI is currently investigated for both gaseous<sup>4-6</sup> and solid targets<sup>7-9</sup>. It consists in photoionizing species under study by a well characterized attosecond radiation in presence of an IR field, that may be used simultaneously or slightly delayed up to a few femtoseconds. Importantly the synchronization must be achieved with a stability of a few attoseconds. The XUV/XUV PI, i.e. ultimate experiment using XUV attosecond pulses for both pump and probe, remains extremely difficult due to a lack of flux delivered by HHG sources. In practice, it is so far restricted to a few test cases and is performed in specific installations<sup>10-12</sup>. Finally, TAS has recently been applied to the fs/as XUV range using HHG radiation. It consists in measuring

the XUV absorption of a transient medium in order to access the corresponding dynamics<sup>13-16</sup>. For the design of the Saclay Attosecond beamline we targeted the large community of users interested in the two first approaches, more precisely, HHS and XUV/IR PI.

HHS relies on the HHG process itself by which, when submitted to an intense laser field of the order of  $10^{14}\text{ Wcm}^{-2}$ , a gaseous medium emits XUV radiation spanning tens of electron-volts. At the single atom level, and for a single half cycle of the driving field, the process may be decomposed in three phases. The first one, which provides the key to the generation of attosecond pulses, is the tunnel ionization of valence-shell electrons. This is only significant at times corresponding to a short window around a peak of the IR field. In practice this time window has an attosecond duration with near-IR lasers having an optical period of a few femtoseconds. The electron wave packet (EWP) thus emitted, is, in a second phase, driven by the laser field and may, as a final step, recollide with the parent ion a fraction of the optical period later. The outcome of the recollision is the transfer of the EWP's kinetic energy to an energetic photon, in the XUV range. The outgoing radiation carries information about the three steps of the process. In particular, both tunnel ionization and the recollision of the EWP with its parent ion are of attosecond durations<sup>1,2</sup>, supplying an access point to attosecond dynamics in atomic/molecular gaseous species in the form of a self-pump-probe scheme. This mechanism has been used first to retrieve molecular structures through tomography like experiments<sup>17-19</sup> and then to track temporal modification of these structures on a sub-femtosecond timescale<sup>20</sup>. Nuclear and electronic dynamics following rotational<sup>21</sup>, vibrational<sup>22,23</sup>, or dissociative excitation<sup>24-27</sup> could also be tracked in real time using HHS. Moreover, a series of minima

<sup>a)</sup>Electronic mail: sebastien.weber@cea.fr

(dynamical, Cooper, structural) in HHG spectra could be observed and finally linked to either structural interferences<sup>21</sup> or to the interplay between several competing ionization channels<sup>28</sup>. The degree of accuracy of HHS highly depends on the precision of the XUV characterization. Ideally it should be a full spatio-temporal characterization of the electric field along two directions of field polarization. Our beamline was designed to combine a variety of characterization means on a single setup.

As for multicolor PI experiments, great progress has been achieved through the development of temporal characterization techniques, from RABBIT<sup>1,29</sup> and FROG-CRAB<sup>30</sup> to the atto-streak camera<sup>31</sup> and PROOF<sup>32</sup>. RABBIT is very efficient in retrieving average group delays in photoionisation events triggered by an attosecond pulse train (APT). FROG-CRAB can provide a full characterization of both APT and isolated atto pulses, but needs a much higher IR intensity, like the atto streak camera and an excellent spectral resolution for APT's throughout a tens of eVs broad photo-electron spectrum. Using low IR intensity, the recently proposed PROOF technique allows characterizing ultra-broadband attosecond pulses. The use of these techniques to the study of ultrafast dynamics has been restricted so far to simple species: charged particle detectors being either simple time of flight, magnetic bottles or velocity map imaging spectrometers, they did not allow coincidence experiments required to disentangle the many channels of complex species but for the recent exception of phenylalanine<sup>33</sup>. It should be noted that multicolor PI experiments are complementary to HHS experiments: the last step of the latter, which is the recombination of the EWP with the parent ion is just the inverse process of PI. Being able to perform both is thus a good way to identify specific attosecond dynamics due to the HHG process itself.

Attosecond beamlines built specifically for multicolor PI have been described. They focus mostly on attosecond metrology<sup>34,35</sup> or applications using a single attosecond pulse in either gas phase<sup>6</sup> or condensed matter<sup>8,9,36</sup> studies. To perform flexibly both HHS and multicolor PI experiments, we developed a specific attosecond beamline coupled to the PLFA laser facility of CEA Saclay. This beamline provides a flexible setup for extended spectro-temporal and spatial characterization of XUV fs/as pulses. On the one hand, HHS in atoms and molecules in the gas phase is achieved through XUV spectral amplitude, spectral phase and polarization measurements. On the other hand, photo-ionization pump-probe studies in the gas phase are routinely done using charged particle spectroscopy. Equipment includes magnetic bottle electron time-of-flight spectrometers (MBES). "Complete experiments", such as photo-ions/photo-electrons coincidence measurements, are also feasible using a COLTRIMS<sup>37</sup> apparatus or other end stations.

## II. DESCRIPTION OF THE BEAMLINE

The laser system is a CPA Titanium:Sapphire based femtosecond laser developed by Amplitude Technologies providing pulses centered at 800 nm with 50 fs duration and a maximum energy of 13 mJ at a repetition rate of 1 kHz. About 8 mJ of the IR laser can be used to pump a commercial high energy OPA (HE-TOPAS, Light-conversion) delivering tunable intense ( $\approx 1$  mJ) near-IR pulses  $[1.1-2.2] \mu\text{m}$ . The laser/OPA beam then enters the attosecond beamline, schematically shown in Fig. 1. It consists of three main sections: *i*) beam steering and HHG (Sec. II A), *ii*) XUV beam characterization (Sec. II B), and *iii*) end-station (Sec. IV B).

The first stage consists in splitting/recombining the incoming laser to yield three beams, one used as a pump of the sample, one used to generate harmonics, and a last one, interferometrically stabilized with the latter, used for temporal characterization of the XUV light through RABBIT measurements. For the characterization stage, the detector's type is selected by a rotatable flat gold mirror used at grazing incidence. It reflects the XUV emission towards either a home made XUV spectrometer for direct analysis of its spectro-spatial properties or a toroidal mirror which refocuses the beam into a magnetic bottle spectrometer to perform spectral phase measurements using the RABBIT/FROG-CRAB technique. The details of these detectors are described in section II B. For the last stage, the XUV light propagates through the MBES towards a second toroidal mirror refocusing the light for "attosecond experiments" such as the study of electron angular distributions in multi-color photo-ionization, using coincidence spectroscopy operated by the ISMO team<sup>38</sup>.

### A. Optical setup and high harmonic generation

In this part, we describe the beamline section dedicated to laser beam steering and HHG. The optical setup layout is shown in Fig. 2. In typical applications, three beams are required: one pump beam for initial excitation of the studied medium (in either the generation or the PI stages), one beam for high harmonic generation and one beam for harmonic spectro/temporal characterization. In HHS experiments, the pump, beam #1, is frequently used to prepare an aligned molecular sample through non adiabatic alignment<sup>39-41</sup>. In that case, up to 2 mJ is used in a non collinear geometry with the beam polarization controlled by a motorized half-waveplate. A motorized delay stage sets the delay with respect to the other beams. The remaining energy ( $\approx 10$  mJ) is subsequently split by a beam-splitter into beam 2, for HHG (generation beam) and the so called "dressing"

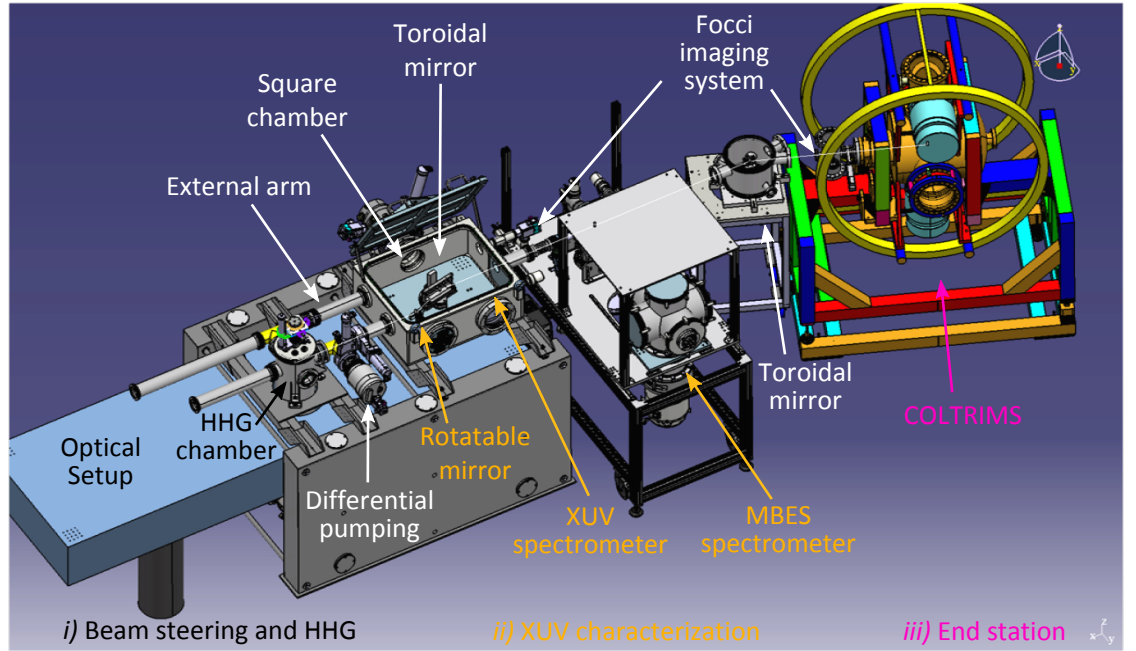


FIG. 1. 3D view of the attosecond beamline. From left to right: optical setup (details in section II A), high harmonic generation chamber, differential pumping, XUV spectrometer chamber, magnetic bottle spectrometer, refocusing chamber and COLTRIMS apparatus.

beam 3 for streaking, e.g., RABBIT measurements. The delay between the two is set by a piezo controlled delay stage with a  $75\text{ }\mu\text{m}$  range and  $2\text{ nm}$  resolution (Piezo Jena). The two beams are recombined after the delay stage by drilled mirrors with variable  $4\text{--}8\text{ mm}$  diameter hole, so that beam 2 is usually annular (see Fig. 2b). The energy in each beam can be tuned independently using adjustable attenuators. They consist of a half wave plate and two reflective type polarizers setting a S-polarization. Both beams co-propagate and are focused by a  $80\text{ cm}$  focal lens into a gas jet placed on a translation stage. This drilled mirror configuration is used to easily block the annular beam 2 after the gas jet with a motorized iris, while letting the XUV emission and dressing beam 3 pass through on axis (see Fig. 2b and Fig. 3c). With this beam separation, no metallic filters are needed to remove the generation beam 2. In these conditions, the field driving HHG, and therefore the XUV yield, will be slightly modulated by the interference between beam 2 and 3 as a function of delay. The XUV periodical modulation is visible in Fig. 6 (see black line-out) and provides a measure of the absolute timing between the two pulses in beams 2 and 3. When this modulation is unwanted, an external recombination arm can be used (see Fig. 1). In that case, the two beams are recombined after the generation stage, in the second chamber (see Fig. 3c).

After the lens, all beams are propagating under

vacuum. A primary vacuum of  $1.10^{-2}\text{ mbar}$  is provided by a root pump installed in an isolated room so that mechanical and acoustical vibrations are drastically reduced. The first vacuum chamber in the beamline holds the gas delivery system. It is pumped by a  $1300\text{ L/s}$  turbo molecular pump from Pfeiffer-Adixen Vacuum achieving a background pressure of  $\approx 10^{-6}\text{ mbar}$ . Depending on the need (density, molecular cooling...), a continuous jet, pulsed jet (Attotech piezo valve) or a cell can easily be mounted. The gas delivery housing is mounted on a XYZ manipulator to finely adjust its position with respect to the laser focus. The pressure in this chamber raises to  $5.10^{-3}\text{ mbar}$  when backing the  $200\text{ }\mu\text{m}$  jet with 2 bar. The generation chamber and its load of gas are isolated from the rest of the beamline using a differential pumping stage, which ensures that the downstream residual pressure is below  $10^{-5}\text{ mbar}$ , allowing use of, e.g., micro-channel plates (MCP) (see below). Special care has been given in the design of the chambers to avoid the transmission of vibrations from the pumping system to the optical setup. Remaining instabilities of the generation/dressing interferometer can be compensated by the piezo stage, part of an active stabilization system (green light beams in Fig. 2), described in details in sec. III.



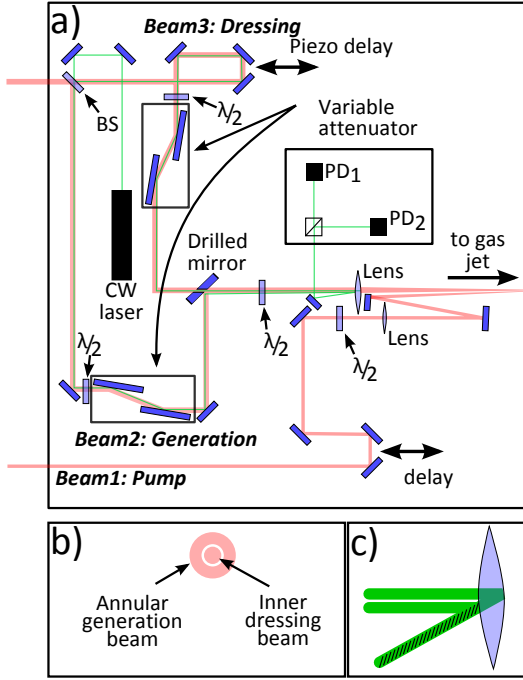


FIG. 2. a) Optical setup layout (details in the text). b) Fundamental beams geometry after recombination. c) Spatial interferences of the CW beams reflected off the lens (the angles are exaggerated for visibility).

## B. XUV characterization

In this section we successively describe the characterization devices used to monitor the amplitude, polarization and phase of the generated attosecond pulses. The XUV beam is entering a parallelepiped chamber, so-called “square chamber”, where a flat gold mirror (22 x 6 cm) can be rotated remotely in order to reflect the XUV beam towards either (i) a home made flat field spectrometer to obtain the spatially resolved XUV spectral amplitude or (ii) a magnetic bottle electron spectrometer for characterization of the spatially averaged spectral amplitude and phase hence average temporal profile.

### 1. Spectro-spatial characterization

In the first configuration, the flat mirror is set at grazing incidence ( $78.5^\circ$ ) and reflects the XUV beam towards a home made XUV spectrometer to analyze its spectral amplitude (see Fig. 3a). The generation volume is used as a point source and a concave grating with varied line spacing (Hitachi 0266) is focusing each harmonic in the range [15-100] eV on a 80 mm diameter position sensitive detector made of two MCPs in chevron configuration and a phosphor screen (Photonis). The geometry of the XUV spectrometer has been calculated

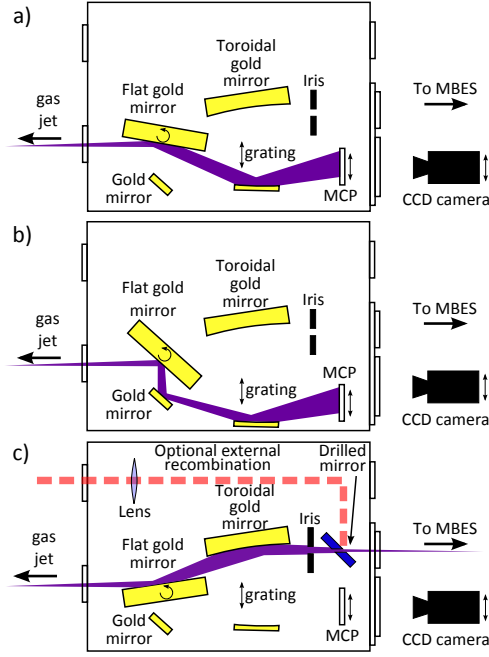


FIG. 3. So called “square chamber”. a) XUV spectrometer configuration (see text for details). b) XUV spectrometer with polarization selection. c) Refocusing configuration towards MBES. Optional external recombination of the dressing beam is possible after the toroidal mirror. The iris is motorized.

using ShadowVue XUV Ray-tracing software to match the one meter distance between the source and the grating. The 2D fluorescence signal is recorded with a cooled CCD camera (ORCA Hamamatsu) outside the vacuum chamber through a large aperture viewport. Both detector and camera can be translated parallel to the focal plane to continuously record the harmonic spectrum. The images give access to the spectral amplitude in one direction and the spatial profile in the other one. This detector is particularly useful when optimizing the HHG process.

The XUV light polarization state can be analyzed using the spectrometer together with a fixed analyzer and a half waveplate rotating the polarization of the fundamental beam. The waveplate is placed in front of the focusing lens (see Fig. 2). The analyzer consists of two reflections at  $45^\circ$  on bare gold flat mirrors (see Fig. 3b) giving a global theoretical reflectivity ratio of  $\frac{R_p}{R_s} = 5\%$  at 30 eV. Both grating and MCP have to be translated to intercept the XUV beam. The analysis of Malus’ laws obtained from XUV yield measurements as a function of fundamental polarization direction gives access to the polarization state of the XUV light (linear/elliptical or equivalently  $S_{1,2,3}$  Stokes parameters assuming fully polarized light). This type of arrangement has been widely

used, for instance to characterize upper bound ellipticity of the XUV emission<sup>42,43</sup> in aligned molecular samples<sup>44</sup>.

The spatial resolution of the spectrometer gives the possibility to perform two source interferometry (TSI)<sup>45,46</sup>. Two slightly separated and highly stable duplicated foci of the generating beam n°2 are created using a binary diffractive phase mask<sup>47</sup> inserted in the beam n°2 just before the recombination drilled mirror. Spatial fringes are thus produced in the XUV far field. When the generating medium is perturbed in one of the foci by the pump beam n°1 (e.g., inducing a rotational, vibrational or dissociative wavepacket in molecules), HHG is subsequently modified, and the fringes are shifted according to the change in the relative phase of the two XUV beams. For instance, Fig. 4 represents a typical spatially resolved XUV spectrum recorded in this configuration. The spatial horizontal fringes are clearly visible. Top marginal is an average spectrum across the spatial domain. Right marginal represents two line-outs ( $lo_1$  and  $lo_2$ ) highlighting the fringe spacing in different harmonics. For instance, when molecules are aligned by beam n°1 in one of the foci, the XUV emission phase shift due to aligned molecules (relative to unaligned molecular sample) is obtained directly by monitoring the fringe pattern. This scheme has been applied to the study of resonances and multi-orbital dynamic in aligned  $N_2$ <sup>48</sup> and  $N_2O/CO_2$  molecules<sup>49</sup>.

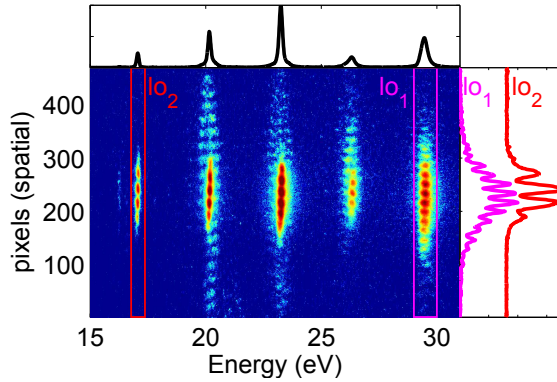


FIG. 4. Spatially resolved XUV spectrum of harmonics 11<sup>th</sup> to 19<sup>th</sup> of a 800 nm fundamental beam in a 2 source configuration. Top marginal: average spectrum across the spatial domain. Right marginal: vertical line-outs (signal integrated over energy within the colored rectangles  $lo_1$  and  $lo_2$ ) highlighting the variation of the fringe spacing for different harmonics.

## 2. Spectro-temporal characterization

The spectral amplitude can be characterized as well with a magnetic bottle spectrometer. The flat mirror is

rotated and reflects the XUV beam towards a toroidal mirror refocusing the beam in a second gas jet ( $f=50$  cm) in the source volume of the MBES (see Fig. 3c). This mirror is installed on a 3-axis motorized rotation stage allowing precise alignment of the mirror under vacuum. The focus can be monitored by a movable picking mirror which reflects the beam before the MBES through a small window on a fixed CCD camera independent of any beamline movable parts. This control is very important as the focusing quality of the toroidal mirror depends critically on the rotation in the horizontal plane, a deviation of  $50 \mu\text{rad}$  in rotation angle already distorts significantly the focal spot in the magnetic bottle spectrometer<sup>50</sup>.

Once the toroidal mirror has been carefully tuned, resulting into a definite position in space of the focal spot, it is mandatory to adapt the position of the MBES, so that the focus is centered in the source volume. This is done by means of an adjustable 3D mechanical system rolling on three steel spheres on which the MBES is framed.

Photo-electrons produced in the MBES source volume are guided by magnetic fields towards a MCP/anode detector and along a 1 meter flight tube<sup>51</sup>. The electric current produced by each electron hit on the MCP is recorded with a digitizer card (Agilent DP1400, 500 ps resolution). The kinetic energy of the photo-electrons is calculated from their time of flight. The measured photoelectron spectrum reproduces the XUV photon spectrum times the oscillator strength allowing the spectral amplitude characterization. When using a simple atomic gas, which as a rather flat photoionization cross section, as a target gas, the electron spectrum is a very good indication of the photon spectrum.

First and foremost, the MBES is used to characterize the spectral phase of the XUV light with the RABBIT technique. It consists in a time-resolved multicolor PI of the target gas with XUV and dressing photons. This process is schematically shown in Fig. 5. The ionized electron kinetic energy spectrum reveals interferences of two quantum paths: absorption of one XUV photon and one dressing photon or absorption of one XUV photon and emission of one dressing photon. This leads to the creation of sidebands lying between two harmonic peaks. The sidebands amplitude is oscillating as a function of the sub-cycle delay  $\tau$  between IR and XUV pulses (beams n°2 and n°3). This delay is typically increased by 20 nm steps corresponding to about 100 as. The sidebands amplitude reads

$$S_q(\tau) \propto \cos(2\omega_0\tau + \varphi_{q+1} - \varphi_{q-1} + \Delta\phi_q^{\text{target}}). \quad (1)$$

$\Delta\phi_q^{\text{target}}$  is the phase difference of the two-photon transition dipoles involving the photons of energies  $(q+1)\omega_0$  and  $(q-1)\omega_0$ . It is characteristic of the

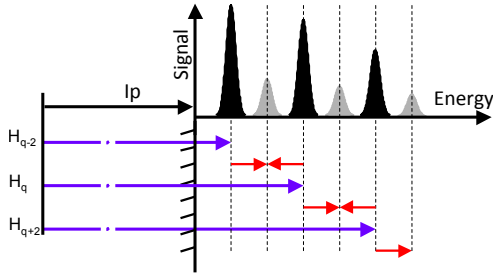


FIG. 5. RABBIT scheme. Odd order harmonics ( $H_q$ , blue arrows) overcome the ionization potential ( $I_p$ ) to create photoelectrons (black signal). Further absorption/emission of a fundamental IR photon (red arrows) creates sideband photoelectrons (gray signal).

target gas. Using rare gases like Ar or He with “flat continuum”,  $\Delta\phi_q^{target}$  is small and can be calculated. Then, the phase difference  $\varphi_{q+1} - \varphi_{q-1}$  of consecutive harmonics is retrieved from the amplitude oscillations in Eq. 1 and the spectral phase of the XUV emission can be reconstructed up to a constant by integration. The photo-electron mainline amplitudes oscillate in quadrature with sidebands so that the total electron yield keeps constant: the IR dressing field is not intense enough to produce photo-ionization by itself ; it simply redistributes the electrons in energy.

The previously mentioned fixed CCD camera has an important use here as well. It allows to image both dressing beam and generating beam (once the motorized blocking iris has been opened), and to control their spatial overlap. In particular it is essential to ensure that the XUV and IR focal spots are fully merged and well centered<sup>50</sup> so that the corresponding XUV and IR phase fronts are parallel.

A typical RABBIT trace (log scale) using 800nm driving wavelength is shown in Fig. 6a as a function of photo-electron energy and delay  $\tau$ . This raw spectrogram (without any normalization) is typically recorded in 5 min. The top marginal shows the oscillations of the sidebands (purple line-out  $lo_1$ ) and of the harmonics (black line-out  $lo_2$ ). The right marginal represents the average photo-electron spectrum around a delay maximizing the sidebands. The period of the sidebands oscillations is 1.35 fs (corresponding to a  $2\omega_0$  frequency) as shown by the Fourier transform of the temporal line-outs (vertical dashed lines highlight  $\omega_0$  and  $2\omega_0$  frequencies) in the upper-right panel. Another oscillation at  $\omega_0$  can be seen as well on the plot (particularly on the strong harmonic lines, e.g.,  $lo_2$ ). It originates from the modulation of the generation fundamental beam by the dressing beam in the gas jet inducing a  $\omega_0$  modulation on the harmonic yield. As mentioned previously the recombination of the dressing beam with the XUV can be done externally (see top of fig. 3c) removing

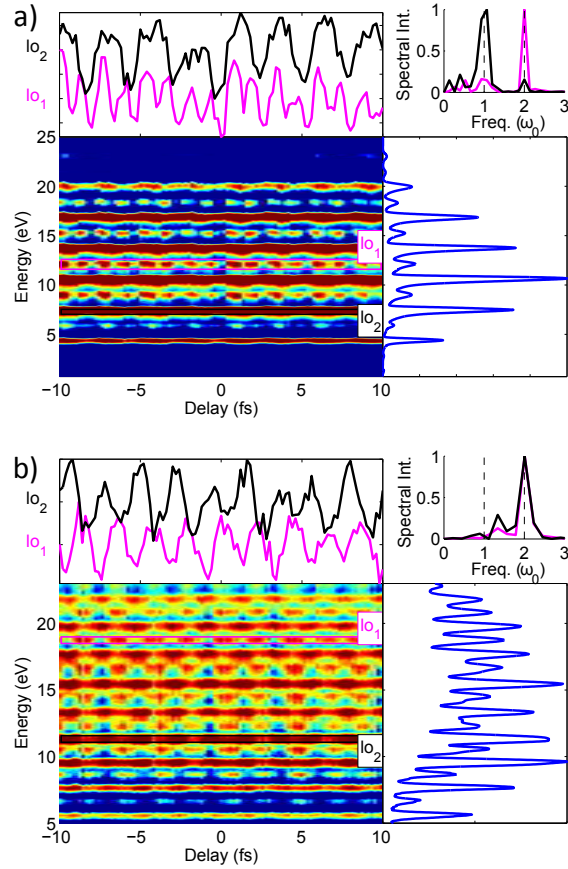


FIG. 6. RABBIT traces obtained with a) 800nm and b) 1224nm driving field central wavelengths. For each case, marginals are represented as a function of delay (top) and energy (right). Right top corner: Fourier transform amplitude of the temporal marginals (see details in the text).

this (sometimes) unwanted modulation. The plot in fig. 6b shows another RABBIT trace obtained using the OPA midIR source at 1224nm and the external recombination arm (without active stabilization loop). In that case, only oscillations at twice the laser frequency are visible, here 2.04fs, with expected opposite phase for the sidebands and the harmonic peaks<sup>52</sup>. The XUV yield is not modulated at  $\omega_0$ . The 1m long flight tube used here was enough to resolve in energy sidebands from main peaks. We are however developing a 2m long tube to increase even more the resolution. This will be used to resolve spectra with longer driving wavelength<sup>53</sup> or vibrational structures such as in  $N_2$ <sup>54</sup>.

From the spectral characterization in amplitude and phase of the XUV emission, one can reconstruct the corresponding train of attosecond pulses by Fourier transform. Note that RABBIT provides the phase variation over a broad spectral range of 20-40eV, but with a coarse energy resolution of 3eV (2 photons

energy at 800 nm), i.e., without resolving the phase variation across each harmonic bandwidth ( $<1$  eV). As a result, RABBIT only allows the reconstruction of an average attosecond pulse in the train. In contrast, the measurement of the trace over the full overlap delay between the IR and XUV pulses (instead of a few IR periods) would give access to the full attosecond pulse train, using the FROG-CRAB algorithm<sup>30</sup>. As shown by Eq. 1, the MBES can also be used to access  $\Delta\phi_q^{target}$  if the XUV emission has been previously characterized. The  $\Delta\phi_q^{target}$  phase can be related to photo-ionization delays between different photo-ionization pathways, as demonstrated in atoms<sup>55</sup> and molecules<sup>54,56</sup>.

Despite its high, larger than  $2\pi$  collection efficiency and very good energy resolution, the MBES cannot fully characterize photo-ionization dynamics, in particular when the angular distribution of the photo-electrons, either in the laboratory frame or in the molecular frame, is requested. For such studies, electron/ion velocity map imaging or COLTRIMS spectrometer can be used as an end station of the beamline. These spectrometers, especially COLTRIMS based on photoion-photo-electron coincidences, require long exposure times (typically a few hours) to record statistically reliable spectra for given conditions, and so even more for pump-probe studies. A very high and long term beamline stability is therefore mandatory.

### III. BEAMLINE STABILIZATION

Many sources of beam path fluctuations may occur in an experimental lab. Our 1 kHz intense laser system is susceptible of long term fluctuations. Moreover, slow temperature variations of the order of 1 to 2° have been measured and finally vibrations may arise from the location of the experimental setup in the building and from the vacuum pumping system. To solve these issues, we took care to setup our beamline with the best possible passive stabilization. Most of the remaining fluctuations have then been removed using beam path active stabilization.

#### A. Passive stabilization

The strategy for the passive stabilization was to first install a single main optical table supporting all the beam steering of the beamline (see Fig.1, light blue table). This is a standard Melles Griot table, sitting on four feet. It provides a reference plane on which all optical parts are connected. For the preparation of the three beams, optics are clamped on a second thick breadboard placed on the main table. This allows to reduce the posts heights (2 inches diameter) to their minimum ( $\approx 60$  mm) minimizing vibrations. Vacuum

chambers are fixed, using a bridge like design, on two heavy sand filled steel containers standing on the floor on both sides of the table (see fig.1) to decouple turbo-molecular pumps vibrations from the optical setup. Vacuum chambers are therefore connected to the main optical table only through the floor. The optical breadboard inside the square chamber rests on four feet mounted on the optical table. It is only connected to the vacuum chamber through highly flexible bellows used as vacuum seals.

The passive stability of the overall beamline can be tested with the external recombination of the dressing beam (see fig. 3c). In that case the interferometer formed by beam n°2 and external beam n°3 has  $\approx 4$  m arm length. RABBIT oscillations periodicity is lost for time scales exceeding 5-10 minutes. This is long enough for one RABBIT scan using the MBES to be performed but limits the integration time using the COLTRIMS. The remaining slow variations can be compensated using an active stabilization loop.

#### B. Active Stabilization

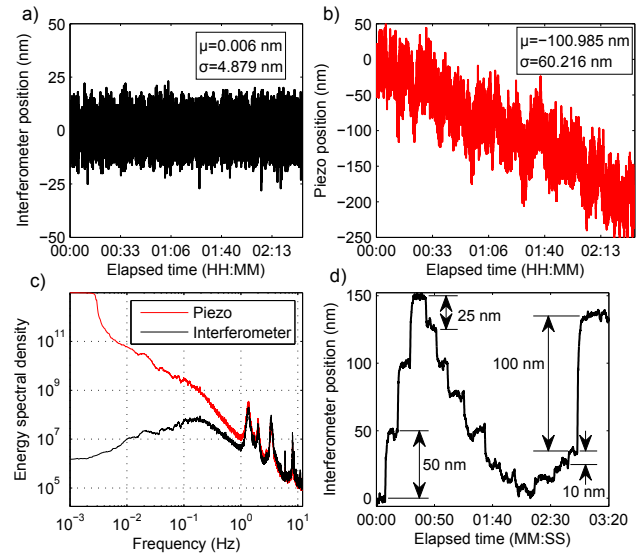


FIG. 7. Active stabilization performance. a) Position of the interferometer over more than 2 hours. b) Piezo position compensation to keep the interferometer at a fixed position. c) Comparison between the stabilized (black) and compensation (red) energy spectral density. d) Examples of interferometer positions and its stability for various step size.

The active stabilization is based on reference 57. It uses a piezo actuator enabling two operations at one time. It is used, first, to compensate for slow drifts of the interferometer and, second, to scan the delay between the two arms with attosecond resolution while

keeping track of the absolute delay over several periods. A second laser, cw helium:neon (He:Ne) at  $\lambda=543.5$  nm (Melles Griot 25-LGP-193), is propagating in the interferometer. Fluctuations of the length difference between the two arms will be measured by following the green laser fringes displacement on two photodiodes positioned in quadrature. Other schemes are possible using for instance up to three photodiodes to track the interferometer displacement<sup>58</sup>. In our case, the green laser beam enters the interferometer from the back side of the first beam splitter (BS) (see top left BS and green lines in Fig. 2). The optics are not coated at the green wavelength so the beams are partially transmitted and reflected off the front and the back sides of the BS. Before the BS, the green beam is aligned such that the transmitted and reflected beams are essentially collinear with beams n°2 and n°3. One beam goes through the hole of the recombining drilled mirror while the second is reflected off its side. The two beams are finally reflected slightly off axis from the front and back side of the focusing lens. Their overlap produces spatial fringes (see Fig. 2c) sensitive to the path length fluctuations between the two green beams paths and consequently, between the two IR beams that follow the same path. This approach removes the need of extra mirrors commonly installed on top of the main optics in attophysics laboratories<sup>6</sup>, and ensures that the measured paths difference by the extra He:Ne laser exactly matches the actual main laser path fluctuations.

The interfering beams are separated in two parts by a polarizing cube and imaged on two photodiodes (see Fig. 2) whose active surface is small compared to the fringe period. The position of the photodiodes is chosen so that they measure an interference pattern 90° out of phase. The photodiodes currents are given by:

$$\begin{cases} I_1 = \langle I_1 \rangle + I_1^0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta z\right) \\ I_2 = \langle I_2 \rangle + I_2^0 \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}\Delta z + \pi/2\right) \end{cases} \quad (2)$$

where  $\langle I_j \rangle$  ( $j=1, 2$ ) are the mean photo-currents averaged over one period of the interference fringes and  $I_j^0$  are the amplitudes of the current variations. If only one photodiode is used and when at a maximum of the interference pattern, there is a sign uncertainty as for the side to go to compensate for possible small variations. This ambiguity is lifted by the double measurement since at this very position, the second photodiode precisely gives a signal linear with the phase variation. Finally, the read-out of the phase  $\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta z$  is given by:

$$\tan \phi = \frac{I_1^0}{I_2^0} \left( \frac{I_2 - \langle I_2 \rangle}{I_1 - \langle I_1 \rangle} \right) \quad (3)$$

The values of  $\langle I_j \rangle$  and  $I_j^0$  can be calibrated by recording the two photodiode signals while rapidly scanning the arms delay over several periods prior to the experiment. In practice, this is done once every day, after having adjusted the lateral position of one

photodiode to place it in quadrature with the second, and adjusted its signal level with neutral density filters to yield comparable signals from the two photodiodes ( $I_1^0 = I_2^0$ ). This last step is important to give comparable error signals from the PID whatever the delays, hence allowing to find PID constants leading to a stable and fast servo at all delays [49]. From the phase  $\phi$  and the known wavelength of the He:Ne laser the path length difference in the two interferometer arms can be calculated modulo the laser wavelength. The stabilization keeps track of the evolution of  $\phi$  when it is running, so that slow drifts of more than the laser wavelength can be compensated for. However, sudden jumps of more than  $2\pi$  during the acquisition of two points (typically 45 ms) cannot be tracked.

Fig. 7a shows the measured optical path difference between the interferometer arms in nanometer while the active stabilization is running. The path difference fluctuates rapidly around 0 nm with a standard deviation of about 5 nm for a total duration of more than 2 hours. This corresponds to a delay stability of 17 as. During that time, temperature has drifted and the piezo has compensated for it. Its displacement is reported in panel b representing the relative piezo position as a function of time. The drift reaches 200 nm after 2 hours ( $\approx 2$  rad phase drift) stressing the crucial need and benefit of the active stabilization. The frequency refreshing time of the loop is set by the time required to record photodiodes currents, the piezo response and the software itself. One point is typically done every 45 ms. Panel c) shows the energy spectral density as a function of frequency of both the phase and corrective signals. The active loop is efficiently correcting for fluctuations slower than 1 Hz. Finally, panel d) shows examples of interferometer positions and their stability for various scanning steps. This is demonstrating the efficient stabilization and delay control of our pump-probe setup, clearly enough for typical RABBIT traces but for much longer acquisition time as well.

## IV. APPLICATIONS

In order to demonstrate the versatility of our XUV attosecond beamline, we briefly discuss below two types of applications: one in high harmonic spectroscopy and one in photo-ionization spectroscopy.

### A. HHG spectroscopy

Linear molecules offer a standard test case for HHS, due to the dependance of the first and last steps of HHG on molecular alignment<sup>59–61</sup>. Even in very simple molecules such as CO<sub>2</sub>, a debate arose over the past few years about the origin of the minima observed in the



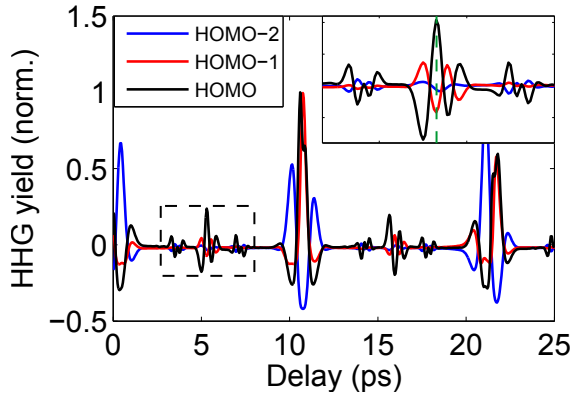


FIG. 8. Simulated high harmonic yield (31st harmonic of the 800nm fundamental beam) from the three first orbitals of aligned CO<sub>2</sub> molecules as a function of alignment pump and generation probe delay. Pump and probe have parallel linear polarizations. Top-right corner: zoom of the yield over the dotted rectangle.

collected HHG spectra<sup>21,62,63</sup>: was it intrinsic, due to the photo-recombination dipole (last step of HHG) or would it be related to the first step, tunnel ionization. It was observed that this minimum was appearing at different positions depending on the driving laser intensity<sup>28</sup> or wavelength<sup>64</sup> (except in very specific conditions<sup>19</sup>). This dependence led to a current interpretation as an interplay between structural interference and dynamical interference. The latter happens between ionization channels originating from either the HOMO or HOMO-2 orbitals<sup>65</sup>.

To be quantitative, HHG may be modeled by the Quantitative Rescattering theory (QRS)<sup>66</sup>. It showed great capacities to predict revival structure<sup>67</sup>, HHG polarization properties<sup>68</sup>... Within QRS, the harmonic dipole induced on a linear molecule by a linear electric field is factorized in terms of a returning electron wavepacket  $W_E(\theta_L)$  and a transition recombination dipole  $d_\omega(\theta_L)$  where  $E$  is the returning electron kinetic energy,  $\hbar\omega$  the emitted photon energy and  $\theta_L$  the angle between electron momentum and molecular axis. The harmonic dipole angular variation can simply be written as a product of a recombination dipole  $d$  and a tunnel ionization rate  $N$  as:

$$D_\omega(\theta_L) \propto \sqrt{N(\theta_L)} d_\omega(\theta_L) \quad (4)$$

with  $\omega$  the harmonic photon energy,  $\theta_L$  the angle between the laser polarization and the molecular axis. In our experimental conditions, we use the non adiabatic alignment technique, yielding a probability density to find the molecular axis about a given direction depending on the alignment laser polarization and delay time (delay after the alignment pulse). This distribution, denoted  $\rho$ , highly depends on time and reflects the rotational wavepacket evolution. The measured HHG yield

is related to the harmonic dipole weighted by this distribution. The latter is exalting some angular components of the dipole depending on which orbital is considered. It is expressed as:

$$S(\omega, t) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \rho(t, \theta) D(\omega, \theta) \quad (5)$$

Fig. 8 shows the evolution of  $S(\omega, t)$  for harmonic 31 of a 800nm driving field (48 eV), for the three first orbitals of CO<sub>2</sub>, as a function of delay between alignment (beam n°1) and generating (beam n°2) beams (details of the calculation can be found in Weber *et al.*<sup>41</sup>). The temporal evolution of  $S(\omega, t)$  is reflecting the shape evolution of  $\rho$  angularly filtered by the harmonic dipole response. Looking at the overall features, it is clear that different orbitals are inducing very different signal evolution with respect to delay. In particular, features in the dotted highlighted region are high-order fractional revivals ( $1/8^{th}$  and  $1/12^{th}$ ) of the rotational period ( $T_{rot}=42$  ps). All different signal modulations clearly emphasize molecular alignment imprinted in the harmonic yield<sup>41,69</sup>.

We used our XUV spectrometer to measure harmonic spectra as a function of the delay between the alignment beam and the generation beam. We injected CO<sub>2</sub> at the focus of the generation beam through a nozzle with a 200  $\mu$ m diameter. Expansion into the vacuum leads to rotational cooling of the molecules from room temperature down to approximately 100 K. The experimental harmonic yield of the 27<sup>th</sup> harmonic is reported in Fig. 9 for parallel polarizations of the pump and probe beams. A comparison with simulated harmonic dipole from HOMO using equation 5, red line, shows that this contribution is clearly dominant. The molecular alignment probability density is depicted in Fig. 9 at specific delays. The various shapes explain the angular sensitivity giving birth to different signals depending the considered orbital. This shows that only HOMO contributed significantly for the considered experimental parameters.

## B. Coincidence spectroscopy

In collaboration with the Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), an advanced version of the COLTRIMS momentum imaging setup CIEL<sup>70</sup> has been added at the end of the beamline. The XUV and dressing IR beams are refocused after the MBES with a second toroidal mirror (22x6 cm size and 60 cm focal length). The mirror is placed into a small vacuum chamber (see Fig. 1) framed on a second 3D positioning system (similar to the one holding the MBES, see section II B 2). Its position can be accurately set in space with respect to the beams reflected from the first toroidal mirror. Like the first one, the second toroidal mirror is

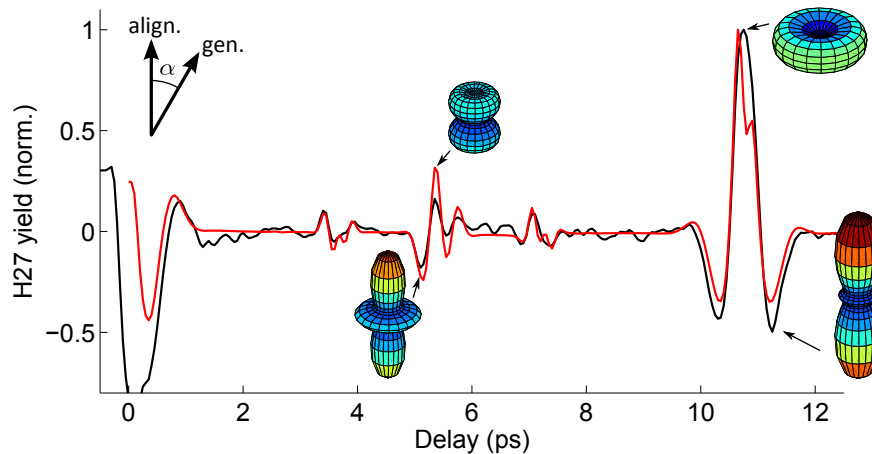


FIG. 9. Yield of the 27st harmonic generated in  $\text{CO}_2$  as a function of the delay between alignment pump and generation probe (black) compared to a simulation using equation 5 (red). Molecular alignment probability density is depicted at specific delays. Pump and probe have parallel polarizations ( $\alpha = 0^\circ$ )

fully motorized and focuses XUV and dressing beams into the detection area of CIEL, where they cross a supersonic gas jet. The focal spot of the IR beam can be monitored on an external CCD camera on which it is imaged by a picking mirror and a lens. The procedure to obtain the alignment of the two beams and their focusing in the detection area of CIEL is exactly the same as the one described in Sec. II B 2 concerning the MBES. Finally the whole CIEL apparatus is again positioned with respect to the beams by means of an accurate 3D positioning system. The position of CIEL at the end of the beamline is very convenient, as it requires a background pressure down to  $10^{-9}$  mbar, much lower than upstream pressures in the other parts of the beamline. It can be easily isolated by a valve, and differential pumping in the toroidal chamber allows to maintain a pressure of about  $10^{-8}$  mbar in the interaction chamber when the valve is open and the supersonic beam operated.

Main characteristics of the COLTRIMS momentum imaging spectrometer CIEL has been described in details in the literature<sup>70</sup>. The CIEL instrument uses a combination of electric and magnetic fields to guide ions and electrons, produced by photo-ionization in the source volume, into two time-of-flight drift tubes equipped with two time and position sensitive detectors. These are of various types, which can be easily interchanged. In the study presented below two delay line detectors have been used. From the measured time of flight and position on the detector, the three-dimensional momentum vector of each fragment can be calculated. The system measures in coincidence all charged particles produced from a single photo-ionization event. Their respective momenta is retrieved, providing a complete microscopic description of the PI event in the different

ionization and fragmentation open channels such as the PI angular distributions. To achieve this microscopic imaging capability, the probability for photo-ionization by a single XUV pulse has to be maintained around or below 0.1, i.e., an overall coincidence count rate of a few tens of Hz. This condition results in long integration times, typically one hour for each measurement point in a pump-probe experiment in order to get a statistically reliable set of data. As an example, the study of coherent multicolor XUV+IR photo-ionization as a function of XUV/IR delays becomes a real challenge. All parameters, especially the interferometric pump-probe delay, have to be stable over several hours (1-5 hours at 1 kHz laser repetition rate). This is achieved by the passive and active stabilization of our beamline.

In the multicolor PI experiment, we used a higher intensity of the dressing IR beam  $n^{\circ}3$  ( $\approx 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$ ) compared to usual RABBIT multicolor experiments in order to allow not only two photon processes XUV+IR but also three photon processes XUV+2IR. The additional processes lead to a coupling between the high harmonic photo-electron main lines. The photo-ionization by harmonic  $q \pm 2$  plus the absorption or emission of two IR photons lead to the same final continuum state as XUV photo-ionization by harmonic  $q$ , and therefore to interferences. Calculations within the soft-photon theory<sup>38</sup> predicted a dramatic periodic evolution of the angular distribution of the photo-electrons in the harmonic main lines depending on the XUV/IR delay with a periodicity of  $2\omega_0$ . For a wavelength of 800 nm this corresponds to an optical path difference of 400 nm. In order to resolve the effect we had to stabilize the path difference in the beamline below 50 nm for the typical 1 hour integration time required per delay value.

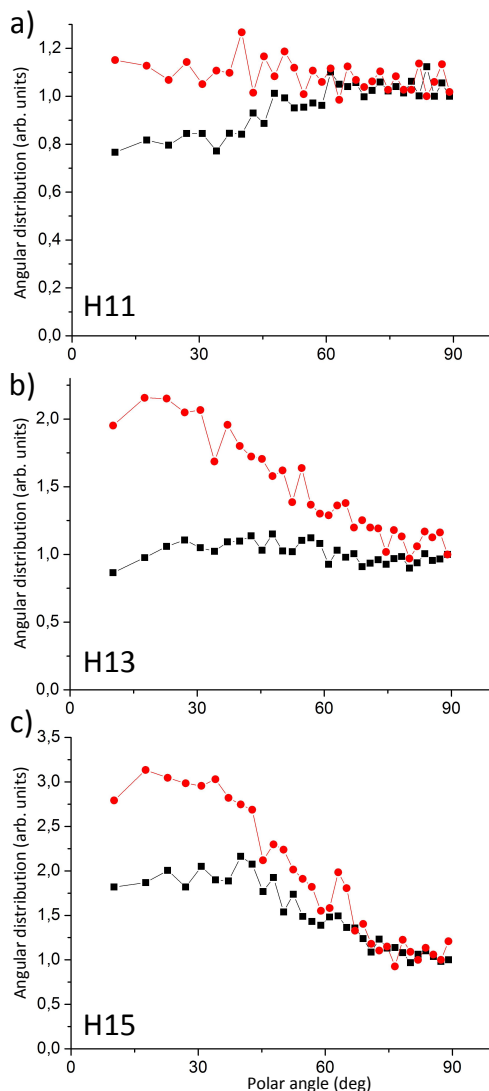


FIG. 10. Angular distribution for photo-electrons from Ar after XUV + 2 IR photo-ionization. Shown are the HH orders 11(a), 13(b) and 15(c) for two different delays  $\tau$  corresponding to a minimum (red circles, upper curves) and a maximum (black squares, lower curves) of the oscillations of the sidebands peaks according to equation 1 (see text). These angular distributions are shown as a function of the polar angle (degrees) of the emitted electron with respect to the polarization axis of the laser, which is at  $0^\circ$

Fig. 10 shows the measured photo-electron angular distributions for three different harmonics orders 11, 13 and 15. The same trend is observed for the three harmonics. For the delay which minimizes the sideband peaks of the spectrum, the angular distributions (red circles, upper curves) are close to those of the pure XUV case. By incrementing the delay by only a quarter of the IR period, i.e. 660 as, all distributions (black squares, lower curves)

exhibit a lower probability for emission close to the axis of polarization. This study proves that the beamline is sufficiently stable for long term pump-probe experiments with an attosecond stability. A detailed physical analysis of these angular distributions including their comparison with soft-photon theory can be found in Picard *et al.*<sup>38</sup>

## CONCLUSION

In this article we described a versatile attosecond beamline based on HHG in gases for high harmonic spectroscopy and pump-probe “attosecond experiments” using attosecond pulse trains perfectly synchronized with fundamental laser pulses down to the optical cycle. Various driving wavelength can be used with minimal modification of the experimental setup. In HHS, the spectral amplitude and phase of the emitted XUV can be fully characterized, providing unique time- and space-resolved information on the structure and strong field-driven dynamics in the radiating molecules. Partial polarization characterization, in terms of Malus’ laws, can be achieved giving insight into an ellipticity upper bound value. In “attosecond experiments”, attosecond pulse train are mainly involved in multicolor time-resolved photo-ionization. Particular care has been taken to obtain a highly stable beamline enabling hour long acquisition time required, for instance, for ions and electrons coincidence spectroscopy experiments. The temporal fluctuations of the interferometer is about 17 as measured on more than 2 hours, largely enough for attosecond pump-probe studies. The two foci configuration enable daily simultaneous measurements with a MBES and an end station such as a COLTRIMS. The scope of the studies addressed with the beamline could be easily enlarged by coupling it to any dedicated end-station. This will be managed in the Attolab new facility to be delivered at CEA Saclay in 2015 which will provide well characterized attosecond pulses at 1 and 10 kHz to a large community of users whose specialty ranges from solid state physics to chemical physics and gas phase studies<sup>71</sup>.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors sincerely acknowledge Dr. Jean-François Hergott and Fabien Lepetit who very efficiently operated the PLFA laser at the Saclay Laser-Matter Interaction Center (CEA-SLIC). They are very grateful to Dr. Danielle Doweck and Dr. Pierre Billaud who made clear, on the PLFA beamline, the potential of the COLTRIMS instrument for measuring molecular frame photoelectron angular distribution (MFPAD), a crucial step for the further programs, in particular involving complete harmonic polarization measurements currently under study. This work was supported by the FP7 program LASERLAB-EUROPE, Grant No. 284464, ITN-ATTOFEL and IEF-AttoDynamics ; the



French National Research Agency (ANR) through the “Laboratory of Excellence Physics Atoms Light Matter” (ANR-10-LABX-0039-PALM), ATTOWAVE (ANR-09-BLAN-0031-01) and “Triangle de la physique” (DYN-ELEC 2008-046T and 2009-0008T, ATTOCONTROL 2012-046T).

- <sup>1</sup>P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, *Science* **292**, 1689 (2001).
- <sup>2</sup>M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. B. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, *Nature* **414**, 509 (2001).
- <sup>3</sup>F. Krausz and M. Ivanov, *Reviews of Modern Physics* **81**, 163 (2009).
- <sup>4</sup>M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, and F. Krausz, *Nature* **419**, 803 (2002).
- <sup>5</sup>G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Pérez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Sweboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lépine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L’Huillier, M. Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martín, and M. J. J. Vrakking, *Nature* **465**, 763 (2010).
- <sup>6</sup>M. Fiess, M. Schultze, E. Goulielmakis, B. Demhardt, J. Gagnon, M. Hofstetter, R. Kienberger, and F. Krausz, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 093103 (2010).
- <sup>7</sup>A. L. Cavalieri, N. Müller, T. 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, and U. Heinzmann, *Nature* **449**, 1029 (2007).
- <sup>8</sup>E. Magerl, S. Neppl, A. L. L. Cavalieri, E. M. Bothschafter, M. Stanislowski, T. Uphues, M. Hofstetter, U. Kleineberg, J. V. Barth, D. Menzel, F. Krausz, R. Ernstorfer, R. Kienberger, and P. Feulner, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 063104 (2011).
- <sup>9</sup>R. Locher, M. Lucchini, J. Herrmann, M. Sabbar, M. Weger, A. Ludwig, L. Castiglioni, M. Greif, M. Hengsberger, L. Gallmann, and U. Keller, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 013113 (2014).
- <sup>10</sup>P. Tzallas, E. Skantzakis, and D. Charalambidis, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 074007 (2012).
- <sup>11</sup>E. J. Takahashi, P. Lan, O. D. Mücke, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa, *Nat. Commun.* **4**, 2691 (2013).
- <sup>12</sup>P. Rudawski, C. M. Heyl, F. Brizuela, J. Schwenke, A. Persson, E. Mansten, R. Rakowski, L. Rading, F. Campi, B. Kim, P. Johnsson, and A. L’Huillier, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 073103 (2013).
- <sup>13</sup>Z. H. Loh, M. Khalil, R. E. Correa, R. Santra, C. Buth, and S. R. Leone, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 6 (2007), 0703149.
- <sup>14</sup>A. Wirth, M. T. Hassan, I. Grguras, J. Gagnon, A. Moulet, T. T. Luu, S. Pabst, R. Santra, Z. A. Alahmed, A. M. Azzeer, V. S. Yakovlev, V. Pervak, F. Krausz, and E. Goulielmakis, *Science* **334**, 195 (2011).
- <sup>15</sup>M. Chini, K. Zhao, and Z. Chang, *Nat. Photonics* **8**, 178 (2014).
- <sup>16</sup>L. Gallmann, J. Herrmann, R. Locher, M. Sabbar, A. Ludwig, M. Lucchini, and U. Keller, *Molecular Physics* **111**, 2243 (2013).
- <sup>17</sup>J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Nature* **432**, 867 (2004).
- <sup>18</sup>S. Haessler, J. Caillat, W. Boutu, C. Giovanetti-Teixeira, T. Ruchon, T. Auguste, Z. Diveki, P. Breger, a. Maquet, B. Carré, R. Taïeb, and P. Salières, *Nature Physics* **6**, 200 (2010).
- <sup>19</sup>C. Vozzi, M. Negro, F. Calegari, G. Sansone, M. Nisoli, S. De Silvestri, and S. Stagira, *Nature Physics* **7**, 822 (2011).
- <sup>20</sup>P. Salières, A. Maquet, S. Haessler, J. Caillat, and R. Taïeb, *Reports Prog. Phys.* **75**, 062401 (2012).
- <sup>21</sup>T. Kanai, S. Minemoto, and H. Sakai, *Nature* **435**, 470 (2005).
- <sup>22</sup>S. Baker, J. S. Robinson, C. A. Haworth, H. Teng, R. Smith, C. C. Chirila, M. Lein, J. W. G. Tisch, and J. P. Marangos, *Science* **312**, 424 (2006).
- <sup>23</sup>N. L. Wagner, A. West, I. P. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 13279 (2006).
- <sup>24</sup>L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D. Samuels, A. Mulhisen, E. Grant, X. Yang, V. Bierbaum, and S. Leone, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 17 (2001).
- <sup>25</sup>H. J. Wörner, J. B. Bertrand, D. V. Kartashov, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Nature* **466**, 604 (2010).
- <sup>26</sup>W. Li, X. Zhou, R. Lock, S. Patchkovskii, A. Stolow, H. C. Kapteyn, and M. M. Murnane, *Science* **322**, 1207 (2008).
- <sup>27</sup>H. J. Wörner, J. B. Bertrand, B. Fabre, J. Higuier, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mével, E. Constant, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, *Science* **334**, 208 (2011).
- <sup>28</sup>O. Smirnova, Y. Mairesse, S. Patchkovskii, N. Dudovich, D. Villeneuve, P. Corkum, and M. Y. Ivanov, *Nature* **460**, 972 (2009).
- <sup>29</sup>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, and Salières, *Science* **302**, 1540 (2003).
- <sup>30</sup>Y. Mairesse and F. Quéré, *Phys. Rev. A* **71**, 011401(R) (2005).
- <sup>31</sup>J. Itatani, F. Quéré, G. Yudin, M. Ivanov, F. Krausz, and P. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 173903 (2002).
- <sup>32</sup>M. Chini, S. Gilbertson, S. D. Khan, and Z. Chang, *Opt. Express* **18**, 13006 (2010).
- <sup>33</sup>F. Calegari, D. Ayuso, a. Trabatttoni, L. Belshaw, S. De Camillis, S. Anumula, F. Frassetto, L. Poletto, a. Palacios, P. Decleva, J. B. Greenwood, F. Martin, and M. Nisoli, *Science* **346**, 336 (2014).
- <sup>34</sup>F. Frank, C. Arrell, T. Witting, W. A. Okell, J. McKenna, J. S. Robinson, C. A. Haworth, D. Austin, H. Teng, I. A. Walmsley, J. P. Marangos, and J. W. G. Tisch, *Review of Scientific Instruments* **83**, 071101 (2012).
- <sup>35</sup>F. Frassetto, a. Trabatttoni, S. Anumula, G. Sansone, F. Calegari, M. Nisoli, and L. Poletto, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 103115 (2014).
- <sup>36</sup>B. Frietsch, R. Carley, K. Döbrich, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, P. Wernet, and M. Weinelt, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 075106 (2013).
- <sup>37</sup>J. Ullrich and R. Moshhammer, *Physics Reports* **330**, 95 (2000).
- <sup>38</sup>Y. J. Picard, B. Manschwetus, M. Géléoc, M. Böttcher, E. M. S. Casagrande, N. Lin, T. Ruchon, B. Carré, J.-F. Hergott, F. Lepetit, R. Taïeb, A. Maquet, and A. Huetz, *Phys. Rev. A* **89**, 031401 (2014).
- <sup>39</sup>T. Seideman, *Physical Review Letters*, 4971 (1999).
- <sup>40</sup>F. Rosca-Pruna and M. Vrakking, *Physical Review Letters* **87**, 153902 (2001).
- <sup>41</sup>S. J. Weber, M. Oppermann, and J. P. Marangos, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 263601 (2013).
- <sup>42</sup>X. Zhou, R. Lock, N. Wagner, W. Li, H. Kapteyn, and M. Murnane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073902 (2009).
- <sup>43</sup>A. Ferré, C. Handschin, M. Dumergue, F. Burgy, A. Comby, D. Descamps, B. Fabre, G. A. Garcia, R. Géneaux, L. Merceron, E. Mével, L. Nahon, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, S. J. Weber, T. Ruchon, V. Blanchet, and Y. Mairesse, *Nat. Photonics* **9**, 93 (2015).
- <sup>44</sup>In that case the half waveplate of the alignment beam has to be rotated accordingly to the generation beam  $n^\circ$ .
- <sup>45</sup>M. Bellini, C. Lyngå, A. Tozzi, M. B. Gaarde, T. W. Hänsch, A. L’Huillier, and C.-G. Wahlström, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 297 (1998).
- <sup>46</sup>R. Zerneck, C. Altucci, M. Bellini, M. B. Gaarde, T. W. Hänsch, A. L’Huillier, C. Lyngå, and C.-G. Wahlström, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1006 (1997).
- <sup>47</sup>A. Camper, T. Ruchon, D. Gauthier, O. Gobert, P. Salières, B. Carré, and T. Auguste, *Phys. Rev. A* **89**, 043843 (2014).
- <sup>48</sup>A. Camper, (in preparation) (2015).
- <sup>49</sup>N. Lin, (in preparation) (2015).
- <sup>50</sup>C. Bourassin-Bouchet, M. M. Mang, F. Delmotte, P. Chavel, and S. de Rossi, *Opt. Express* **21**, 2506 (2013).
- <sup>51</sup>Another 2 m long flight tube has been recently constructed in order to increase the energy resolution mandatory for midIR gen-

- eration beam where harmonics are closer in energy compared to the 800 nm case.
- <sup>52</sup>T. Ruchon and A. Camper, UVX 2012 , 01014 (2013).
- <sup>53</sup>S. Schoun, R. Chirila, J. Wheeler, C. Roedig, P. Agostini, L. DiMauro, K. Schafer, and M. Gaarde, Phys. Rev. Lett. **112**, 153001 (2014).
- <sup>54</sup>S. Haessler, B. Fabre, J. Higuier, J. Caillat, T. Ruchon, P. Breger, B. Carré, E. Constant, A. Maquet, E. Mével, P. Salières, R. Taieb, and Y. Mairesse, Physical Review A **80**, 011404 (2009).
- <sup>55</sup>K. Klünder, J. M. Dahlström, M. Gisselbrecht, T. Fordell, M. Swoboda, D. Guénot, P. Johnsson, J. Caillat, J. Mauritsson, a. Maquet, R. Taieb, and a. LHuillier, Phys. Rev. Lett. **106**, 143002 (2011).
- <sup>56</sup>J. Caillat, A. Maquet, S. Haessler, B. Fabre, T. Ruchon, P. Salières, Y. Mairesse, and R. Taieb, Physical Review Letters **106**, 093002 (2011).
- <sup>57</sup>V. V. Krishnamachari, E. R. Andresen, S. r. Rud, and E. O. Potma, Opt. Express **14**, 5210 (2006).
- <sup>58</sup>F. Böttcher, B. Manschwetus, H. Rottke, N. Zhavoronkov, Z. Ansari, and W. Sandner, Appl. Phys. B **91**, 287 (2008).
- <sup>59</sup>S. Haessler, J. Caillat, and P. Salières, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **44**, 203001 (2011).
- <sup>60</sup>Z. Diveki, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, P. Salières, R. Guichard, J. Caillat, A. Maquet, and R. Taieb, New J. Phys. **14**, 023062 (2012).
- <sup>61</sup>Z. Diveki, R. Guichard, J. Caillat, A. Camper, S. Haessler, T. Auguste, T. Ruchon, B. Carré, A. Maquet, R. Taieb, and P. Salières, Chem. Phys. **414**, 121 (2013).
- <sup>62</sup>C. Vozzi, F. Calegari, E. Benedetti, J.-P. Caumes, G. Sansone, S. Stagira, M. Nisoli, R. Torres, E. Heesel, N. Kajumba, J. Marangos, C. Altucci, and R. Velotta, Physical Review Letters **95**, 153902 (2005).
- <sup>63</sup>W. Boutu, S. Haessler, H. Merdji, P. Breger, G. Waters, M. Stankiewicz, L. J. Frasinski, R. Taieb, J. Caillat, a. Maquet, P. Monchicourt, B. Carre, and P. Salieres, Nat. Phys. **4**, 545 (2008).
- <sup>64</sup>H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, Phys. Rev. Lett. **104**, 1 (2010).
- <sup>65</sup>R. Torres, T. Siegel, L. Brugnera, I. Procino, J. G. Underwood, C. Altucci, R. Velotta, E. Springate, C. Froud, I. C. E. Turcu, S. Patchkovskii, M. Y. Ivanov, O. Smirnova, and J. P. Marangos, Physical Review A **81**, 051802(R) (2010).
- <sup>66</sup>A.-T. Le, R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita, and C. Lin, Physical Review A **80**, 013401 (2009).
- <sup>67</sup>A.-T. Le, R. R. Lucchese, and C. D. Lin, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **42**, 211001 (2009).
- <sup>68</sup>A.-T. Le, R. Lucchese, and C. Lin, Phys. Rev. A **82**, 1 (2010).
- <sup>69</sup>R. Lock, S. Ramakrishna, X. Zhou, H. Kapteyn, M. Murnane, and T. Seideman, Physical Review Letters **108**, 133901 (2012).
- <sup>70</sup>O. Guyétand, M. Gisselbrecht, A. Huetz, P. Agostini, B. Carré, P. Breger, O. Gobert, D. Garzella, J.-F. Hergott, O. Tcherbakoff, H. Merdji, M. Bougeard, H. Rottke, M. Böttcher, Z. Ansari, P. Antoine, and L. F. DiMauro, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **41**, 065601 (2008).
- <sup>71</sup>[Http://attolab.fr/en/index.php](http://attolab.fr/en/index.php).